



## TD 21 – Changements d'état

### Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Analyser un diagramme de phase expérimental ( $P, T$ ).
- Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.
- Positionner les phases dans les diagrammes ( $P, T$ ) et ( $P, v$ ).
- Equilibre liquide-vapeur : déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme  $P(v)$
- Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.
- Exploiter la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase.

*J'apprends mon cours : Questions de cours, 1, 2 et 3, 4.*

### Questions de cours

- Q1.** Quels sont les noms des différents changements d'état du corps pur ?
- Q2.** Quelle est l'interprétation microscopique et énergétique du changement d'état ?
- Q3.** Donner les différentes allures d'un diagramme ( $P, T$ ) (savoir nommer les différentes courbes ; expliquer le cas particulier de l'eau, positionner et définir les points caractéristiques).
- Q4.** Comment varie la pression de vapeur saturante avec la température ?
- Q5.** Qu'est-ce qu'un fluide supercritique ?
- Q6.** Définir les notions de vapeur sèche, saturante et de pression de vapeur saturante.
- Q7.** Comment déterminer l'état (vapeur sèche ou saturante, titres...) d'un corps gazeux ?
- Q8.** Quel est l'intérêt du diagramme de Clapeyron ? donner son allure, définir les notions de courbes de rosée, d'ébullition, de saturation ; les isothermes d'Andrews et leurs différentes allures.
- Q9.** Savoir établir et donner l'expression du titre massique ; expliquer de quelle manière il peut être obtenu par lecture graphique d'un diagramme de Clapeyron (règle des moments).

### Exercices

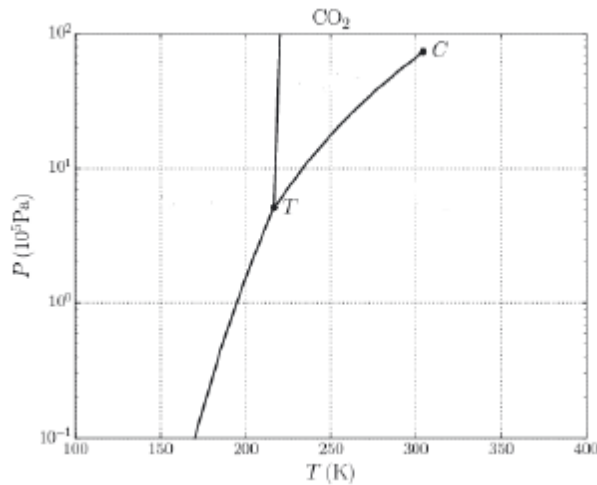
#### Exercice 1 : Etats du dioxyde de carbone

★★★

Ref. 0166

- ✓ *Diagramme des phases*
- ✓ *Courbe d'analyse thermique*

La figure suivante montre le diagramme ( $P, T$ ) du dioxyde de carbone.



- 1) Placer les différents états de la matière sur le diagramme.
- 2) On se place dans les conditions initiales suivantes  $T_1 = 250\text{ K}$ ,  $P_1 = 10\text{ bar}$ . Placer ce point (1) dans le diagramme et en déduire dans quelle phase se trouve le dioxyde de carbone dans l'état initial.
- 3) Partant de cet état, on comprime lentement le dioxyde de carbone à température constante, pour terminer à la pression  $P_2 = 50\text{ bar}$ . Placer le point (2) sur le graphe, en déduire dans quelle phase se trouve le dioxyde de carbone dans l'état final.
- 4) Tracer l'allure du graphe qui représente la pression du  $CO_2$  en fonction du temps.
- 5) Faire la même analyse si à la place d'une compression isotherme, on réalise un refroidissement lent à pression constante amenant le  $CO_2$  dans l'état final  $T_3 = 200\text{ K}$ ,  $P_3 = 10\text{ bar}$ . On tracera cette fois l'évolution de la température avec le temps.

**Exercice 2 : Etude d'un ballon d'eau chaude ♥**

★★★  
Ref. 0167

- ✓ Diagramme de Clapeyron de l'équilibre liquide-vapeur
- ✓ Théorème des moments

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 ne contient que de l'eau. Suite à un échauffement accidentel, l'eau maintenue à  $T_0 = 333\text{ K}$  passe à la température  $T = 773\text{ K}$ .

La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait de constante  $R = 8,31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . L'équation d'état de l'eau liquide dans le domaine étudié est donnée par la relation :  $\ln \frac{V}{V_{ref}} = \alpha(T - T_{ref}) - \chi_T(P - P_{ref})$  avec  $\alpha = 3,0 \cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ ,  $\chi_T = 5,0 \cdot 10^{-10}\text{ Pa}^{-1}$  et  $V_{ref}, T_{ref}$  et  $P_{ref}$  les valeurs des variables d'état dans un état de référence pris dans le domaine liquide.

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

On fournit le diagramme des isothermes d'Andrews de l'eau ( $P, v$ ).

- 1) On suppose le ballon rempli exclusivement d'eau liquide. Evaluer l'augmentation de pression suite à l'échauffement accidentel. Conclure.
- 2) Lorsqu'il est rempli, le ballon contient une masse  $m_1 = 50\text{ kg}$  d'eau.
  - a) Sous quel(s) état(s) se trouve l'eau contenue dans le ballon à  $T_0$  puis à  $T$  ? Justifier.
  - b) Déterminer la composition du mélange liquide-gaz dans le ballon à  $T_0$ .
  - c) Déterminer la pression  $P_1$  dans le ballon après l'échauffement accidentel.
- 3) Le ballon est maintenant presque vide et contient seulement une masse  $m_2 = 400\text{ g}$  d'eau. Reprendre les questions précédentes et déterminer graphiquement la pression  $P_2$  à l'issue de l'échauffement.

4) Lorsqu'on stocke un fluide, est-il préférable que le volumique massique  $v$  soit supérieur ou inférieur au volume massique critique  $v_c$  pour éviter une explosion ?

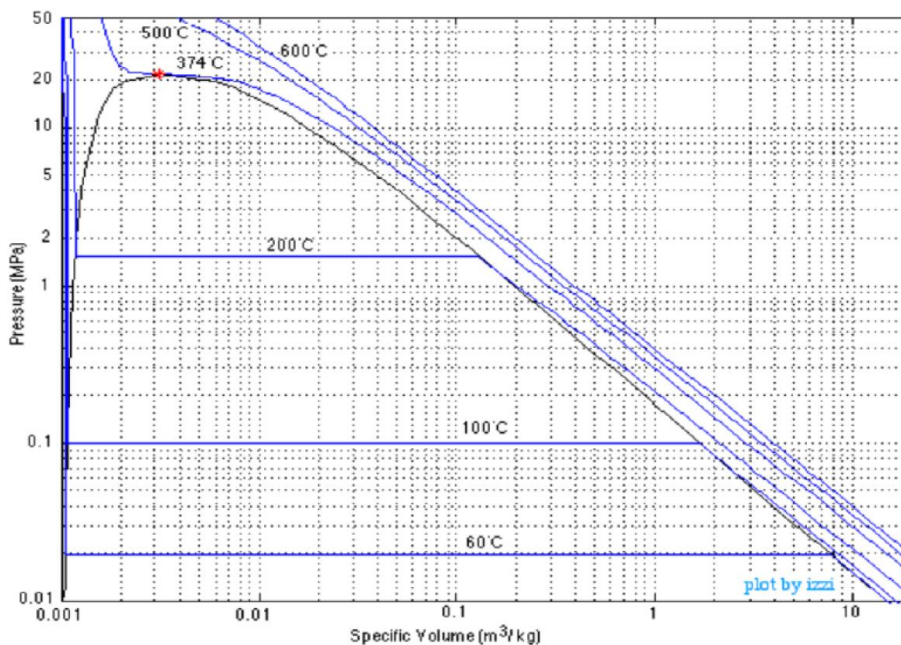


Figure 1 – Diagramme de Clapeyron de l'eau

**Exercice 3 : Formation de glaçons ♥**

★★★  
Ref. 0168

- ✓ Bilan enthalpique
- ✓ Bilan entropique

On remplit un bac à glaçons d'eau et on le place dans un congélateur.

Le bac à glaçons permet de faire 12 glaçons, chacun de masse  $m = 15,0\text{ g}$ .



Le congélateur est maintenu à la température  $T_2 = -18,0^\circ\text{C}$  et l'eau liquide est initialement à la température  $T_1 = 25,0^\circ\text{C}$ .

On attend jusqu'à atteindre l'équilibre thermique.

On donne  $c_l = 4,18\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  la capacité thermique massique de l'eau liquide,  $c_s = 2,09\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  celle de la glace et  $\Delta_{fusion}h = 333\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  l'enthalpie massique de fusion de la glace à  $T = 273\text{ K}$ .

- 1) Déterminer l'état final et décrire les différentes étapes de la transformation.
- 2) Déterminer la variation d'entropie de l'eau au cours de la transformation. Commenter son signe.
- 3) Calculer l'entropie échangée et l'entropie créée. Commenter.

**Exercice 4 : Utilisation de tables thermodynamiques ♥**

★★★  
Ref. 0169

- ✓ Théorème des moments

On utilise souvent des tables donnant les grandeurs massiques des différents corps en fonction de la température et de la pression.

Vapeur d'eau saturante $P = 10 \text{ bar}$ $\theta = 179,86^\circ\text{C}$	Volume massique		Enthalpie massique	
	liquide	vapeur	liquide	vapeur
	$v_l(\text{m}^3.\text{kg}^{-1})$	$v_v(\text{m}^3.\text{kg}^{-1})$	$h_l(\text{kJ}.\text{kg}^{-1})$	$h_v(\text{kJ}.\text{kg}^{-1})$
	$1,127.10^{-3}$	0,1947	761,2	2772

Extrait d'une table pour une vapeur d'eau saturante

Un ballon de volume  $V = 10 \text{ m}^3$  contient  $m = 169 \text{ kg}$  d'eau sous 10 bars. Quel est l'état de l'eau ? On précisera sa pression et sa température, son titre en vapeur ainsi que son enthalpie totale.

**Exercice 5 : Evolution d'un mélange eau-glace ♥**

★★★

Ref. 0170

- ✓ Calorimétrie
- ✓ Bilan enthalpique

Les transformations étudiées dans cet exercice se font dans un calorimètre de capacité thermique négligeable.

- 1) On plonge dans une masse  $m_1 = 150 \text{ g}$  d'eau liquide de température  $T_1 = 100^\circ\text{C}$  un bloc de glace de masse  $m_2 = 40 \text{ g}$  de température  $T_2 = -40^\circ\text{C}$ . Quel est l'état du système à l'équilibre (composition et température) ?
- 2) Même question avec 200 g de glace.

On donne  $c_l = 4,18 \text{ kJ}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  la capacité thermique massique de l'eau liquide,  $c_s = 2,09 \text{ kJ}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  celle de la glace et  $\Delta_{fusion}h = 333 \text{ kJ}.\text{kg}^{-1}$  l'enthalpie massique de fusion de la glace à  $T = 273 \text{ K}$ .

**Exercice 6 : Vaporisation d'un volume d'eau**

★★★

Ref. 0171

- ✓ Bilan énergétique
- ✓ Bilan entropique

On étudie la vaporisation de l'eau. On envisage les 2 processus suivants :

- Une masse  $m = 1 \text{ g}$  d'eau liquide est enfermée, à  $T = 373 \text{ K}$ , sous la pression  $P_0 = 1 \text{ bar}$ , dans un cylindre fermé par un piston et en contact avec un thermostat. Par déplacement lent du piston, on augmente le volume à température constante et l'on s'arrête dès que toute l'eau est vaporisée ; le volume est alors égal à  $V = 1,7 \text{ L}$ .
- On introduit rapidement la masse  $m$  de 1 g d'eau liquide, initialement à  $T = 373 \text{ K}$  et sous la pression de 1 bar, dans un récipient fermé, de volume  $V = 1,7 \text{ L}$ , initialement vide et en contact avec un thermostat de même température.

On néglige le volume massique de l'eau liquide devant le volume massique de la vapeur d'eau.

- 1) Calculer dans chaque cas l'énergie thermique, la variation d'énergie interne et l'entropie créée.
- 2) On introduit maintenant  $m = 1 \text{ g}$  d'eau liquide dans un récipient initialement vide de volume  $V = 1 \text{ L}$ . Déterminer la fraction massique de la vapeur.

On donne la pression de vapeur saturante à  $T$  :  $P_{sat}(373 \text{ K}) = 1 \text{ bar}$  et  $M(\text{eau}) = 18 \text{ g/mol}$ . On donne la chaleur latente de vaporisation  $L_{vap} = 2250 \text{ kJ}.\text{kg}^{-1}$ .

**Exercice 7 : Neige artificielle**

★★★  
Ref. 0172

- ✓ Transformation infinitésimale
- ✓ Transfert thermique conducto-convectif

La neige artificielle est obtenue en pulvérisant, à l'aide de canons à neige, de fines gouttes d'eau liquide à  $T_i = 10^\circ\text{C}$  dans l'air ambiant à la température  $T_{ext} = -15^\circ\text{C}$ .

On propose de calculer le temps mis par une goutte d'eau pour passer de l'état liquide à l'état solide. On suppose que la goutte d'eau est sphérique de rayon  $R = 0,2\text{ mm}$  et que sa température à tout instant est uniforme.

À l'interface eau-air, le flux thermique  $\delta\Phi$  à travers un élément de surface  $dS$  dans le sens de la normale extérieure  $\vec{n}$  est donnée par la loi des transferts conducto-convectifs  $\delta\Phi = h [T(t) - T_{ext}] dS$  où  $T(t)$  est la température de la goutte, supposée uniforme, à l'instant  $t$ .  $h$  est une constante que l'on prendra égale à  $h = 65\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{ K}^{-1}$ .



On donne  $c_l = 4,18\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  la capacité thermique massique de l'eau liquide,  $c_s = 2,09\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  celle de la glace, l'enthalpie massique de fusion de la glace  $\Delta_{fusion}h = 333\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  et la masse volumique de l'eau liquide  $\rho = 10^3\text{ kg/m}^3$ .

- 1) En supposant la goutte indéformable, en équilibre mécanique avec le milieu ambiant, établir l'équation différentielle régissant la variation temporelle de la température  $T(t)$  de la goutte d'eau liquide.
- 2) Résoudre puis calculer le temps  $t_0$  mis par la goutte d'eau liquide pour atteindre la température  $T_0 = -5^\circ\text{C}$ .

À cet instant, la goutte est toujours liquide alors même qu'elle devrait être solide compte tenu de sa température, phénomène appelé surfusion. On suppose qu'à l'instant  $t_0$  une petite perturbation fait cesser la surfusion : la température remonte brutalement à  $0^\circ\text{C}$ , et la goutte se solidifie partiellement de manière instantanée.

- 3) Calculer la fraction  $x$  de liquide restant à solidifier après la rupture de la surfusion. On admettra pour cela la transformation adiabatique car très rapide.
- 4) Calculer le temps nécessaire à la solidification du reste de l'eau liquide.

**Exercice 8 : Changement d'état dans 2 compartiments**

★★★  
Ref. 0173

- ✓ Bilan énergétique
- ✓ Bilan entropique

Un cylindre de volume  $V = 10\text{ L}$  est séparé en deux compartiments  $A$  et  $B$  par un piston initialement bloqué à mi-course, de sorte que les volumes initiaux des deux compartiments sont égaux. Le système est maintenu à température constante  $T = 373\text{ K}$ . Le compartiment  $A$  contient une masse  $m_A = 2\text{ g}$  d'eau et le compartiment  $B$  une masse  $m_B = 5\text{ g}$  d'eau.

- 1) Déterminer l'état de l'eau dans chaque compartiment (état physique, pression et titre en vapeur).
- 2) On libère le piston, qui coulisse sans frottements. Préciser l'état final de l'eau dans chaque compartiment.
- 3) Calculer l'entropie créée durant le processus. Commenter.

On donne à  $T = 373\text{ K}$ , la pression de vapeur saturante de l'eau  $P_{sat} = 1\text{ bar}$  et le volume massique de la vapeur saturante  $v_v = 1.67\text{ m}^3/\text{kg}$  et la chaleur latente de vaporisation  $L_{vap} = 2250\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . La constante des gaz parfaits est  $R = 8.314\text{ J}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18\text{ g/mol}$ .