

TRAVAUX DIRIGÉS ECT4

Changements de phase

Niveau 1

*Exercice 1. Changements d'état de l'eau

Sous la pression atmosphérique $P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, les données pour l'eau, considérée comme un corps pur, sont les suivantes.

Équilibre liquide – solide : $T_{fus} = 273,15 \text{ K}$ et $\Delta h_{fus} = l_{fus} = 333,6 \text{ kJ.kg}^{-1}$

Équilibre liquide – vapeur : $T_{vap} = 373,15 \text{ K}$ et $\Delta h_{vap} = l_{vap} = 2,257 \text{ MJ.kg}^{-1}$

Masse molaire : $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

Les capacités thermiques massiques sont supposées indépendantes de la température.

Glace assimilée à une phase condensée indilatable et incompressible : $c_g = 2,06 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Eau liquide assimilée à une phase condensée indilatable et incompressible : $c_e = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Vapeur d'eau assimilée à un gaz parfait tel que : $C_{Vm} = \frac{7}{2}R$ et $C_{Pm} = \frac{9}{2}R$ avec

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

1. Exprimer puis calculer l'énergie thermique nécessaire pour faire fondre, à 0°C et sous la pression P_0 , une mole d'eau initialement sous forme de glace.
2. Exprimer puis calculer l'énergie thermique nécessaire pour faire fondre, sous la pression P_0 , une mole d'eau initialement sous forme de glace à la température $\theta_i = -20^\circ\text{C}$.
3. Une mole d'eau initialement liquide à la température $\theta_i = 20^\circ\text{C}$ est portée sous la pression P_0 , jusqu'au point d'ébullition. Exprimer puis calculer sa variation d'enthalpie. Même question si on la porte jusqu'au point de rosée.

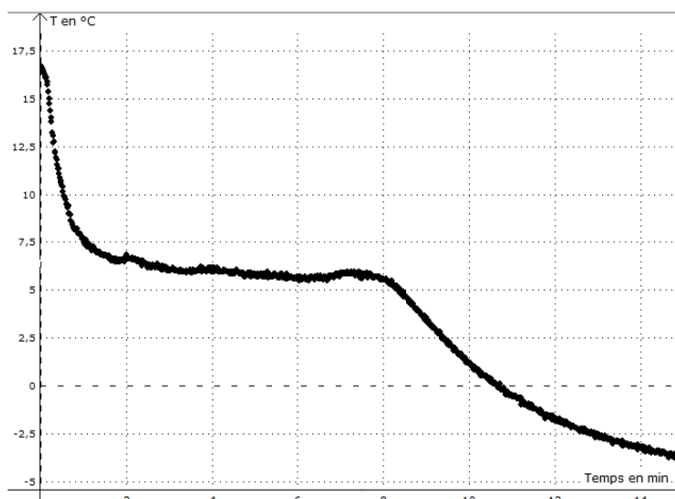
Exercice 2. Solidification du cyclohexane

Le cyclohexane C_6H_{12} est utilisé principalement comme matière première dans l'industrie chimique : fabrication des colles, peintures et encres d'imprimerie. À température ambiante, c'est un liquide inflammable et toxique.

Un tube à essais contenant du cyclohexane liquide est plongé dans un mélange réfrigérant contenant de l'eau liquide et des glaçons. L'évolution de la température T du cyclohexane au cours du temps est représentée sur la figure ci-dessous.

1. Commenter l'allure de l'évolution de la température du cyclohexane.

- Placer sur la courbe les différents états physiques du cyclohexane et préciser la valeur de sa température de fusion.
- Proposer une valeur pour la température du mélange réfrigérant.



Exercice 3. Fonte de glace dans l'eau

Dans un récipient parfaitement calorifugé, on met un morceau de glace à la température de 0°C dans un kilogramme d'eau initialement à la température de 20°C . On donne la capacité thermique massique de l'eau liquide $c = 4,2 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et l'enthalpie massique de fusion de la glace $\Delta h_{fus} = 336 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}$.

- Déterminer la masse minimale de glace nécessaire pour que l'eau soit à la température de 0°C dans l'état final.
- Calculer dans ce cas ΔS_e la variation d'entropie de l'eau initialement à l'état liquide.
- Même question pour ΔS_{ge} pour l'eau initialement sous forme de glace.
- En déduire le bilan d'entropie de l'évolution. Conclure.

Niveau 2

*Exercice 4. Comment bien faire sécher son linge ?

On introduit une masse $m = 100 \text{ g}$ d'eau liquide dans une enceinte indéformable de volume $V = 2,00 \text{ m}^3$ maintenue à la température constante $T_0 = 303 \text{ K}$. La pression de l'air est égale à $P_{\text{air}} = 1,00 \text{ bar}$.

La formule de Rankine donne l'expression de la pression de vapeur saturante de l'eau à la température absolue T (avec une bonne précision pour des températures d'ébullition comprises entre 0°C et 100°C) :

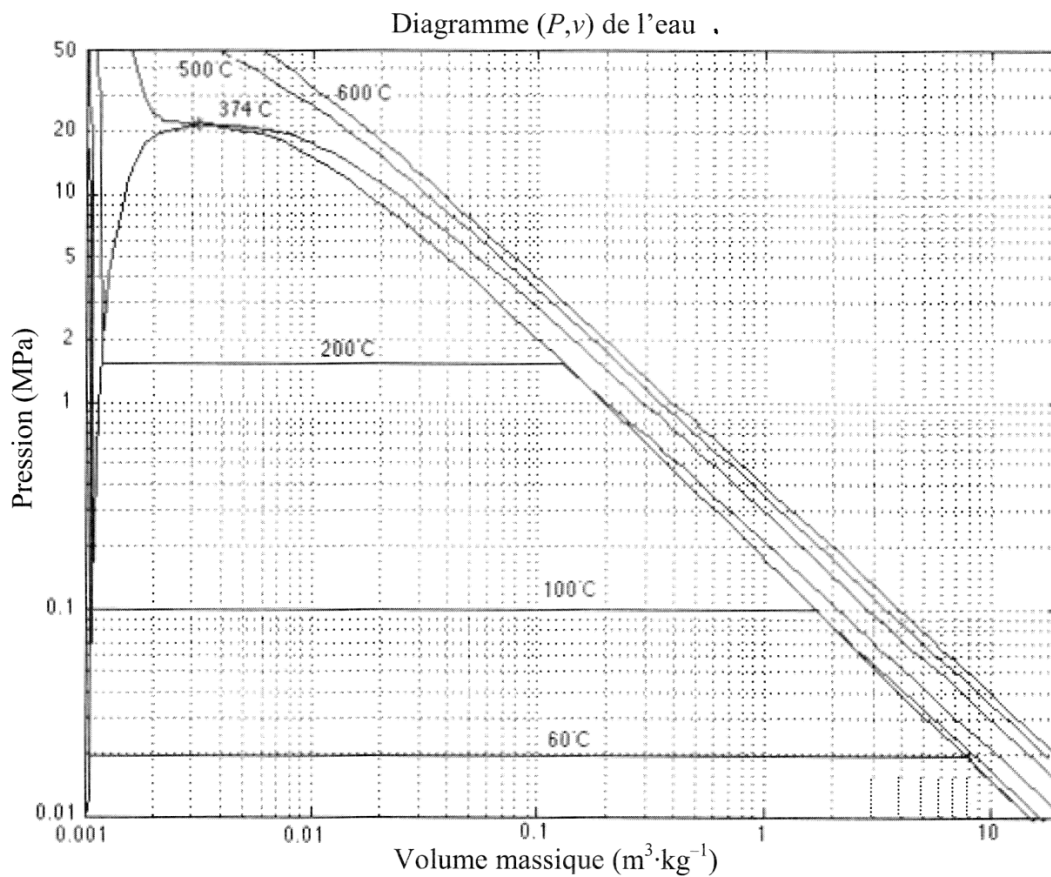
$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}(T)}{P_0}\right) = A - \frac{B}{T} \text{ avec } A = 13,7, B = 5,12 \cdot 10^3 \text{ K et } P_0 = 1,00 \text{ bar}$$

La vapeur d'eau et l'air sont assimilés à des gaz parfaits, et leur mélange est supposé idéal. On donne $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits,

$M = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire de l'eau et $\rho = 1,00 \text{ kg.L}^{-1}$ la masse volumique de l'eau liquide.

1. Que se passe-t-il dans l'enceinte après introduction de l'eau liquide ? Montrer qu'il reste de l'eau liquide dans l'enceinte à l'état final.
2. Calculer à l'équilibre : la pression partielle P_{air} de l'air, la pression partielle P_{eau} de l'eau vaporisée et la pression totale P .
3. Déterminer la composition exacte du système à l'équilibre. Montrer qu'on peut se contenter d'un calcul approché en utilisant des hypothèses simplificatrices dont on commentera la légitimité.
4. Ces 100 g d'eau sont en fait initialement « emprisonnés » dans les fibres du linge mis à sécher dans un placard. Comment optimiser le séchage du linge ?

Exercice 5. Stockage dans un ballon d'eau chaude



On souhaite stocker une masse m d'eau dans un ballon d'eau chaude modélisé par une cuve fermée, indéformable et de volume $V_0 = 200 \text{ L}$. Pour simplifier, on suppose qu'il est initialement vide. Suite à un échauffement accidentel, l'eau maintenue à $T_1 = 333 \text{ K}$ (soit $\theta_1 = 60^\circ \text{C}$) passe à la température $T_2 = 773 \text{ K}$ (soit $\theta_2 = 500^\circ \text{C}$). La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait de constante $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. L'équation d'état de l'eau liquide dans le domaine étudié autour de $(P_0 = 1,00 \text{ bar}, T_0 = 293 \text{ K})$ est donnée par :

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0) \text{ avec } \alpha = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ et } \chi_T = 5,0 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

On note $M = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire de l'eau.

1. Lorsque le ballon est rempli, il contient $m = m_1 = 100 \text{ kg}$ d'eau.
 - a. En utilisant le diagramme de Clapeyron (P, v) fourni (en échelles logarithmiques), déterminer la composition du mélange liquide-gaz dans le ballon à T_1 .
 - b. Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel ? Déterminer la pression P_1 correspondante. Commenter.
2. Le ballon est maintenant presque vide et contient seulement $m = m_2 = 400 \text{ g}$. Reprendre les questions précédentes et déterminer la pression P_2 à l'issue de l'échauffement. Conclusion ?

Exercice 6. Eau diphasée

Dans une enceinte adiabatique assurant une transformation monobare et isobare à la pression P_0 , on introduit un vase calorimétrique en verre (phase condensée incompressible et indilatable) de capacité thermique $C_c = 100 \text{ J.K}^{-1}$ contenant une masse d'eau liquide $m_1 = 100 \text{ g}$, tous deux à la température initiale $T_1 = 300 \text{ K}$. On met également un bloc de glace de masse $m_2 = 50,0 \text{ g}$ à la température initiale $T_2 = 265 \text{ K}$.

Décrire le système (état physique ou composition et température) dans l'état final.

Données : cf. exercice 1

*Exercice 7. Vaporisation d'eau dans le vide

Une enceinte de volume $V = 1,00 \text{ L}$, initialement vide, est maintenue à la température constante $T_0 = 373 \text{ K}$ (100°C). On y introduit une masse $m = 1,00 \text{ g}$ d'eau liquide à la température T_0 . La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

Données : $P_{\text{sat}} = 1,01 \text{ bar}$: pression de vapeur saturante de l'eau à T_0

$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: constante des gaz parfaits

$\Delta h_{\text{vap}} = 2,25 \text{ kJ.g}^{-1}$: enthalpie massique de vaporisation de l'eau liquidé à T_0

$M = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$: masse molaire de l'eau

$\rho = 1,00 \text{ kg.L}^{-1}$: masse volumique de l'eau liquide

1. a. Déterminer la composition finale du système.
b. Calculer la variation d'entropie au cours de cette transformation.
2. Reprendre les questions précédentes en considérant cette fois que la masse d'eau introduite dans les mêmes conditions est $m' = \frac{m}{2}$.

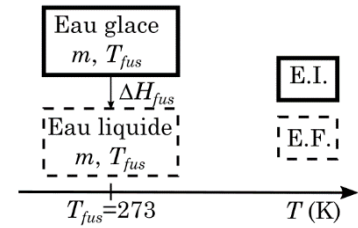
SOLUTIONS

*Exercice 1. Changements d'état de l'eau

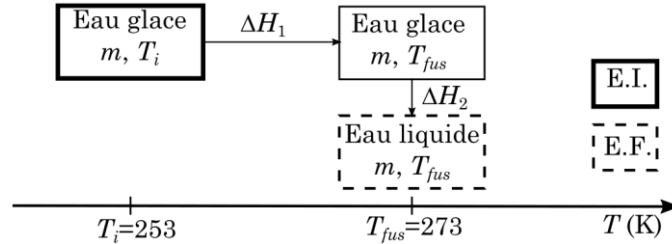
1. Changement d'état : fusion de l'eau, transformation monobare à P_0 et isotherme à $T_{fus} = cste$:

$$Q_P = \Delta H_{fus} = m\Delta h_{fus} = nM\Delta h_{fus}$$

Pour $n = 1 \text{ mol}$, $Q_P = M\Delta h_{fus} = 6,0 \text{ kJ}$



2. Décomposition de la transformation en 2 étapes



- Échauffement monobare de la glace (= eau solide) de $T_i = 253 \text{ K}$ à T_{fus} :

$$Q_{P,1} = \Delta H_1 = mc_g \Delta T = nMc_g (T_{fus} - T_i)$$

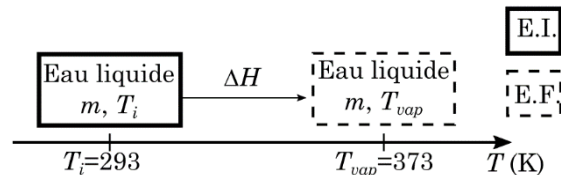
- Changement d'état : fusion de l'eau, transformation monobare à P_0 et isotherme à $T_{fus} = cste$: $Q_{P,2} = \Delta H_{fus} = m\Delta h_{fus} = nM\Delta h_{fus}$

- Transformation totale :

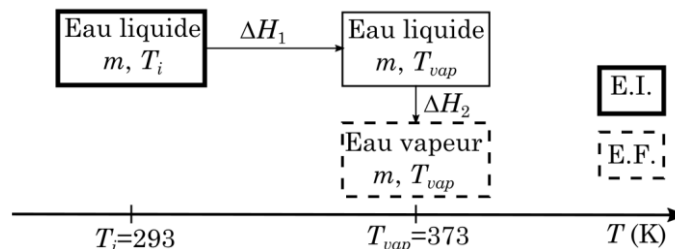
$$Q_{P,1} + Q_{P,2} = nMc_g (T_{fus} - T_i) + nM\Delta h_{fus} = 6,8 \text{ kJ}$$

3. De l'état initial jusqu'au point d'ébullition (tout est liquide, apparition de la 1^{ère} bulle de vapeur) : échauffement monobare de l'eau liquide de $T_i = 293 \text{ K}$ à T_{vap} :

$$\Delta H = mc_e \Delta T = nMc_e (T_{vap} - T_i) = 6,0 \text{ kJ}$$



- De l'état initial jusqu'au point de rosée (tout est vapeur, disparition de la dernière goutte de liquide) : décomposition de la transformation en 2 étapes



- Échauffement monobare de l'eau liquide de $T_i = 293 \text{ K}$ à T_{vap} :

$$\Delta H_1 = nMc_e (T_{vap} - T_i)$$

- Changement d'état : vaporisation de l'eau, transformation monobare à P_0 et isotherme à $T_{vap} = cste$: $\Delta H_2 = \Delta H_{vap} = m\Delta h_{vap} = nM\Delta h_{vap}$

- Transformation totale :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = nMc_e(T_{vap} - T_i) + nM\Delta h_{vap} = 47 \text{ kJ}$$

Exercice 2. Solidification du cyclohexane

$$T_{fus} = 6,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

Exercice 3. Fonte de glace dans l'eau

$$1. m = 250 \text{ g} \quad 2. \Delta S_e = -297 \text{ J.K}^{-1} \quad 3. \Delta S_{ge} = 308 \text{ J.K}^{-1} \quad 4. \Delta S = \Delta S_e + \Delta S_{ge} = 11 \text{ J.K}^{-1}$$

$$S^{cr} = \Delta S = 11 \text{ J.K}^{-1} > 0$$

*Exercice 4. Comment bien faire sécher son linge ?

- On introduit de l'eau liquide dans un volume V contenant de l'air : pas d'équilibre de diffusion. L'eau se vaporise pour occuper tout l'espace afin d'uniformiser la densité moléculaire n^* de l'eau : la vaporisation de l'eau est-elle partielle ou totale ?

➤ Pression d'équilibre liquide-vapeur : $P_{sat}(T_0) = P_0 e^{A - \frac{B}{T_0}} = 4,09.10^{-2} \text{ bar}$

- Hypothèse 1 : toute l'eau est sous forme vapeur sèche, assimilée à un gaz parfait.

$$\text{Équation d'état des GP : } P_{eau} = \frac{n_{eau}RT_0}{V} = \frac{mRT_0}{MV} = 6,99.10^{-2} \text{ bar}$$

$P_{eau} > P_{sat}$: impossible : hypothèse non validée. Le système est diphasé : c'est un équilibre liquide – vapeur saturants. Il reste de l'eau liquide et

$$P_{eau} = P_{sat}(T_0) = 4,09.10^{-2} \text{ bar}.$$

- Pression partielle de l'eau : $P_{eau} = P_{sat}(T_0) = 4,09.10^{-2} \text{ bar}$

$$\text{Pression partielle de l'air : } P_{air} = 1,00 \text{ bar}$$

$$\text{Pression totale : } P = P_{eau} + P_{air} = 1,04 \text{ bar}$$

- Volume massique à l'équilibre : $v = \frac{V}{m} = 20,0 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$

$$\text{Volume massique du liquide : } v_L = \frac{1}{\rho} = 1,00 \text{ L.kg}^{-1} = 1,00.10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$$

Volume massique de la vapeur :

$$v_V = \frac{V_V}{m_V} = \frac{n_V RT_0}{m_V P_{sat}(T_0)} = \frac{RT_0}{M P_{sat}(T_0)} = 34,2 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$$

$$\text{Titre massique de vapeur : } x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = 0,584$$

Équilibre constitué de $m_V = x_V m = 58,4 \text{ g}$ d'eau sous forme de vapeur saturante et de $m_L = (1 - x_V)m = 41,6 \text{ g}$ d'eau liquide.

- Hypothèse simplificatrice : $v_L \ll v_V$ et $v_L \ll v$ donc : $x_V \simeq \frac{v}{v_V} = 0,584$ (même valeur). On néglige le volume occupé par l'eau liquide (41,6 mL) par rapport aux 2 m³ occupés par la vapeur.
4. Pour que le linge soit sec, il faut que toute l'eau passe sous forme vapeur. Il faut que $x_V \rightarrow 1$ et $v \rightarrow v_V$. Or $x_V \simeq \frac{v}{v_V} = \frac{V}{m} \frac{MP_{sat}(T_0)}{RT_0}$, donc x_V augmente (à m et T_0 constantes) si le volume V augmente : il faut ouvrir la porte du placard ou mettre le linge à l'extérieur !

Exercice 5. Stockage dans un ballon d'eau chaude

- 1.a Équilibre diphasé liquide-vapeur à T_1 : masse de gaz : $m_V = x_V m_1 = 12,5$ g, masse de liquide : $m_L = (1 - x_V) m_1 \simeq 100$ kg b. Eau à l'état liquide à T_2 : $P_1 = 290$ MPa 2.a Équilibre diphasé liquide-vapeur à T_1 : masse de gaz : $m_V = x_V m_2 = 25$ g, masse de liquide : $m_L = (1 - x_V) m_2 = 375$ g b. Eau à l'état vapeur sèche à T_2 : $P_2 = 7,1$ bar = 0,71 MPa

Exercice 6. Eau diphasée

Équilibre diphasé liquide-solide à la température $T_F = T_{fus} = 273$ K : masse de solide : $m_s = m_2 - m = 11$ g, masse de liquide : $m_L = m_1 + m = 139$ g avec $m = 39$ g : masse de glace ayant changé d'état

*Exercice 7. Vaporisation d'eau dans le vide

1. a. À $T_0 = 373$ K (100°C), la pression de vapeur saturante de l'eau est $P_{sat} = 1,01$ bar. L'enceinte étant initialement vide, des molécules d'eau vont passer de la phase liquide à la phase gazeuse afin d'augmenter la pression dans l'enceinte. Deux situations peuvent se présenter :
- ❖ Hypothèse 1 : la masse d'eau liquide introduite n'est pas suffisante pour atteindre la pression de vapeur saturante. Tout le liquide est alors vaporisé et la pression à l'équilibre est telle que $P < P_{sat}$;
 - ❖ Hypothèse 2 : la masse d'eau liquide introduite est suffisante pour atteindre la pression de vapeur saturante. Une fois cette pression atteinte, le liquide cesse de se vaporiser et un équilibre diphasé s'établit.
- Hypothèse 1 envisagée : tout le liquide se vaporise.
EF : système monophasé = vapeur = GP, à la pression P , à la température T_0
- $$P = \frac{nRT_0}{V} = \frac{mRT_0}{MV} = 1,72 \text{ bar} > P_{sat}$$
- Hypothèse non valable.
- Hypothèse 2 envisagée : une fraction du liquide se vaporise
EF : équilibre diphasé liquide – vapeur à la pression P_{sat} , à la température T_0

Volume massique : $v = \frac{V}{m} = 1,00 \text{ L.g}^{-1} = 1,00 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$

Volume massique du liquide : $v_L = \frac{1}{\rho} = 1,00 \text{ L.kg}^{-1} = 1,00.10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$

Volume massique de la vapeur (au point de rosée) :

$$v_V = \frac{nRT}{mP_{sat}} = \frac{RT}{MP_{sat}} = 1,70 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$$

Fraction massique du gaz : $x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = 0,587$

Masse de vapeur : $m_V = mx_V = 0,587 \text{ g}$

Masse de liquide : $m_L = m(1 - x_V) = 0,413 \text{ g}$

b. Transformation = changement d'état = vaporisation d'une masse m_V d'eau

Variation d'entropie : $\Delta S = m_V \Delta s = mx_V \frac{\Delta h_{vap}}{T_0} = 3,54 \text{ J.K}^{-1}$

2. Hypothèse 1 envisagée : tout le liquide de masse m' se vaporise.

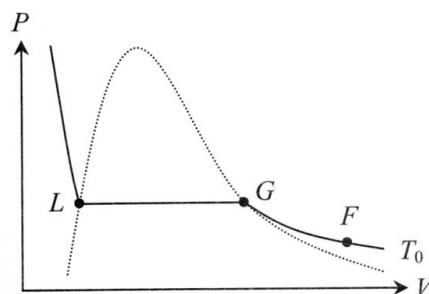
EF : système monophasé = vapeur = GP, à la pression P , à la température T_0

$$P = \frac{nRT_0}{V} = \frac{m'RT_0}{MV} = 0,861 \text{ bar} < P_{sat} : \text{hypothèse validée}$$

Masse de vapeur : $m_V = m' = 0,500 \text{ g}$

Masse de liquide : $m_L = 0,00 \text{ g}$

➤ Pour calculer la variation d'entropie, on imagine une transformation réversible isotherme, représentée par le trajet LGF dans le diagramme de Clapeyron. On considère qu'il y a une succession de 2 transformations élémentaires.



❖ Transformation L→G : changement d'état = vaporisation de toute la masse m' d'eau

liquide : $\Delta S_{LG} = m' \Delta s_{LG} = m' \frac{\Delta h_{vap}}{T_0}$

❖ Transformation G→F : détente isotherme à T_0 de toute la masse m' d'eau

vapeur : $\Delta S_{GF} = n' R \ln \left(\frac{V_F}{V_G} \right) = \frac{m'}{M} R \ln \left(\frac{V_F}{V_G} \right)$

❖ Additivité de l'entropie : $\Delta S = \Delta S_{LG} + \Delta S_{GF} = m' \frac{\Delta h_{vap}}{T_0} + \frac{m'}{M} R \ln \left(\frac{V_F}{V_G} \right)$

AN : $V_F = V = 1,00 \text{ L}$, $V_G = \frac{n'RT}{P_{sat}} = \frac{m'RT}{MP_{sat}} = 0,852 \text{ L}$, $\Delta S = 3,05 \text{ J.K}^{-1}$