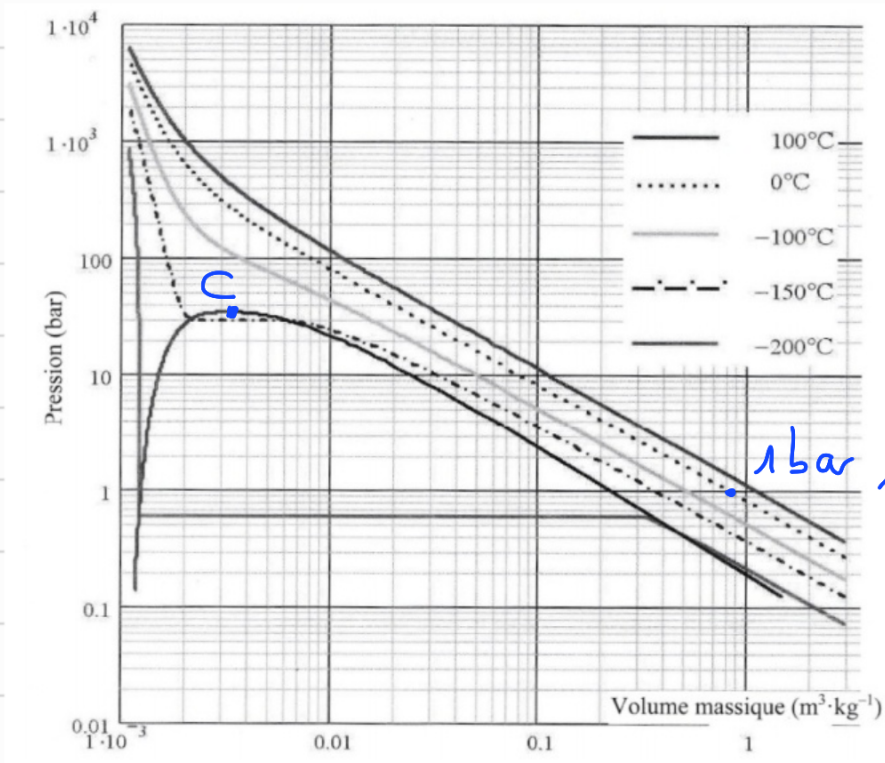


# Correction du TD 20

## Exercice 1 :

Q1. Point critique du diazote :



on lit  $P_c \approx \underline{35 \text{ bar}}$

Pour  $T_c$  : le point critique est proche de l'isotherme  $-150^\circ\text{C}$ , juste un peu au dessus  $\Rightarrow$  on peut estimer  $\theta_c \approx -140^\circ\text{C}$

Conversion en K :  $T_c = 273 + \theta_c$

$$T_c = 273 - 140 \approx \underline{134 \text{ K}}$$

Q2. le point de coordonnées (1 bar,  $0^\circ\text{C}$ ) se trouve dans la partie droite du

diagramme : état gazeux.

Remarque  $\theta > \theta_c$  mais  $P \ll P_c$  donc gaz et non fluide supercritique.

Graphiquement :  $\nu = 0,83 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$   
(car au milieu des graduations 0,8 et 0,9).

l'équation d'état du GP donne :

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{nM} = \nu = \frac{RT}{PM}$$

$$\text{AN: } \nu = \frac{8,314 \cdot 273}{10^5 \cdot 28 \cdot 10^{-3}} = 0,81 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$\Rightarrow$  le modèle du GP convient pour décrire ce gaz dans ces conditions

Q3 La pression vaut 1 bar et la température est celle du palier puisque le diazote est diphasé : d'après les isothermes tracées, on peut dire que la température est entre  $-150$  et  $-200^\circ\text{C}$ , et plus proche de  $-200^\circ$ .  
Soit  $\theta \approx -190^\circ\text{C}$

Conversion en kelvins :  $T = \theta + 273$

$$\Rightarrow T = -190 + 273 = \underline{83 \text{ K}}$$

Q4. Le titre en vapeur est donné par le théorème des moments :

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v}$$

avec  $v = \frac{V}{m}$  AN :  $v = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{0,750} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

Sur le diagramme, pour  $P = 1 \text{ bar}$  on lit :

$$v_L \approx 10^{0,3/3,35} \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$v_G \approx 10^{1,15/3,35} \cdot 10^{-1} = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

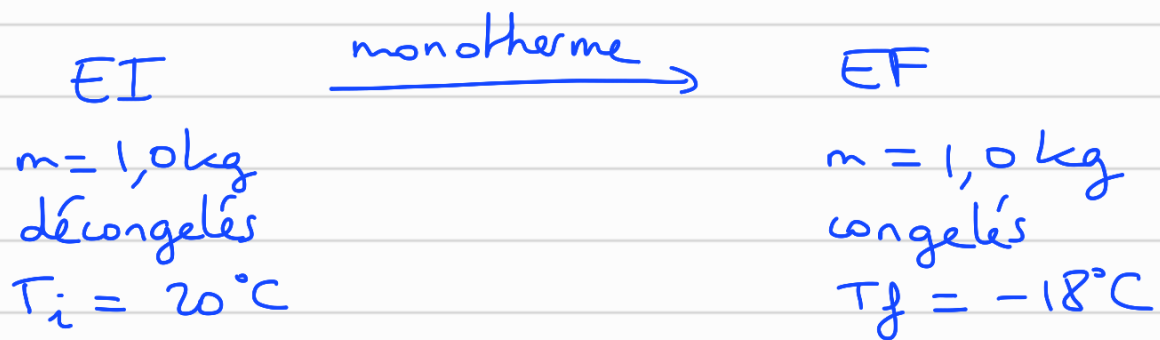
$$\text{AN : } x_G = \frac{8 - 1,2}{220 - 8} = \underline{0,032} \quad (\text{soit } 3,2\%)$$

$$\text{d'où } x_L = 1 - 0,032 = \underline{0,968} \quad (\text{soit } 96,8\%)$$

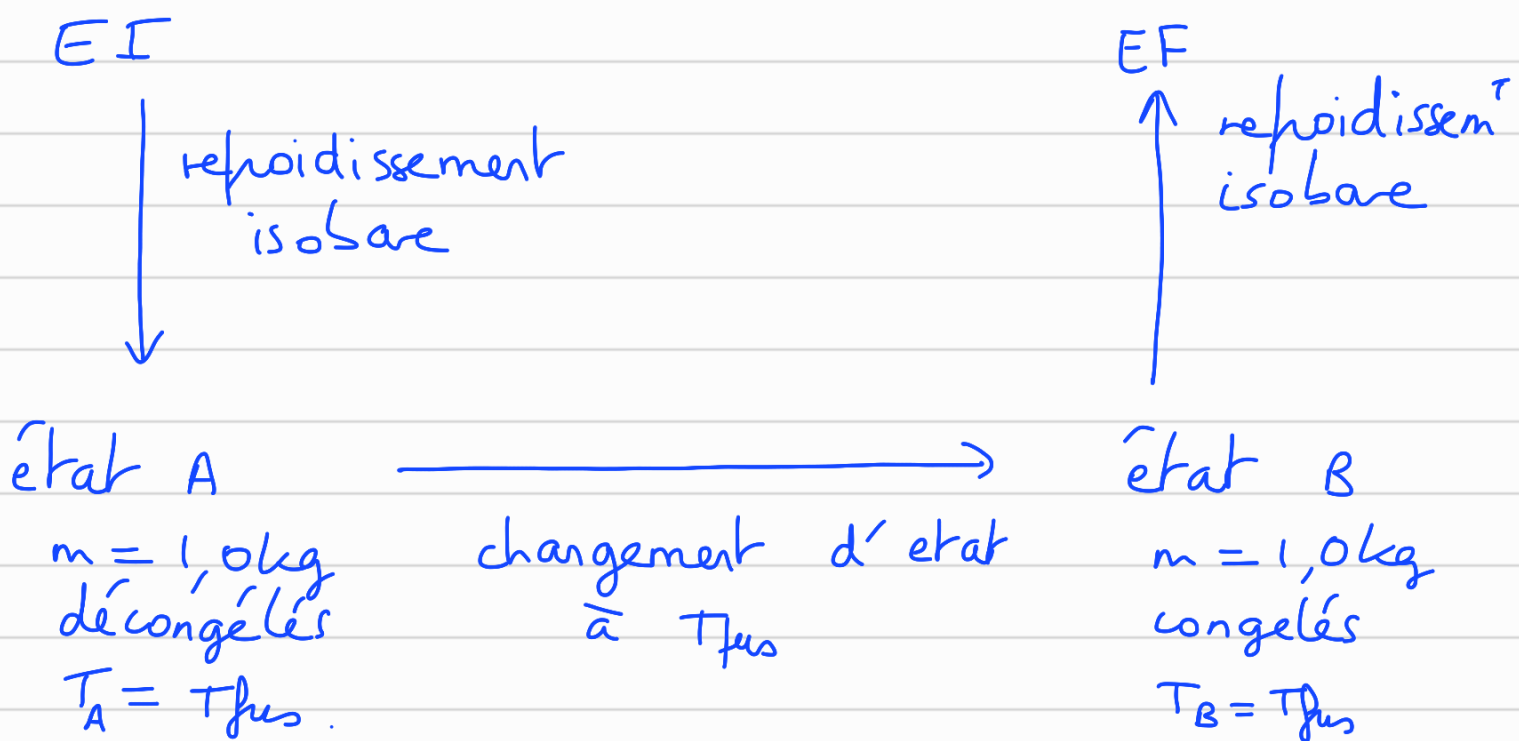
Q5 Le vase Dewar n'étant pas complètement adiabatique, une faible quantité de chaleur rentre dans le vase et provoque la vaporisation du liquide. La vapeur formée s'échappe par l'orifice, la pression reste constante égale à 1 bar.

## Exercice 2 :

Q1. lorsqu'on congèle 1kg d'aliments dans le congélateur on a une transformation monotherme entre un état initial et un état final :



l'entropie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi on imagine donc la transformation en suivant un chemin fictif :



$$\Delta_{EI-A} S = m c_d \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_i}\right)$$

$$\Delta_{A-B} S = m (-\Delta_{fus} S) = -m \frac{l_{fus}}{T_{fus}}$$

$$\Delta_{B-F} S = m c_c \ln\left(\frac{T_f}{T_{fus}}\right)$$

$$\Delta_{I-F} S = m \left( c_d \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_i}\right) - m \frac{l_{fus}}{T_{fus}} + c_c \ln\left(\frac{T_f}{T_{fus}}\right) \right)$$

$$AN: \Delta_{IF} S = 1,0 \left( 3600 \ln \frac{273}{293} - \frac{250000}{273} + 1500 \ln \frac{255}{273} \right)$$

$$\underline{\Delta_{IF} S = -1,27 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}}$$

Q2. l'entropie échangée vaut

$$S_{\text{écl}} = \frac{Q}{T_h}$$

D'après le 1<sup>er</sup> principe appliqué au système {aliments} au cours de la congélation, supposée isobare, on a

$$Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$d'o\grave{u} \quad Q = m(c_d(T_{fus} - T_i) - l_{fus} + c_c(T_f - T_{fus}))$$

$$\text{Et } S_{ech} = \frac{m(c_d(T_{fus} - T_i) - l_{fus} + c_c(T_f - T_{fus}))}{T_f}$$

$$\text{AN: } S_{ech} = \frac{3600(-20) - 250000 + 1500 \cdot (-18)}{273 - 30}$$

$$S_{ech} = \underline{-1,44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

Q3. D'apr\es le second principe :

$$S_{cr\acute{e}e} = \Delta S - S_{ech}$$

$$\text{AN: } S_{cr\acute{e}e} = (-1,27 + 1,44) \cdot 10^3 = \underline{1,7 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

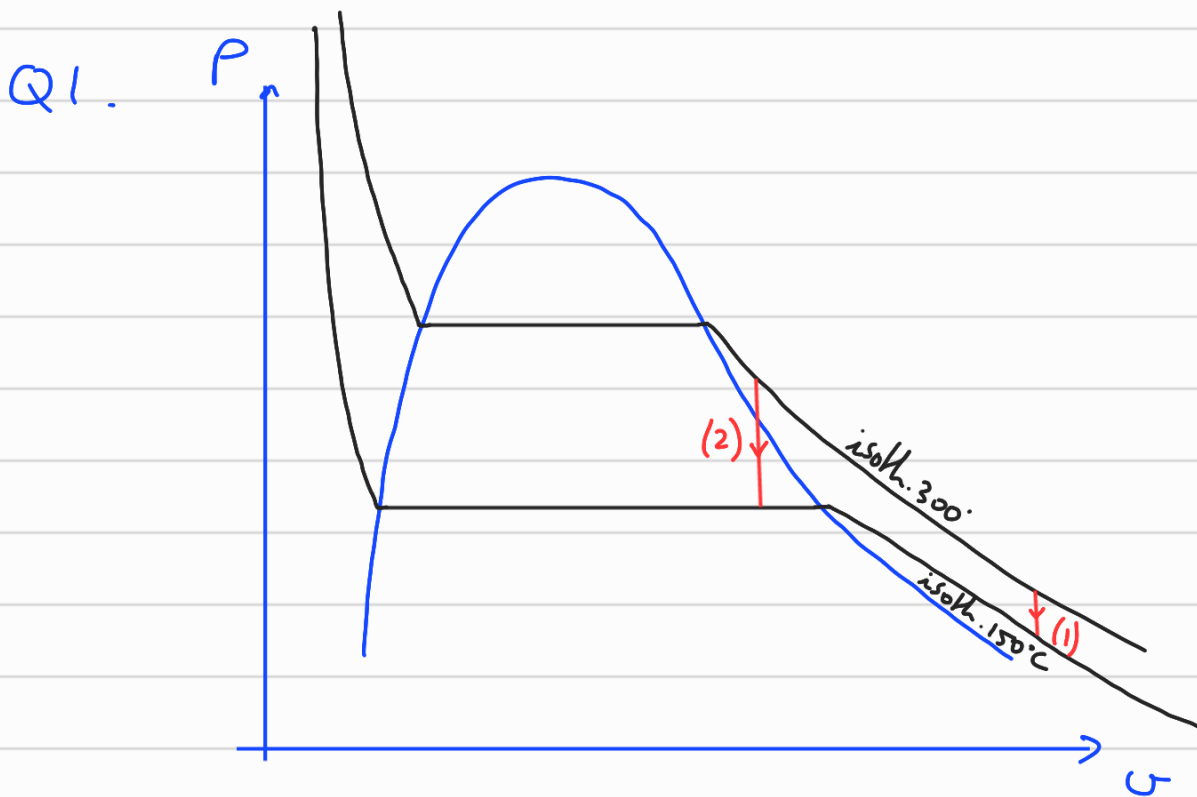
(avec les valeurs exactes, mises en m\emoire, on obtient  $S_{cr\acute{e}e} = 164 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

$S_{cr\acute{e}e} > 0$  donc la transformation est irr\evversible.

La source d'irr\eversibilit\e est l'inhomog\en\ete des temp\eratures (aliments mis en contact d'une atmosph\ere plus froide).

Le transfert thermique va du corps le plus chaud vers le corps le plus froid.

### Exercice 3 :



\* A l'état initial, on a de la vapeur sèche  
⇒ partie droite du diagramme.

\* Le refroidissement isochore correspond à un segment vertical descendant sur le diagramme (entre les 2 isothermes).

Il y a 2 possibilités :

- (1) l'état final est encore de la vapeur sèche
- (2) l'état final est diphasé

Q2. On fait l'hypothèse que le système est entièrement gazeux à 150°C.  
Modèle du gaz parfait à volume et quantité de matière constants :

$$\frac{P}{T} = \text{cte} \quad \Rightarrow \quad P_{150} = P_{300} \times \frac{273 + 150}{273 + 300}$$

$$P_{150} = 7,38 \text{ bar} > P_s (=4,76 \text{ bar})$$

Cette valeur étant supérieure à la pression de vapeur saturante l'hypothèse n'est pas vérifiée.

Le mélange est donc diphasé, et la pression est donc fixée :  $P = P_{\text{sat}} = 4,76 \text{ bar}$ .

La proportion des 2 phases est fixée par  $x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L}$

$$\text{AN avec } v = \frac{V}{m} = \frac{V}{n \cdot M} = \frac{V \cdot RT}{P \cdot V \cdot M} = \frac{RT}{PM}$$

$$x_G = \frac{\frac{8,314 \cdot 573}{10^6 \cdot 18 \cdot 10^{-3}} - 1,09 \cdot 10^{-3}}{0,393 - 1,09 \cdot 10^{-3}} = 0,672$$

Le système est composé de 67,2% de vapeur et 32,7% de liquide.

( $0 < x_G < 1$  donc l'hypothèse est vérifiée)

$$\text{Q2. } m = m_v + m_l = \frac{V_v}{v_v} + \frac{V_l}{v_l}$$

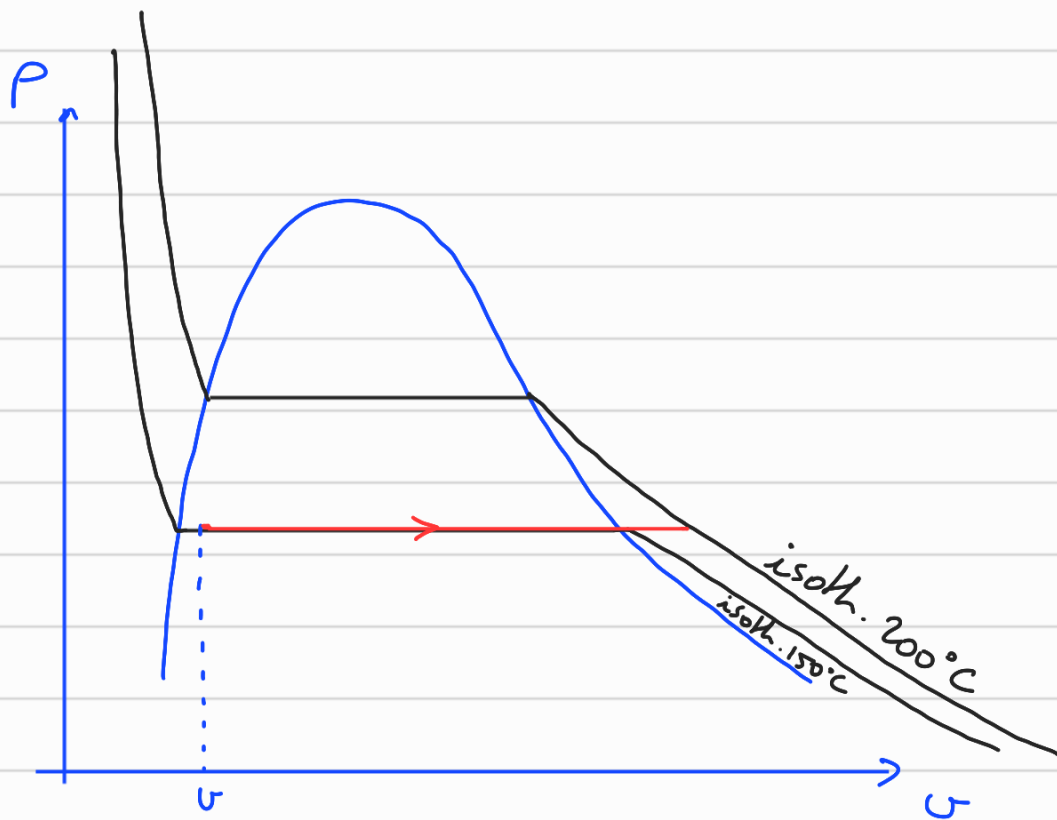
$$\text{AN: } m = \frac{0,90}{0,393} + \frac{0,10}{1,09 \cdot 10^{-3}} = \underline{94 \text{ kg}}$$



Remarque  $\frac{m_v}{m} = \frac{0,9/0,393}{94} = 0,024$

soit 2,4% en masse de vapeur et 97,6% de liquide.

QL.



Une transformation isobare est horizontale sur le diagramme  $(P, v)$ .

L'état final est donc constitué de vapeur sèche (sinon à  $P = 4,76$  bar on aurait  $T = 150^\circ\text{C}$ !).

D'après l'équation des gaz parfaits :

$$V_f = \frac{nRT_f}{P_f} \quad \text{avec} \quad n = \frac{m}{M}$$

$$V_f = \frac{mRT_f}{p_f}$$

$$\text{AN: } V_f = \frac{94,8314 \cdot (273 + 200)}{18 \cdot 10^{-3} \cdot 4,76 \cdot 10^5} = \underline{43 \text{ m}^3}$$

### Exercice 4:

Q1. le chauffage se fait à l'air libre donc la transformation est monobare.  
D'après le 1<sup>er</sup> principe appliqué au système { contenu de la tasse } on a :

$$\Delta H = Q = P_h \times \tau_1$$

$$\text{or } \Delta H = mc \Delta T$$

$$\Rightarrow mc(T_1 - T_0) = P_h \cdot \tau_1$$

$$\tau_1 = \frac{mc(T_1 - T_0)}{P_h}$$

$$\text{AN: } \tau_1 = \frac{0,200 \cdot 4180 \cdot 80}{300} = 223 \text{ s} \approx \underline{3 \text{ min } 43 \text{ s}}$$

Q2. Dès que T atteint 100°C, l'eau commence à se vaporiser (sur le palier de changement d'état)

On calcule  $\Delta H$  en suivant un chemin isotherme isobare réversible :

$$\Delta H = Q = P_h(z_2 - z_1)$$

$$\text{Et } \Delta H = m \Delta v_{\text{vap}} h$$

$$\Rightarrow P_h(z_2 - z_1) = m \Delta v_{\text{vap}} h$$

$$z_2 = z_1 + \frac{m \Delta v_{\text{vap}} h}{P_h}$$

$$\text{AN : } z_2 = 223 + \frac{0,200 \cdot 2250 \cdot 10^3}{300} = 1723 \text{ s}$$

$$\approx \underline{\underline{28 \text{ min } \{ 3 \text{ s} \}}}$$

### Exercice 5 :

Q1. la fraction de vapeur est donnée par :

$$x'_v = \frac{v - v_l}{v'_v - v_l}$$

D'après les données :  $v = \frac{V}{m}$

$$\text{AN : } v = \frac{10^{-3}}{10^{-3}} = 1,00 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

On détermine  $v'_v$  avec la loi des GP :

$$v_g = \frac{V}{n\pi} = \frac{RT}{P\pi}$$

$$\text{AN } \bar{a} \text{ } 373 \text{ K} : v_g = \frac{8,314 \cdot 373}{1,01 \cdot 10^5 \cdot 18 \cdot 10^{-3}} = 1,71 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\bar{a} \text{ } 383 \text{ K} : v_g' = \frac{8,314 \cdot 383}{1,32 \cdot 10^5 \cdot 18 \cdot 10^{-3}} = 1,34 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{Et } v_l = \frac{1}{\rho}$$

$$\text{AN} : v_l = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$x_g' = \frac{1,00 \cdot 10^{-3}}{1,34 \cdot 10^{-3}} = 0,746$$

$$\text{D'où } m_g' = m \cdot x_g'$$

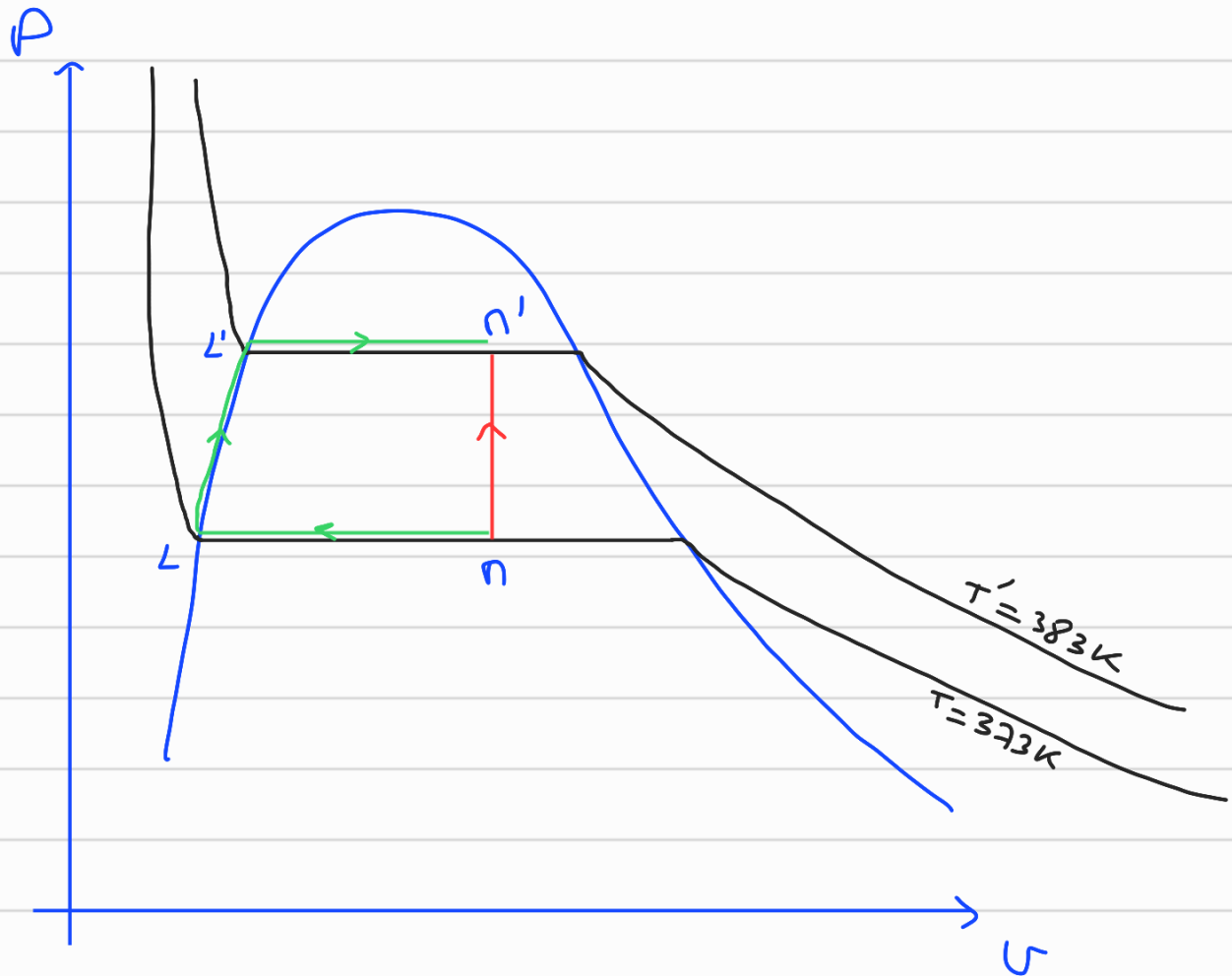
$$\text{AN} : m_g' = \underline{0,746 \text{ g}}$$

$$\text{et } m_l = \underline{0,254 \text{ g}}$$

le système est composé de 0,746g de vapeur et 0,254 g d'eau liquide à 383 K.

Q2. La transformation est isochore donc d'après le 1<sup>er</sup> principe

$$Q = \Delta U$$



On peut décomposer  $\Delta U_{nn'}$ , car U est une fonction d'état:

$$\Delta U_{nn'} = \Delta U_{nL} + \Delta U_{LL'} + \Delta U_{L'L}$$

\* nL est une liquéfaction isobare:

$$\Delta U_{nL} = Q_{nL} + W_{nL}$$

$$\text{avec } Q_{nL} = \Delta H_{nL} = -m_g \Delta_{\text{vap}} h$$

$$\text{et } W_{nL} = -P_{\text{sat}} (V_L - V_n)$$

$$\text{or } V_L \ll V_n \Rightarrow W_{nL} = +P_{\text{sat}} V_n$$

$$\Delta U_{nL} = -m_g \Delta_{\text{vap}} h + P_{\text{sat}} V_n$$

$$\text{AN: } \Delta U_{nL} = -0,600 \cdot 10^{-3} \cdot 2,26 \cdot 10^6 + 1,01 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}$$
$$= \underline{\underline{-1255 \text{ J}}}$$

\*  $L' L'$  est un échauffement :

$$\Delta U_{L' L'} = m c (T_f - T_i)$$

$$\text{AN: } \Delta U_{L' L'} = 10^{-3} \cdot 4180 (383 - 373) = \underline{\underline{41,8 \text{ J}}}$$

\*  $L' n'$  est une vaporisation isobare :

$$\Delta U_{L' n'} = Q_{n' L'} + W_{n' L'}$$

$$\text{avec } Q_{L' n'} = \Delta H_{n' L'} = m'_g \Delta_{\text{vap}} h'$$

$$\text{et } W_{L' n'} = -P'_{\text{sat}} (V_{n'} - V_{L'})$$

$$\text{avec } V_L \ll V_{n'}$$

$$\Rightarrow W_{L' n'} = -P'_{\text{sat}} V_{n'}$$

$$\text{AN: } \Delta U_{L' n'} = 0,746 \cdot 10^{-3} \cdot 2,23 \cdot 10^6 - 1,32 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta U_{L'n'} = \underline{1532 \text{ J}}$$

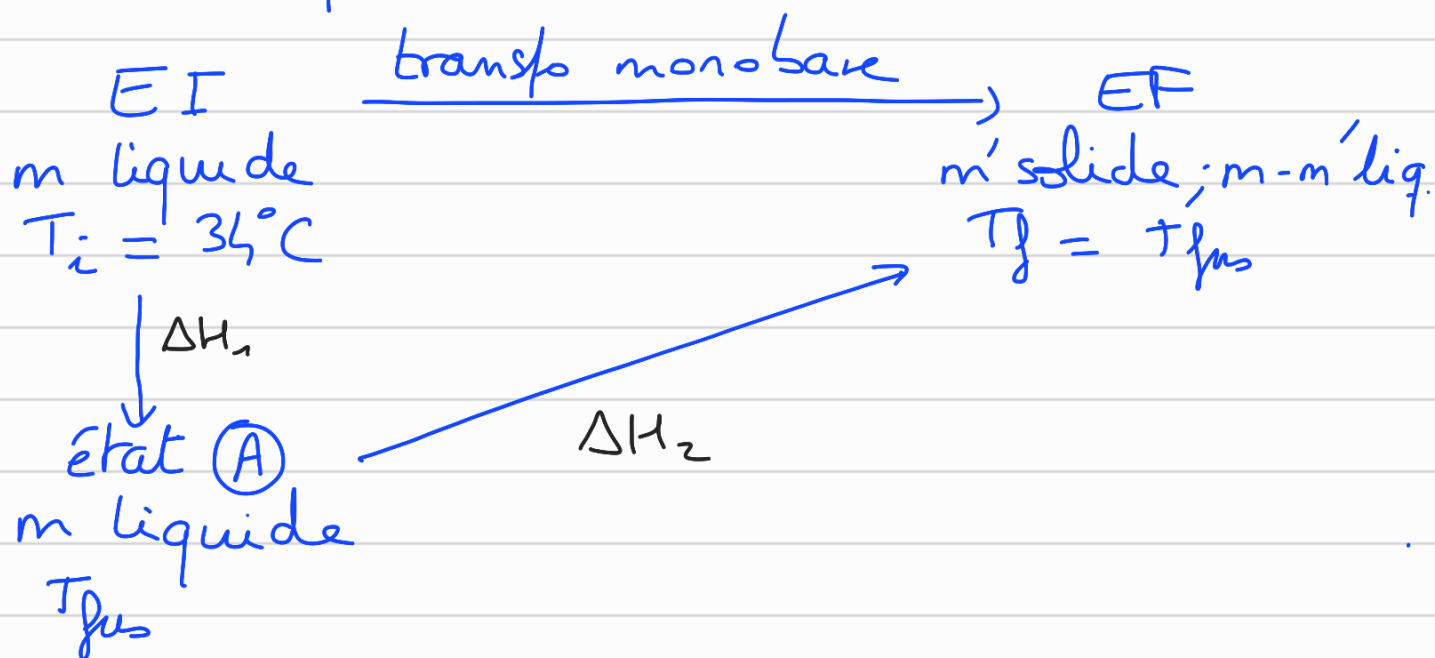
$$\text{On a donc } Q = \Delta U_{nn'} = \underline{319 \text{ J}}$$

### Exercice 6 :

Q1 On étudie le système {masse de phosphore}.  
Le phénomène observé se déroule de façon monobare, et le système est thermiquement isolé.

$$\text{On a donc } \Delta H = H_f - H_i = Q = 0$$

$H$  étant une fonction d'état, on peut l'évaluer sur un autre "chemin" partant du même état initial et arrivant au même état final :



$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$0 = m c_{p,l} (T_{fus} - T_i) - m' l_{fus}$$

$$m' = \frac{m c_{p,l} (T_{fus} - T_i)}{l_{fus}}$$

$$\begin{aligned} \text{AN: } m' &= \frac{10 \cdot 0,795 (317 - (273 + 34))}{20,9 \cdot 10^3} \\ &= 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \end{aligned}$$

soit  $m' = 3,8 \text{ g}$ .

$$\text{Q2. } \Delta S = m c_{p,l} \ln \left( \frac{T_{fus}}{T_i} \right) - \frac{m' l_{fus}}{T_{fus}}$$

$$\begin{aligned} \text{AN: } \Delta S &= 10 \cdot 0,795 \ln \left( \frac{317}{307} \right) - 3,8 \cdot \frac{20,9}{317} \\ &= 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

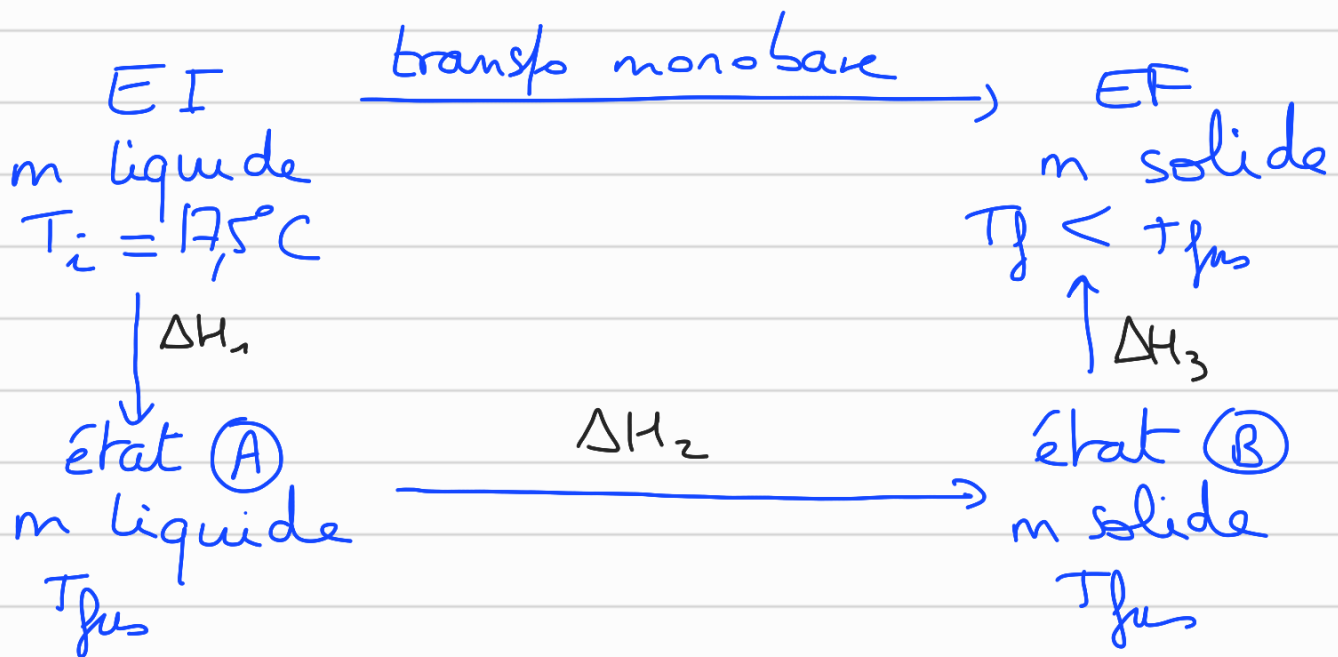
x la variation d'entropie correspondant au réchauffement est positive (augmentation de température d'une phase liquide).



\* La variation d'entropie correspondant au changement d'état est négative car l'état solide est un état plus ordonné que l'état liquide ("le désordre diminue").

\* La somme des deux est positive (système isolé thermiquement).

Q3. Si  $T_i = 17,5^\circ\text{C}$  on peut faire l'hypothèse que tout le phosphore va se solidifier, et la température finale sera  $T_f < T_{fus}$ .



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

$$m c_{p,e} (T_{fus} - T'_i) - m l_{fus} + m c_{p,s} (T_f - T_{fus}) = 0$$

$$T_f - T_{fus} = \frac{-c_{p,e} (T_{fus} - T'_i) + l_{fus}}{c_{p,s}}$$

$$T_f = T_{fus} + \frac{l_{fus} - c_{p,e} (T_{fus} - T'_i)}{c_{p,s}}$$

$$AN: T_f = 317 + \frac{209 \cdot 10^3 - 795 (317 - 290,5)}{840}$$

$$T_f = 316,8 \text{ K} < T_{fus}$$

le système est bien sous 1 seule phase solide à  $T_f < T_{fus}$ .