

### Exercice 1

#### 1. Les volumes massiques.

- Les masses volumiques pour le liquide sont données.

Ainsi  $v_L = m/\rho_L = 1/\rho_L$ .

On relève dans le tableau à  $T = 20^\circ\text{C} = 293\text{K}$  :  $\rho_L = 0,60884 \text{ g.cm}^{-3} = 608,84 \text{ kg.m}^{-3}$

D'où  $v_L = 1,6425 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1} = 1,6425 \text{ l.kg}^{-1}$

- A l'état gazeux, l'ammoniac est assimilable à un gaz parfait.

Equation d'état  $PV = nRT = \frac{m}{M}RT$

Ainsi  $v_G = \frac{RT}{MP}$ .

Pour  $T = 20^\circ\text{C} = 293\text{K}$ , on relève la pression de vapeur saturante  $P_s = 864748,68 \text{ Pa}$  ( $T = 293,58\text{K}$ ), on en déduit alors

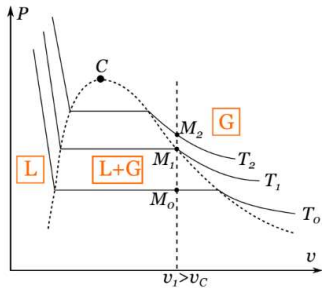
$v_G = 0,1660 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$

#### 2. Dernière ligne du tableau

Au-delà du point critique, on ne peut plus parler de « phase liquide » et « phase gaz », le corps pur est dans l'état de fluide supercritique. Ainsi la masse volumique du liquide n'a donc plus vraiment de sens, ainsi que pression de vapeur saturante puisque cela suppose une coexistence entre liquide et gaz. C'est pourquoi le tableau s'arrête au point critique

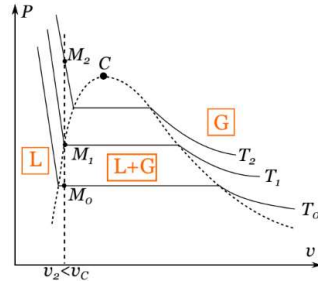
#### 3. Condition de stockage

Question de cours



Dans ce cas, le titre en vapeur est important. Lorsque la température augmente, le titre en vapeur augmente progressivement jusqu'en  $M_1$ , où le fluide se retrouve intégralement sous forme vapeur. Si la température augmente encore, on voit que l'augmentation de pression résultante reste modérée, car le système est gazeux.

Conclusion : Pour éviter le risque d'explosion, le volume massique du fluide stocké à  $T < T_C$  doit être supérieur au volume massique critique (c'est-à-dire qu'il faut que le point de stockage se trouve à droite du point critique).



Dans ce cas, le titre en vapeur est faible. Lorsque la température augmente, le titre en vapeur diminue progressivement jusqu'en  $M_1$ , où le fluide se retrouve intégralement sous forme liquide. Si la température augmente encore, on voit que l'augmentation de pression résultante est très importante, ce qui risque de faire exploser le récipient. Ce résultat est lié à la forte pente des isothermes du côté du liquide.

#### 4. Masse maximale

Comme indiqué dans la question précédant, le volume massique de l'ammoniac doit être supérieur au volume critique :  $v > v_c$ .

Ainsi  $\frac{v}{m} > v_c$  soit  $m < m_{\max} = \frac{v}{v_c} = V\rho_c$

On relève dans le tableau  $\rho_c = 0,23685 \text{ g.cm}^{-3} = 236,85 \text{ kg.m}^{-3}$

D'où  $m_{\max} = V.\rho_c = 9,5 \cdot 10^3 \text{ kg}$

#### 5. Ammoniac sous forme gazeuse

L'ammoniac se trouve entièrement sous forme gazeuse si le volume massique est supérieur au volume massique de la phase gazeuse :  $v = \frac{V}{m} > v_G$

Le volume massique de la phase gazeuse a été calculé à la question 1.

On a donc l'ammoniac sous forme gazeuse si  $m < \frac{V}{v_G} = 2,4 \cdot 10^2 \text{ kg}$

#### 6. Composition

Il faut déterminer le volume massique dans la citerne  $v = \frac{V}{m} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$ .

Avec les résultats de la première question on a  $v_L < v < v_G$ .

Il y a un **équilibre liquide vapeur** dans la citerne.

On utilise alors le théorème des moments pour déterminer la fraction massique de la phase gazeuse :

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} = 0,11$$

En termes de masse on a alors  $m_G = x_G m = 2,20 \cdot 10^2 \text{ kg}$  et  $m_L = (1 - x_G)m = 1,78 \cdot 10^3 \text{ kg}$

## Exercice 2

**Système** : L'air

**Equation d'état** :  $PV = nRT$

**Transformation** : cyclique, quasi-statique

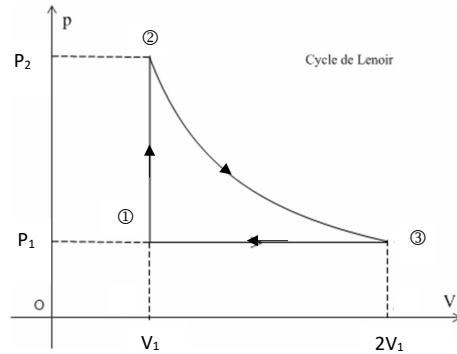
### 1.a. Equation d'une isotherme

Lors d'une isotherme quasi-statique l'équilibre interne est réalisé et on peut utiliser l'équation d'état.

D'où  $P = \frac{nRT}{V} = \frac{K}{V}$

Pour un gaz parfait, une isotherme dans le diagramme de Watt est une hyperbole.

### 1.b. Représentation du cycle



## 2. Température de la transformation isotherme

Equation d'état et conservation de la matière :  $nR = \frac{P_1 V_1}{T_1}$

Isotherme 2 → 3 :  $nRT_2 = nRT_3 = P_2 V_2 = P_3 V_3$

Données du cycle :  $V_1 = V_2$ ,  $V_3 = 2V_1$  et  $P_3 = P_1$

Ainsi  $T_2 = T_3 = \frac{P_3 V_3}{P_1 V_1} T_1 \Leftrightarrow T_2 = T_3 = 2T_1 = 200^\circ\text{C}$

### La pression maximale

Equation d'état :  $P_2 V_2 = nRT_2$

D'où  $P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2 T_1} T_2 \Leftrightarrow P_2 = 2P_1 = 4.10^5 \text{ Pa}$

## 3. Le travail total

1 → 2 : explosion isochore :  $W_1 = 0\text{J}$

2 → 3 : détente isotherme

Le travail  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

Transformation quasi-statique donc mécaniquement réversible :  $\delta W = -PdV$

Equation d'état :  $\delta W = -nRT_2 \frac{dV}{V} = -2V_1 P_1 \frac{dV}{V}$

Isotherme :  $W_2 = -2P_1 V_1 \ln \frac{V_3}{V_2} = -2P_1 V_1 \ln 2$

3 → 1 : compression isobare

Le travail  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

Transformation quasi-statique donc mécaniquement réversible :  $\delta W = -PdV$

Isobare :  $W_3 = -P_3(V_1 - V_3) = P_1 V_1$

Ainsi le travail reçu par le gaz :  $W = W_1 + W_2 + W_3 = P_1 V_1 (1 - 2 \ln 2)$

Le travail fourni par le moteur est donc le travail perdu par le gaz :

$W_{\text{mot}} = P_1 V_1 (2 \ln 2 - 1) = 1,08 \text{ kJ}$

## 4. Energie interne

L'énergie interne est une fonction d'état donc pour le cycle complet  $\Delta U = U_1 - U_1$

Ainsi  $\Delta U = 0\text{J}$

### Le transfert thermique

Premier principe pour le cycle :  $\Delta U = W + Q$

Ainsi  $Q = -W = W_{\text{mot}} = P_1 V_1 (2 \ln 2 - 1) = 1,08 \text{ kJ}$

### Exercice 3

**Système** : l'acétate de sodium

#### 1. Etat du système

L'état de surfusion ne peut pas être qualifié comme stable car normalement à  $T_0$ , l'acétate de sodium pur est stable à l'état solide. Comme l'état liquide à  $T_0$  est observé, il n'est pas non plus instable. On peut donc le qualifier de **métastable** : il est stable alors qu'il ne devrait pas l'être.

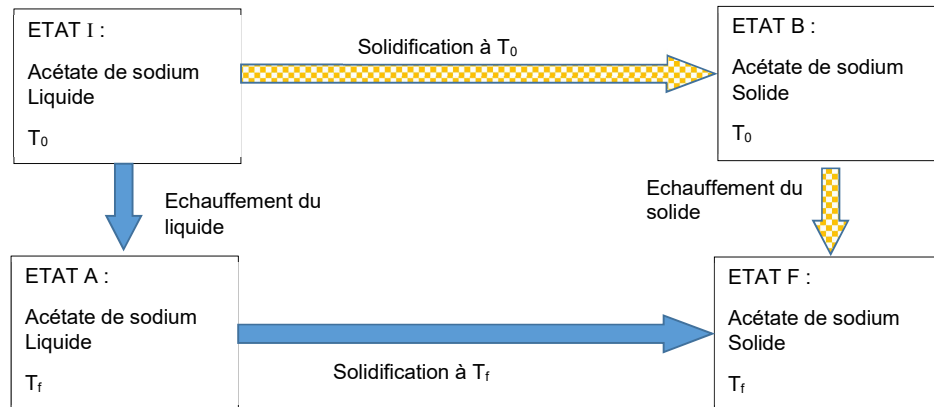
#### 2. Observations

Lorsque sportif tord la plaquette métallique, il crée une perturbation et la solution se solidifie instantanément.

*C'est ce qu'il se passe avec les pluies verglaçantes : la pluie de température inférieure à  $0^\circ\text{C}$  tombe à l'état liquide, lors de sa rencontre avec le sol (c'est la perturbation), l'eau se solidifie instantanément. Vous pouvez aussi observer ce phénomène lorsqu'en hiver vous mettez en route vos essuie-glaces et que vous observez une solidification de la couche d'eau présente sur le pare-brise, c'est que l'eau était liquide à une température inférieure à  $0^\circ\text{C}$ .*

#### 3. Enthalpie massique de fusion à $T_0$

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, on envisage alors les deux chemins suivants entre les mêmes états extrêmes :



Chemin 1 (→) :

Etat I → Etat A

Echauffement d'une phase condensée :  $\Delta H_{A1} = c_L(T_f - T_0)$

Etat A → Etat F

Solidification à  $T_f$  :  $\Delta H_{A2} = -L_f(T_f)$

Chemin 2 (→) :

Etat I → Etat B

Solidification à  $T_f$  :  $\Delta H_{B1} = -L_f(T_0)$

Etat B → Etat F

Echauffement d'une phase condensée :  $\Delta H_{B2} = c_S(T_f - T_0)$

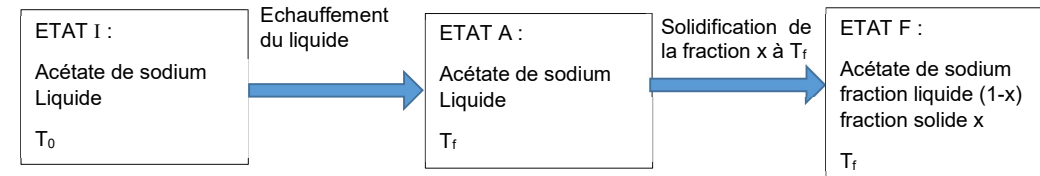
$$\Delta H_A = \Delta H_B \Leftrightarrow L_f(T_0) = (c_S - c_L)(T_f - T_0) + L_f(T_f) = 260 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

#### 4. Etat final

Transformation adiabatique :  $Q = 0\text{J}$

Transformation monobare :  $Q = \Delta H = 0\text{J}$

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, on décompose la transformation de la façon suivante :



Etat I → Etat A

Echauffement d'une phase condensée :  $\Delta H_1 = mc_L(T_f - T_0)$

Etat A → Etat F

Solidification de la fraction à  $T_f$  :  $\Delta H_2 = -mxL_f(T_f)$

$$\text{D'où } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Leftrightarrow x = \frac{c_L(T_f - T_0)}{L_f(T_f)} = 0,80$$

#### 5. Température de solidification totale

On reprend le calcul précédant mais avec  $T_0 = T_e$  et  $x = 1$ .

On obtient alors de même

$$mc_L(T_f - T_e) - mL_f(T_f) = 0 \Leftrightarrow T_e = T_f - \frac{L_f(T_f)}{c_L} = -27^\circ\text{C}$$