

Exercice 1 *Surfusion*

Le phénomène de surfusion de l'eau intervient lorsque l'eau reste liquide alors qu'elle est aux conditions de température et de pression pour être solide. Cela arrive lorsque la solidification est retardée car il n'y a pas de germe de glace ou d'impureté pour servir de point de démarrage. Dans ce cas, il suffit d'introduire un microscopique morceau de glace (germe) dans l'eau liquide, et la solidification se fait instantanément. On considère une masse $m = 1 \text{ kg}$ d'eau en surfusion (donc liquide) à la pression atmosphérique et à la température de 268 K. On introduit un germe de glace de masse négligeable. On suppose dans la suite que le système est isolé.

1. Toute l'eau est-elle convertie en glace ou en reste-t-il une partie à l'état liquide ?
2. Dans le premier cas, calculer la température finale de la glace ; dans le deuxième cas, calculer la masse de glace. Donner la formule analytique ainsi que l'évaluation numérique.

Attention, entraînez-vous à faire les calculs d'ordre de grandeur sans calculatrice avec les valeurs arrondies données dans les énoncés.

Données : capacités calorifiques de l'eau et de la glace et la chaleur latente de fusion : $c_{\text{eau}}^* = 4 \text{ kJ/(K kg)}$, $c_{\text{glace}}^* = 2 \text{ kJ/(K kg)}$ et $\ell_{\text{fus}}^* = \frac{1000}{3} \text{ kJ/kg}$.

Exercice 2 *Relation de Clapeyron et chaleurs latentes au point triple*

1. Démontrer la relation de Clapeyron liant la pente de la courbe d'équilibre entre deux phases à la chaleur latente de changement de phase.

$$L_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} (V_\beta - V_\alpha) \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT}.$$

Indice : penser à Gibbs-Duhem.

2. Démontrer que au point triple $\ell_{\text{sub}} = \ell_{\text{vap}} + \ell_{\text{fus}}$. En déduire que la chaleur latente de sublimation d'un corps pur quelconque est plus grande que sa chaleur latente d'évaporation. En déduire que la pente de la courbe de sublimation est plus élevée que celle de la courbe d'évaporation pour un corps pur quelconque.

Indice : considérer un cycle solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz \rightarrow solide au voisinage du point triple du corps pur considéré.

Exercice 3 *Point triple de l'eau (formulation type examen) ; temps 45 minutes sur 180*

On s'intéresse au point triple de l'eau.

1. Représenter schématiquement le diagramme de phase de l'eau sur un diagramme (p, T) en donnant les différents domaines et les points importants.
 2. On place une masse $m_i = 1 \text{ kg}$ d'eau liquide dans un ballon isolé thermiquement (dewar), fermé hermétiquement et relié à une pompe. Initialement, on a pompé l'air et il ne reste plus que de l'eau et de la vapeur d'eau en équilibre à 20 °C. On met la pompe en marche.
- Données* : capacité calorifique massique l'eau $c_{\text{eau}}^* = 1 \text{ cal/(g K)}$, chaleur latente de vaporisation $\ell_{\text{vap}}^* = 500 \text{ cal/g}$, chaleur latente de fusion $\ell_{\text{fus}}^* = 80 \text{ cal/g}$. On donne également $e^{-0,04} \simeq 0,96$.
- (a) Décrire qualitativement ce qui se passe.
 - (b) Quelle est la masse d'eau Δm évaporée lorsque de la glace commence à se former ?
 - (c) Quelle est la masse supplémentaire d'eau évaporée m_v jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'eau liquide ? On négligera dans un premier temps la sublimation de la glace en vapeur d'eau.

- (d) On prend maintenant en compte la sublimation de la glace en vapeur d'eau. On note ℓ_{sub}^* la chaleur latente massique de sublimation. Montrer que le résultat de la question précédente reste inchangé.
- (e) Tracer qualitativement l'évolution de la pression en fonction du temps en notant les étapes importantes.
- (f) Tracer qualitativement sur la même courbe (couleur différente) l'évolution de la température avec le temps.
3. On arrête la pompe alors qu'il reste de la glace. L'isolation thermique du dewar n'est pas parfaite, le système reçoit lentement de la chaleur. Décrire qualitativement l'évolution du système. Tracer l'évolution de la température et de la pression au cours du temps.

Remarque : en examen un tel exercice serait complété par une question de transfert thermique (chapitre 9, pas encore vu) pour analyser la manière dont le système se réchauffe par conduction à travers le dewar.

Exercice 4 Règle des phases de Gibbs

Lorsqu'un système contient plusieurs phases, les règles d'équilibre entre les phases réduisent le nombre de degrés de libertés du système, donc le nombre f de variables indépendantes nécessaire à sa description. On considère un système constitué de r substances chimiques (sans réaction entre elles) dans m phases différentes, toutes à l'équilibre. On appelle μ_A^α (resp. N_A^α) le potentiel chimique (resp. le nombre de moles) de la substance A dans la phase α . L'énergie libre G est une fonction des variables p , T et des N_A^α . Il y a donc en principe $f = 2 + mr$ variables pour décrire le système. Des contraintes liées à l'équilibre réduisent en fait ce nombre.

1. Justifier le fait que les équilibres de phase pour chaque substance A de 1 à r donnent chacune $m - 1$ relations, imposant au total $r(m - 1)$ relations.
2. On appelle g^α l'énergie libre de Gibbs molaire de la phase α , N^α le nombre de moles de substance dans la phase α et $c_A^\alpha = N_A^\alpha/N^\alpha$ la concentration molaire de la substance A dans la phase α . Montrer que

$$G(p, T, \{N_A^\alpha\}) = \sum_{\alpha=1}^m \sum_{A=1}^r \mu_A^\alpha N_A^\alpha = \sum_{\alpha=1}^m N^\alpha g^\alpha(p, T, \{c_A^\alpha\}).$$

Justifier alors qu'une contrainte sur la somme des concentrations dans chaque phase impose au total m autres contraintes.

3. Conclure enfin que $f = 2 + r - m$.

Exercice 5 Cocotte minute

On considère une cocotte minute d'un volume de 10 L. On y met un litre d'eau puis on la ferme. On suppose que l'air présent dans la cocotte était initialement sec et à pression atmosphérique (10^5 Pa). Dans tout l'exercice, on considère la vapeur d'eau comme un gaz parfait. La table donnant les pressions de vapeur saturantes en fonction de la température est annexée. On néglige la variation du volume d'eau liquide avec la température.

1. On laisse l'ensemble dans la cuisine à 20 °C. Quelle est la pression totale dans la cocotte, quelle masse d'eau est sous forme de vapeur ?
2. On commence à chauffer la cocotte. La soupape est réglée pour autoriser une pression de $p_{\text{lim}} = 2 \times 10^5$ Pa dans la cocotte. À quelle température T_{lim} la soupape va-t-elle

commencer à laisser échapper de la matière ? Quelle masse d'eau est alors sous forme de vapeur ? On suppose que dans la gamme de températures $80 - 120$ °C la pression saturante dépend linéairement de T selon $p_{\text{sat}} = (aT - b) \times 10^3$ avec $a = 4,38$ et $b = 1\,530$ (cf. graphique, obtenu par un *fit* de p_{sat} dans le domaine de température considéré). Que valent alors $p_{0,\text{eau}}$ et $p_{0,\text{air}}$? Calculer X_0 , la fraction molaire d'air à l'ouverture de la soupape.

3. On suppose que l'air et la vapeur d'eau sont constamment en mélange homogène. Donc par la soupape il sort un mélange air/vapeur d'eau, avec un débit volumique D_V , la pression p_{lim} étant maintenue grâce à l'évaporation de l'eau.
 - (a) Quelle est la température T_2 quand il n'y a plus que de l'eau dans la phase gazeuse ?
 - (b) Justifier que l'on puisse considérer que le nombre total de moles sont sous forme gazeuse est constant bien que T varie. Que peut-on dire du débit molaire D ?
 - (c) Calculer le nombre de moles d'air $n_{\text{air}}(t)$ en fonction de n_0 , nombre total de moles, de D et de X_0 .
 - (d) Soit X la fraction résiduelle d'air après un temps t donné : $X = \frac{n_{\text{air}}(t)}{n_0}$. Calculer le nombre de moles d'eau qui ont quitté la cocotte après un temps t , lorsque la fraction d'air vaut X , en fonction de n_0 , X et X_0 .
 - (e) Calculer la masse d'eau évacuée lorsqu'il ne reste que 1% d'air dans la phase gazeuse.
 - (f) À quel moment l'eau commence à bouillir ?

P , kPa	T_{sat} , °C	Volume massique m ³ /kg		Énergie interne kJ/kg			Enthalpie kJ/kg			Entropie kJ/(kg K)		
		Liquide saturé v_f	Vapeur saturée v_g	Liquide saturé u_f	Evapo- ration u_{fg}	Vapeur saturée u_g	Liquide saturé h_f	Evapo- ration h_{fg}	Vapeur saturée h_g	Liquide saturé s_f	Evapo- ration s_{fg}	Vapeur saturée s_g
1,0	6,97	0,001 000	129,19	29,302	2 355,2	2 384,5	29,303	2 484,4	2 513,7	0,105 9	8,869 0	8,974 9
1,5	13,02	0,001 001	87,964	54,686	2 338,1	2 392,8	54,688	2 470,1	2 524,7	0,195 6	8,631 4	8,827 0
2,0	17,50	0,001 001	66,990	73,431	2 325,5	2 398,9	73,433	2 459,5	2 532,9	0,260 6	8,462 1	8,722 7
2,5	21,08	0,001 002	54,242	88,422	2 315,4	2 403,8	88,424	2 451,0	2 539,4	0,311 8	8,330 2	8,642 1
3,0	24,08	0,001 003	45,654	100,98	2 306,9	2 407,9	100,98	2 443,9	2 544,8	0,354 3	8,222 2	8,576 5
4,0	28,96	0,001 004	34,791	121,39	2 293,1	2 414,5	121,39	2 432,3	2 553,7	0,422 4	8,051 0	8,473 4
5,0	32,87	0,001 005	28,185	137,75	2 282,1	2 419,8	137,75	2 423,0	2 560,7	0,476 2	7,917 6	8,393 8
7,5	40,29	0,001 008	19,233	168,74	2 261,1	2 429,8	168,75	2 405,3	2 574,0	0,576 3	7,673 8	8,250 1
10	45,81	0,001 010	14,670	191,79	2 245,4	2 437,2	191,81	2 392,1	2 583,9	0,649 2	7,499 6	8,148 8
15	53,97	0,001 014	10,020	225,93	2 222,1	2 448,0	225,94	2 372,3	2 598,3	0,754 9	7,252 2	8,007 1
20	60,06	0,001 017	7,648 1	251,40	2 204,6	2 456,0	251,42	2 357,5	2 608,9	0,832 0	7,075 2	7,907 3
25	64,96	0,001 020	6,203 4	271,93	2 190,4	2 462,4	271,96	2 345,5	2 617,5	0,893 2	6,937 0	7,830 2
30	69,09	0,001 022	5,228 7	289,24	2 178,5	2 467,7	289,27	2 335,3	2 624,6	0,944 1	6,823 4	7,767 5
40	75,86	0,001 026	3,993 3	317,58	2 158,8	2 476,3	317,62	2 318,4	2 636,1	1,026 1	6,643 0	7,669 1
50	81,32	0,001 030	3,240 3	340,49	2 142,7	2 483,2	340,54	2 304,7	2 645,2	1,091 2	6,501 9	7,593 1
75	91,76	0,001 037	2,217 2	384,36	2 111,8	2 496,1	384,44	2 278,0	2 662,4	1,213 2	6,242 6	7,455 8
100	99,61	0,001 043	1,694 1	417,40	2 088,2	2 505,6	417,51	2 257,5	2 675,0	1,302 8	6,056 2	7,358 9
101,325	99,97	0,001 043	1,673 4	418,95	2 087,0	2 506,0	419,06	2 256,5	2 675,6	1,306 9	6,047 6	7,354 5
125	105,97	0,001 048	1,375 0	444,23	2 068,8	2 513,0	444,36	2 240,6	2 684,9	1,374 1	5,910 0	7,284 1
150	111,35	0,001 053	1,159 4	466,97	2 052,3	2 519,2	467,13	2 226,0	2 693,1	1,433 7	5,789 4	7,223 1
175	116,04	0,001 057	1,003 7	486,82	2 037,7	2 524,5	487,01	2 213,1	2 700,2	1,485 0	5,686 5	7,171 6
200	120,21	0,001 061	0,885 78	504,50	2 024,6	2 529,1	504,71	2 201,6	2 706,3	1,530 2	5,596 8	7,127 0
225	123,97	0,001 064	0,793 29	520,47	2 012,7	2 533,2	520,71	2 191,0	2 711,7	1,570 6	5,517 1	7,087 7
250	127,41	0,001 067	0,718 73	535,08	2 001,8	2 536,8	535,35	2 181,2	2 716,5	1,607 2	5,445 3	7,052 5
275	130,58	0,001 070	0,657 32	548,57	1 991,6	2 540,1	548,86	2 172,0	2 720,9	1,640 8	5,380 0	7,020 7
300	133,52	0,001 073	0,605 82	561,11	1 982,1	2 543,2	561,43	2 163,5	2 724,9	1,671 7	5,232 0	6,991 7
325	136,27	0,001 076	0,561 99	572,84	1 973,1	2 545,9	573,19	2 155,4	2 728,6	1,700 5	5,264 5	6,965 0
350	138,86	0,001 079	0,524 22	583,89	1 964,6	2 548,5	584,26	2 147,7	2 732,0	1,727 4	5,212 8	6,940 2
375	141,30	0,001 081	0,491 33	594,32	1 956,6	2 550,9	594,73	2 140,4	2 735,1	1,752 6	5,164 5	6,917 1
400	143,61	0,001 084	0,462 4	604,22	1 948,9	2 553,1	604,66	2 133,4	2 738,1	1,776 5	5,119 1	6,895 5
450	147,90	0,001 088	0,413 92	622,65	1 934,5	2 557,1	623,14	2 120,3	2 743,4	1,820 5	5,035 6	6,856 1
500	151,83	0,001 093	0,374 83	639,54	1 921,2	2 560,7	640,09	2 108,0	2 748,1	1,860 4	4,960 3	6,820 7
550	155,46	0,001 097	0,342 61	655,16	1 908,8	2 563,9	655,77	2 096,6	2 752,4	1,897 0	4,891 6	6,788 6
600	158,83	0,001 101	0,315 60	669,72	1 897,1	2 566,8	670,38	2 085,8	2 756,2	1,930 8	4,828 5	6,759 3
650	161,98	0,001 104	0,292 60	683,37	1 886,1	2 569,4	684,08	2 075,5	2 759,6	1,962 3	4,769 9	6,732 2
700	164,95	0,001 108	0,272 78	696,23	1 875,6	2 571,8	697,00	2 065,8	2 762,8	1,991 8	4,715 3	6,707 1
750	167,75	0,001 111	0,255 52	708,40	1 865,6	2 574,0	709,24	2 056,4	2 765,7	2,019 5	4,664 2	6,683 7

