

TD - Th3 - Changement de phase d'un corps pur

1 Titre massique en vapeur

On considère de l'eau pure contenue dans un récipient de volume $V = 10$ L, à la température de 70° C. Déterminer le titre en vapeur x_v quand la phase liquide occupe la moitié du volume total.

Données :

volume massique de l'eau liquide saturant à 70° C : $v_\ell = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$;

volume massique de l'eau vapeur saturante à 70° C : $v_v = 5,04 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

2 Stockage du GPL

Le GPL ou gaz de pétrole liquéfié est constitué de butane et/ou de propane. Cela permet de stocker de grandes quantités d'hydrocarbures dans un volume raisonnable. On suppose que l'équation d'état du liquide dans le domaine de température et de pression correspondant au domaine d'étude est de la forme :

$$V = V_0(1 + \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0))$$

où α est de coefficient de dilatation isobare et χ_T le coefficient de compressibilité isotherme.

Données : Pour le GPL nous prendrons

- Coefficient de dilatation isobare : $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
- Coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = 7,0 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$
- Point triple du butane C_4H_{10} : $P_T = 7 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$ et $T_T = -139^\circ\text{C}$.
- Point critique du butane C_4H_{10} : $P_C = 38 \text{ bar}$ et $T_C = 152^\circ\text{C}$.

- 1) Justifier le fait que la liquéfaction du butane est possible à température ambiante.
- 2) Un réservoir rigide de 200 L est rempli intégralement de butane liquide. Estimer la variation de pression lorsque la température varie de 10°C .
- 3) Commenter puis proposer une solution pour remédier à ce problème.

3 Calcul de la température critique à partir de l'équation d'état de van der Waals

On rappelle l'équation d'état vérifiée par une mole d'un gaz de van der Waals. Cette relation reste valable à la limite de l'état liquide.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{avec} \quad R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Cette équation a joué un rôle fondamental dans la quête des basses températures et de la liquéfaction des gaz.

On donne les valeurs des coefficients a et b pour différents gaz :

	a (Pa.m ⁶ .mol ⁻²)	b (10 ⁻⁶ .m ³ .mol ⁻¹)
He	0,00346	23,7
H ₂	0,0248	26,6
H ₂ O	0,544	30,5
CO ₂	0,401	42,7
O ₂	0,138	32,6
N ₂	0,136	38,5

1) Rappeler l'allure des isothermes d'Andrews pour l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur dans le plan (P, V) . Quelle est la particularité de l'isotherme critique ($T = T_C$) au point critique ($V = V_C, P = P_C$)? En déduire les deux relations mathématiques vérifiées par les dérivées partielles suivantes au point critique :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T(T_C, V_C) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T(T_C, V_C)$$

2) On peut déduire des relations précédentes les valeurs du volume et de la température critique :

$$V_C = 3b \quad \text{et} \quad T_C = \frac{8a}{27Rb}$$

3) Calculer les températures critiques des différents gaz dont les valeurs des coefficients a et b sont fournies dans le tableau ci-dessus.

4) On souhaite liquéfier un gaz par compression isotherme. Tracer la transformation correspondante dans le diagramme (P, T) . Quelle condition doit vérifier la température pour que la liquéfaction soit possible? Quels sont les gaz du tableau que l'on peut liquéfier à température ambiante?

5) Compte-tenu des valeurs des températures critiques calculées précédemment, classer les gaz à liquéfier par ordre de difficulté croissante.