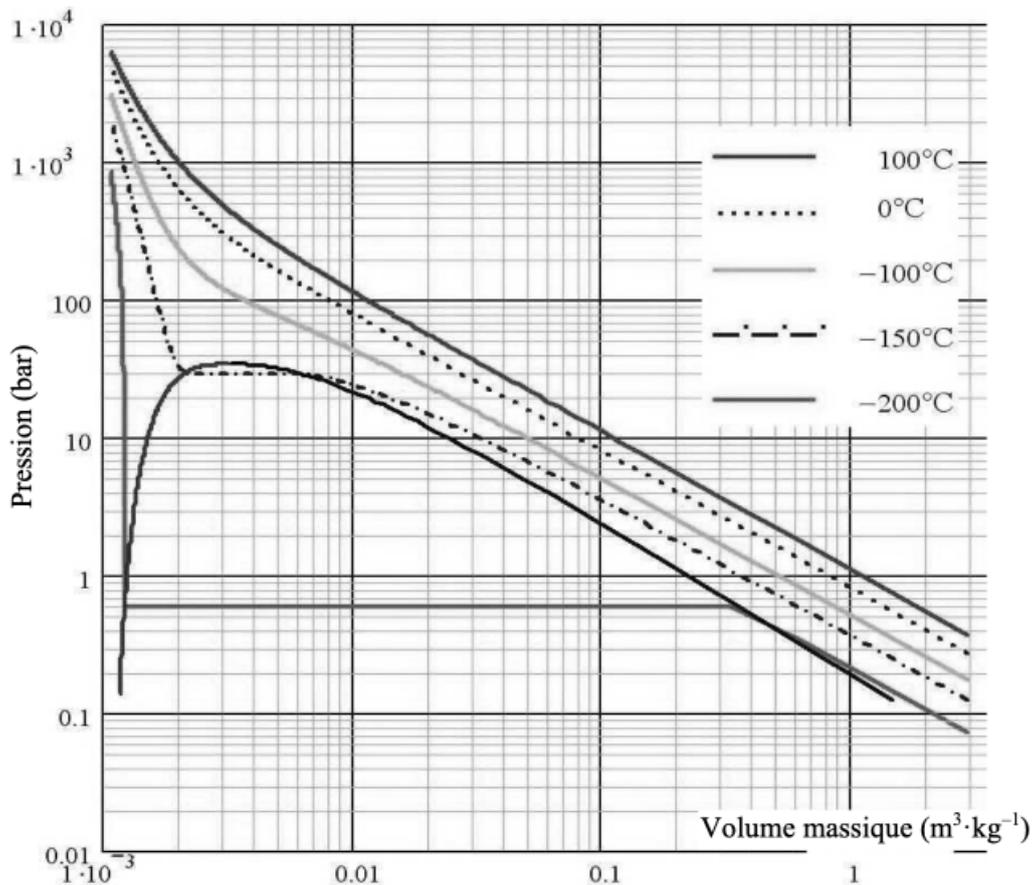


TD T4 – Transition de phase

Pour tous les exercices, on pourra se reporter au formulaire du TD T3 pour les expressions de l'entropie d'un GP et d'une PCII.

★★★ Exercice 1 – Diazote liquide ou gazeux

On donne ci-dessous le diagramme de Clapeyron (P, v) liquide/vapeur pour le diazote N_2 : il comporte la courbe de saturation et cinq isothermes. Les échelles sur les deux axes sont logarithmiques.



1. Évaluer d'après ce diagramme la pression et la température du point critique du diazote.
2. Sous quelle phase se trouve le diazote en équilibre à la pression 1 bar et à la température $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$? Évaluer alors graphiquement son volume massique, et comparer à celui donné par l'équation d'état du gaz parfait. Que peut-on en conclure? On donne $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la masse molaire $M_{N_2} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On stocke couramment, pour des applications médicales par exemple, du diazote liquide dans un type de récipient appelé vase Dewar. Ses parois sont suffisamment calorifugées pour que le diazote puisse s'y maintenir longtemps à une température très inférieure à la température ambiante. En revanche, un petit orifice maintient l'intérieur du récipient à la même pression que l'extérieur, soit généralement $P = 1 \text{ bar}$.

3. Évaluer la température du diazote à l'intérieur du récipient, où il se trouve à l'état diphasé.

4. Une masse $m = 750 \text{ g}$ de diazote est stockée dans ce récipient, de volume $V = 6,0 \text{ L}$. Déterminer les proportions en masse des deux phases liquide et gazeuse.
5. La notice commerciale de ce vase Dewar indique une diminution du stock de diazote liquide de « $0,12 \text{ L}$ par jour » dans des conditions ordinaires. Quel phénomène se produit exactement ? De combien diminue ainsi la masse du récipient chaque jour de stockage ?

★★★ Exercice 2 – Remplissage d'une bouteille de gaz

Pour des raisons de sécurité, les bouteilles de butane sont remplies à 85 % de liquide en volume. On donne ci-dessous quelques valeurs de la masse volumique du butane, dont le point critique est situé à 152 °C .

	Point critique	Liquide à 15 °C	Vapeur à 15 °C
Masse volumique	$\rho_c = 228 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\rho_\ell = 585 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\rho_v = 2,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

1. Calculer les volumes massiques v_c , v_ℓ , v_v pour les trois états du tableau.
2. Sachant que la fraction volumique de vapeur à 15 °C est de $\varphi_v = 0,15$, exprimer puis calculer le titre massique en vapeur w_v à cette température.
3. Exprimer, puis calculer le volume massique v en fonction de v_ℓ , v_v et w_v .
4. Comment varie le titre en vapeur dans la bouteille, quand la température augmente ? Justifier qu'avec un titre en vapeur plus faible, un échauffement accidentel de la bouteille pose rapidement un problème de sécurité.

★★★ Exercice 3 – Formation de la neige artificielle

La neige artificielle est obtenue en pulvérisant de fines gouttes d'eau liquide à $T_1 = 10 \text{ °C}$ dans l'air ambiant à $T_a = -15 \text{ °C}$. Dans un premier temps la goutte d'eau supposée sphérique de rayon $R = 0,2 \text{ mm}$ se refroidit en restant liquide. Elle reçoit de l'air extérieur un transfert thermique $h(T_a - T(t))$ par unité de temps et de surface, où $T(t)$ est la température de la goutte et $h = 65 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ est le coefficient de convection thermique. On rappelle que la masse volumique de l'eau est $\rho = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, sa capacité thermique massique $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et son enthalpie massique de fusion $\Delta_{\text{fus}}h = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 0 °C .

1. Établir l'équation différentielle vérifiée par $T(t)$.
2. En déduire le temps t auquel la température de la goutte est égale à $T_2 = -5 \text{ °C}$. Faire l'application numérique.
3. Lorsque la goutte atteint la température T_2 , la surfusion cesse : la goutte est partiellement solidifiée et la température devient égale à 0 °C . Déterminer la fraction massique w de liquide restant à solidifier en supposant la transformation rapide donc adiabatique. On néglige les variations de volume.
4. Au bout de combien de temps la goutte est-elle complètement solidifiée ?

★★★ Exercice 4 – Surfusion de l'eau

Une masse $m = 20,0\text{ g}$ d'eau très pure a été refroidie très lentement à la température $T_1 = 261\text{ K}$ ($\theta_1 = -12^\circ\text{C}$). Cet état dans lequel l'eau est encore à l'état liquide malgré une température inférieure à $T_0 = 273\text{ K}$ est qualifié de métastable : une faible perturbation (choc, poussière, etc.) peut suffire à provoquer une solidification rapide du liquide.

On suppose que toutes les transformations ont lieu à la pression atmosphérique P . La transformation est suffisamment rapide pour qu'on puisse la considérer adiabatique.

1. Dans l'état final le système peut-il être intégralement constitué de glace ? Justifier.
2. Déterminer la masse de glace m_s obtenue ainsi que la température finale T_2 .
3. Exprimer, puis calculer l'entropie créée au cours de la transformation (cf. TD T3).

Données : enthalpie massique de fusion de la glace à 0°C $\Delta_{\text{fus}}h = 3,35 \times 10^2\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; capacité thermique de la glace $c_s = 2,06\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$; masse molaire de l'eau $M = 18\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

<https://youtu.be/ph8xusY3GTM>

★★★ Exercice 5 – Vaporisation d'une masse d'eau

Un cylindre fermé par un piston mobile contient 1 g d'eau liquide à 100°C sous $1,0\text{ bar}$. L'ensemble est en contact avec un thermostat à 100°C . On tire le piston lentement jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide soit vaporisée.

1. Représenter l'évolution sur un diagramme de Clapeyron.
2. Calculer le volume final V_1 du cylindre en considérant la vapeur sèche comme un GP.
3. Exprimer puis calculer le transfert thermique Q .
4. Exprimer puis calculer la variation d'entropie ΔS de l'eau, l'entropie échangée $S_{\text{éch}}$ et l'entropie créée S_c .

Données : masse molaire de l'eau $M = 18\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 100°C $\Delta_{\text{vap}}h = 2,25 \times 10^3\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

★★★ Exercice 6 – Évaporation et réversibilité

Après le retour d'un astronaute d'une sortie dans l'espace, le sas d'une station spatiale se referme et reste vide. Par mégarde, l'astronaute brise un récipient contenant 1 L d'eau à 19°C . On cherche vers quel état évolue le système.

Le sas est de volume $V = 9\text{ m}^3$ et ses murs gardent une température constante égale à $T = 19^\circ\text{C}$. À cette température, la pression de vapeur saturante de l'eau vaut $P_{\text{sat}} = 2,2\text{ kPa}$. On considère la vapeur d'eau comme un gaz parfait de masse molaire $M = 18\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de capacité thermique à pression constante $c_p = 2,0\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1. Vérifier que l'état d'équilibre est une coexistence de liquide et de vapeur. Dans l'état final, calculer la masse d'eau sous forme liquide m_1 et sous forme de vapeur m_2 .
2. On trouve dans une table la valeur de l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau à $T^* = 100^\circ\text{C}$: $\Delta_{\text{vap}}h(T^*) = 2260\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. En remarquant que le volume massique de la vapeur d'eau est très supérieur à celui de l'eau liquide, calculer l'énergie interne massique de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}u(T^*)$ de l'eau à cette température.
3. Pour cette transformation, que vaut la variation d'énergie interne ΔU_1 de la masse m_1 d'eau encore liquide à la fin ?

- Rappeler la valeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide c . Pour cette transformation, que vaut la variation d'énergie interne ΔU_2 de la masse m_2 d'eau vaporisée ?
- En appliquant le premier principe, déterminer le transfert thermique Q avec les parois du sas. Dans quel sens est réalisé cet échange d'énergie ?
- Exprimer, puis calculer l'entropie échangée $S_{\text{éch}}$ au cours de cette transformation.
- De ΔU_2 , déduire $\Delta_{\text{vap}}u(T)$, puis $\Delta_{\text{vap}}h(T)$. Que vaut la variation d'entropie ΔS ?
- Évaluer numériquement l'entropie créée. Commenter
- Proposer un protocole permettant de vaporiser l'eau de manière réversible. Justifier.

✓ **Éléments de correction**

Ex. 1 1. $P_c \approx 35 \text{ bar}$, $T_c \approx -145^\circ\text{C}$; 2. $v \approx 0,85 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \approx \frac{RT}{PM_{N_2}}$; 3. $T \approx -195^\circ\text{C}$; 4. $w_v = 1 - w_\ell = \frac{v-v_\ell}{v_v-v_\ell} = 0,033$; 5. 100 g par jour.

Ex. 2 1. $v = 1/\rho$, $v_c = 4,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $v_\ell = 1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $v_c = 0,40 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; 2. $w_v = \frac{\varphi_v v_v}{v_v + \varphi_v(v_\ell - v_v)} = 7,5 \times 10^{-4}$; 3. $v = w_v(v_v - v_\ell) + v_\ell = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Ex. 3 1. $\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = \frac{T_a}{\tau}$, $\tau = \frac{\rho c R}{3h}$; 2. $t = \tau \ln\left(\frac{T_1 - T_a}{T_2 - T_a}\right) = 3,9 \text{ s}$; 3.

$w = 1 - \frac{c(T_{\text{fus}} - T_2)}{\Delta_{\text{fus}}h} = 0,94$; 4. $\Delta t = \frac{\rho R w \Delta_{\text{fus}}h}{3h(T_{\text{fus}} - T_a)} = 21,5 \text{ s}$.

Ex. 4 1. Si le système à l'équilibre est uniquement composé de glace : $T_f = T_{\text{fus}} + \frac{\Delta_{\text{fus}}h - c_\ell(T_{\text{fus}} - T_1)}{c_s} = 411 \text{ K} > T_{\text{fus}}$, impossible. 2. $m_s = \frac{m c_\ell (T_{\text{fus}} - T_1)}{\Delta_{\text{fus}}h} = 3 \text{ g}$, $t_2 = T_{\text{fus}}$; 3. $S_c = m \ln\left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_1}\right) - m_s \frac{\Delta_{\text{fus}}h}{T_{\text{fus}}} = 77 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1}$.

Ex. 5 2. $V_1 = \frac{mRT}{PM} = 1,7 \text{ L}$; 3. $Q = m \Delta_{\text{vap}}h = 2,25 \text{ kJ}$ 4. $\Delta S = m \frac{\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}} = 6,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $S_{\text{éch}} = m \frac{\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}}$; $S_c = 0$.

Ex. 6 1. $m_2 = m_{\text{max}} = 0,15 \text{ kg}$, $m_1 = 1 \text{ kg} - m_2 = 0,85 \text{ kg}$; 2. $\Delta_{\text{vap}}u(T^*) \approx \Delta_{\text{vap}}h(T^*) - \frac{RT^*}{M} = 2,1 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; 3. $\Delta U_1 = 0$; 4. $\Delta U_2 = m_2 (c(T^* - T) + \Delta_{\text{vap}}u(T^*)) + (c_p - \frac{R}{M})(T - T^*) = 338 \text{ kJ}$; 5. $Q = \Delta U_2 > 0$; 6. $S_{\text{éch}} = \frac{\Delta U_2}{T} = 1,16 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$; 7. $\Delta_{\text{vap}}u(T) = \frac{\Delta U_2}{m_2}$; $\Delta_{\text{vap}}h(T) \approx \Delta_{\text{vap}}u(T) + \frac{RT}{M} = 2,4 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_2 \frac{\Delta_{\text{vap}}h(T)}{T} = 1,22 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$; 8. $S_c = \Delta S - S_{\text{éch}} = 68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$; 9. Cf. Ex. ??.

Exercice 7 – Autour du benzène – Oral

Le benzène voit sa température de fusion varier avec la pression selon $\frac{dT}{dP} = 0,032 \text{ K} \cdot \text{bar}^{-1}$.

- À quelle courbe correspond cette donnée ? Proposer l'allure du diagramme de phase du benzène.
- Calculer la variation d'énergie interne massique du benzène lors de la fusion à $T_1 = 5,4^\circ\text{C}$ sous $P_1 = 1,0 \text{ bar}$.
- On comprime le benzène initialement liquide à 8°C sous P_1 de façon isotherme. À quelle pression P_2 se solidifie-t-il ?

Données : masses volumiques à T_1 $\rho_\ell = 0,880 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $\rho_s = 1,031 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; enthalpie massique de fusion $\Delta_{\text{fus}}h(T_1) = 147 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Exercice 8 – Apéritif – Résolution de problème

Par une chaude journée d'été, vous avez oublié de mettre au frigo le jus de fruits de l'apéritif. Combien de glaçons devez-vous y ajouter pour qu'il soit aussi rafraîchissant ?

Donnée : enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta_{\text{fus}}h = 3,3 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.