



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

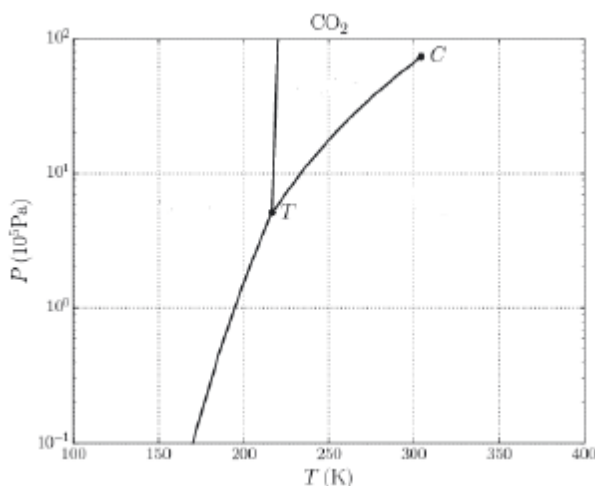
Exercice 1 : Etats du dioxyde de carbone

★★★

Ref. 0167

- ✓ *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. 0168

- ✓ 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 : $P_{ref} = 1,00\text{ bar}$ et $T_{ref} = 293\text{ K}$. On note $M = 18,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ la masse molaire de l'eau.

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

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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 ?

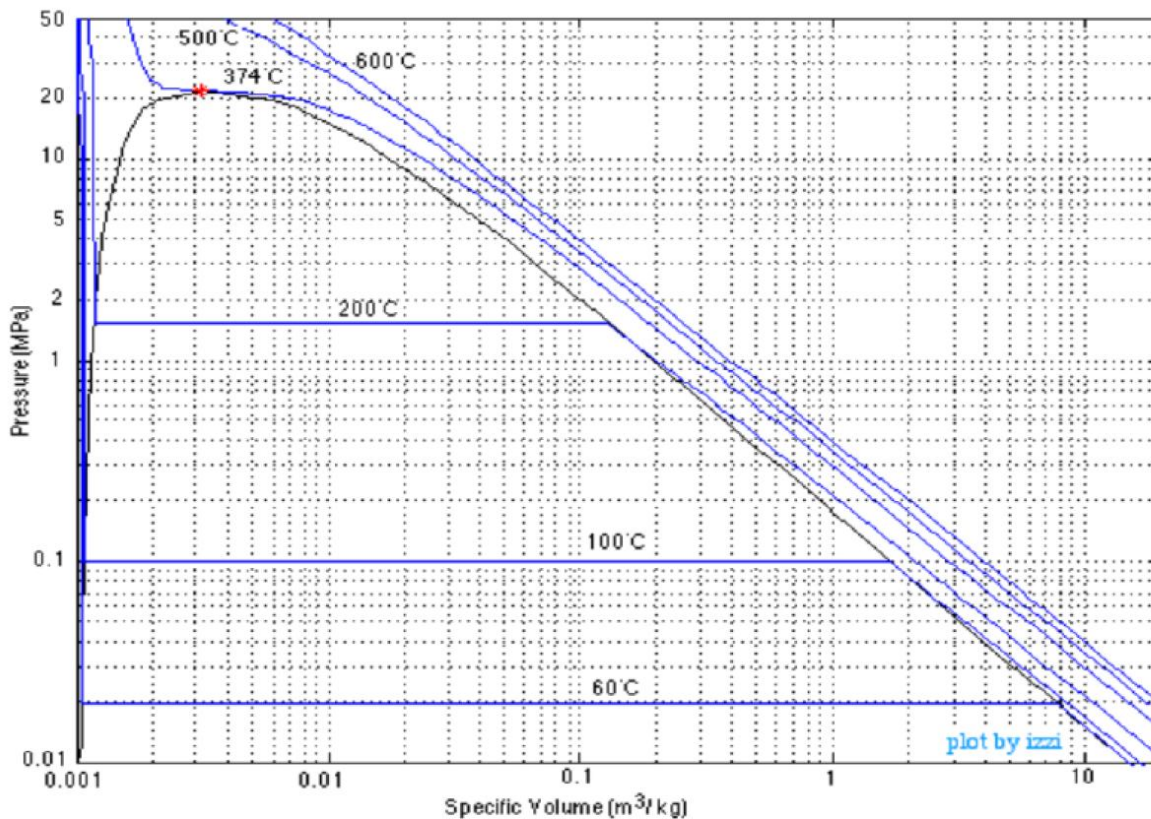


Figure 1 – Diagramme de Clapeyron de l'eau

4) Le ballon a la forme d'un cylindre vertical de 1 m de hauteur complètement fermée. Il contient dans le fond une hauteur de 10 cm d'eau liquide surmontée de sa vapeur saturante, à l'exclusion de tout autre gaz. Le tout est à l'équilibre à 100 °C. On porte maintenant le ballon à 200°C. De combien a baissé le niveau de l'eau liquide en admettant que la pression de vapeur saturante est donnée par la formule de Duperray ? Quelle est la pression finale si la hauteur initiale est de 5 mm ?

Pour l'eau, la formule de Duperray fonctionne bien entre 100 et 200 °C : $P_{sat} = \left(\frac{t}{100}\right)^4 (P_{sat} \text{ en bar et } t \text{ en } ^\circ\text{C})$.

Exercice 3 : Formation de glaçons ♥

★★★
Ref. 0169

- ✓ 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. Commentée.

Exercice 4 : Utilisation de tables thermodynamiques ♥

★★★

Ref. 0170

✓ *Théorème des moments*

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

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

Vapeur d'eau saturante $P = 10 \text{ bar}$ $\theta = 179,86^\circ\text{C}$	Volume massique		Enthalpie massique	
	liquide	vapeur	liquide	vapeur
	$v_l (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	$v_v (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	$h_l (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$h_v (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
	$1,127 \cdot 10^{-3}$	0,1947	761,2	2772

Un ballon de volume $V = 10 \text{ m}^3$ contient $m = 169 \text{ kg}$ d'eau sous 10 bar.

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. 0171

✓ *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 150 g de glace.

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 $T = 273 \text{ K}$.

Exercice 6 : Vaporisation d'un volume d'eau

★★★

Ref. 0172

✓ *Bilan énergétique*

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

- Une masse m de 1 g d'eau liquide est enfermée, à $T = 373 \text{ K}$, sous la pression de 1 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 1,7 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 1,7 L, initialement vide et en contact avec un thermostat de même température.

Calculer dans chaque cas l'énergie thermique fournie par le thermostat et les variations d'énergie interne et d'enthalpie. On donne la chaleur latente de vaporisation $L_{vap} = 2250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Exercice 7 : Neige artificielle

★★★

Ref. 0173

- ✓ 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 $d\Phi$ à travers un élément de surface dS dans le sens de la normale extérieure \vec{n} est donnée par la loi des transferts convecto-conductifs $d\Phi = h [T(t) - T_{ext}] dS$ 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 que l'équation différentielle régissant la variation temporelle de la température $T(t)$ de la goutte d'eau liquide.
- 2) En déduire le temps t_0 mis par la goutte d'eau liquide pour atteindre la température $T(t_0) = -5^\circ\text{C}$.

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°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. On néglige également la variation de volume due au changement de masse volumique.
- 4) Calculer le temps nécessaire à la solidification du reste de l'eau liquide.

Exercice 7 : Changement d'état dans 2 compartiments

★★★

Ref. 0174

- ✓ 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.
- 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 $v_v = 1.67 \text{ m}^3/\text{kg}$. La constante des gaz parfaits est $R = 8.314 \text{ J}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$.