

TD T4 – Transition de phase

Correction

Exercice 1 – Vapeur sèche ou saturante ?

1. Supposons que toute l'eau reste à l'état de vapeur. En assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait, la pression dans l'enceinte vaut alors

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{M_{\text{H}_2\text{O}}V} = 8,6 \times 10^4 \text{ Pa} = 0,86 \text{ bar} < P_{\text{sat}}.$$

L'eau est donc intégralement à l'état de vapeur : l'état d'équilibre est une **vapeur sèche**.

2. Avec $V = 10 \text{ L}$, on obtiendrait une pression de $P = 1,7 \text{ bar} > P_{\text{sat}}$ ce qui n'est pas possible : l'état d'équilibre correspond à une coexistence de liquide et de vapeur, c'est-à-dire à une **vapeur saturante**.

En négligeant le volume occupé par le liquide, la masse de vapeur s'exprime avec la loi des gaz parfaits :

$$m_{\text{vap}} = \frac{P_{\text{sat}} M_{\text{H}_2\text{O}} V}{RT} = 5,8 \text{ g}.$$

Le reste de l'eau est à l'état liquide, d'où $m_{\text{liq}} = m - m_{\text{vap}}$. Finalement, les fractions massiques d'eau liquide et vapeur valent

$$w_{\text{liq}} = 42 \% \quad \text{et} \quad w_{\text{vap}} = 58 \%.$$

Le volume occupé par le liquide vaut 4,2 mL, soit 0,042 % du volume total de l'enceinte, ce qui est bien négligeable.

Exercice 2 – Diazote liquide ou gazeux

1. Le point critique, au sommet de la courbe de saturation, se situe à une pression proche de 35 bar. Sa température est très légèrement supérieure à celle de l'isotherme à -150°C . On a donc

$$P_c \approx 35 \text{ bar} \quad \text{et} \quad T_c \approx -145^\circ\text{C}.$$

2. On cherche l'intersection entre l'isotherme à 0°C et l'isobare à 1 bar. Elle se situe à droite de la courbe de rosée, ce qui correspond au domaine de la vapeur : le diazote est donc à l'état de **gaz** dans ces conditions.

Graphiquement, on lit

$$v \approx 0,85 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}.$$

La loi des GP donne

$$v_v = \frac{RT}{PM_{\text{N}_2}};$$

A.N. : $v_v = 0,81 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, ce qui est proche de la valeur obtenue graphiquement. Le modèle du GP est donc convenable dans ces conditions de température et pression.

3. La température du diazote dans le Dewar est légèrement supérieure à celle de l'isotherme à -200 °C pour laquelle la pression de vapeur saturante vaut $0,6\text{ bar}$. On peut donc estimer

$$T \approx -195\text{ °C.}$$

4. Le volume massique du système diphasé vaut $v = V/m = 8,0 \times 10^{-3}\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Graphiquement, sous une pression de 1 bar , on lit $v_\ell \approx 1,2 \times 10^{-3}\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $v_v \approx 0,21\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. On applique le théorème des moments

$$w_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell}.$$

A.N. : $w_v = 0,033$. Le système est donc composé à $3,3\%$ en masse de vapeur et à $96,7\%$ de liquide.

5. Le diazote s'évapore et s'échappe du Dewar, à raison de $0,12\text{ L}$ de liquide par jour, soit, en utilisant le volume massique du liquide sous 1 bar , environ 100 g par jour.

Exercice 3 – Remplissage d'une bouteille de gaz

1. On a

$$v = 1/\rho.$$

A.N. : $v_c = 4,4 \times 10^{-3}\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $v_\ell = 1,7 \times 10^{-3}\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $v_v = 0,40\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

2. Par définition

$$\varphi_v = \frac{V_v}{V_v - V_\ell} = \frac{mw_v v_v}{m(w_v v_v + (1 - w_v)v_\ell)} \quad \text{d'où} \quad w_v = \frac{\varphi_v v_v}{v_v + \varphi_v(v_\ell - v_v)}.$$

A.N. : Avec $\varphi_v = 1 - 0,85 = 0,15$, on obtient $w_v = 7,5 \times 10^{-4}$.

3. En appliquant le théorème des moments, on obtient directement

$$v = w_v(v_v - v_\ell) + v_\ell.$$

A.N. : $v = 2,0 \times 10^{-3}\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

4. L'interprétation nécessite de représenter l'allure du diagramme de Clapeyron. Pour un chauffage isochore, donc à $v = \text{cste}$, le titre en vapeur diminue puisque $v_\ell < v < v_c$: le chauffage entraîne ici une liquéfaction du gaz.

Avec un titre en vapeur plus faible, une élévation de température conduit plus rapidement à un état où le butane est entièrement liquide. La pression augmente alors très rapidement ce qui pose un risque d'explosion.

Exercice 4 – Formation de la neige artificielle

1. On applique le premier principe sur l'enthalpie à la goutte entre les instants t et $t + dt$, où la température varie de T à $T + dT$, pour une évolution isobare :

$$dH = \delta Q,$$

avec

$$dH = \rho \frac{4}{3} \pi R^3 c (T(t + dt) - T(t)) \underset{\text{DL1}}{\approx} \rho \frac{4}{3} \pi R^3 c \frac{dT}{dt} dt$$

et

$$\delta Q = 4\pi R^2 h (T_a - T(t)) dt.$$

Après calcul :

$$\boxed{\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = \frac{T_a}{\tau}, \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{\rho c R}{3h}.}$$

2. On résout l'équation différentielle obtenue en tenant compte des conditions initiales, puis on cherche l'instant t pour lequel $T(t) = T_2$. On obtient (...)

$$\boxed{t = \tau \ln \left(\frac{T_1 - T_a}{T_2 - T_a} \right).}$$

A.N. : $t = 3,9$ s.

3. On considère la transformation au cours de laquelle la goutte passe de T_2 à un équilibre liquide – solide à $T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$. Les transformations sont isobares.

Pour l'eau qui reste liquide, de masse wm , on a

$$\Delta H_1 = wmc(T_{\text{fus}} - T_2).$$

Pour l'eau qui se solidifie, de masse $(1 - w)m$, on doit considérer la transformation où l'eau se réchauffe jusqu'à 0°C , puis se solidifie, d'où

$$\Delta H_2 = (1 - w)mc(T_{\text{fus}} - T_2) - (1 - w)m\Delta_{\text{fus}}h.$$

La transformation de la goutte est supposée adiabatique, d'où en utilisant l'additivité de l'enthalpie $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, d'où

$$\boxed{w = 1 - \frac{c(T_{\text{fus}} - T_2)}{\Delta_{\text{fus}}h}.}$$

A.N. : $w = 0,94$.

4. Lors de la solidification, la température T_{fus} de la goutte reste constante, donc la puissance perdue par convection thermique est constante, d'où

$$\boxed{\Delta t = \frac{\rho R w \Delta_{\text{fus}} h}{3h(T_{\text{fus}} - T_a)}.$$

A.N. : $\Delta t = 21,5$ s.

Exercice 5 – Surfusion de l'eau

1. On suppose que le système {masse m d'eau} est entièrement solide à la température T_f à la fin de la transformation. On décompose la transformation :

- chauffage de T_1 à $T_0 = 0^\circ\text{C}$;
- solidification à T_0 ;
- refroidissement de T_0 à T_f .

La transformation est adiabatique et à pression constante avec équilibre aux états initial et final sans travail autre que celui des forces de pression, le premier principe sur l'enthalpie donne $\Delta H = 0$. D'autre part, l'enthalpie est une fonction d'état, d'où

$$\Delta H = m(c_\ell(T_0 - T_1) + \Delta_{\text{sol}}h + c_s(T_f - T_0)).$$

Avec $\Delta_{\text{sol}}h = -\Delta_{\text{fus}}h$, on obtient

$$T_f = T_0 + \frac{\Delta_{\text{fus}}h - c_\ell(T_0 - T_1)}{c_s} = 411 \text{ K} > T_0.$$

Cette température est incompatible avec de l'eau solide à pression ambiante, l'hypothèse initiale est fautive et **l'eau se trouve dans un état diphasé** à l'équilibre.

2. Pour un état final diphasé liquide – solide, la température à l'équilibre est T_0 , d'où

$$T_2 = T_0.$$

On distingue le système Σ_1 formé par la masse m_s d'eau qui se solidifie, du système Σ_2 constitué par l'eau qui reste liquide. Le système Σ_2 subit un simple chauffage de T_1 à T_0 . On décompose la transformation subie par le système Σ_1 en un chauffage de T_1 à T_0 , suivi d'une solidification à T_0 .

En appliquant le premier principe au système $\Sigma_1 + \Sigma_2$, avec les mêmes hypothèses que précédemment, on obtient finalement

$$m_s = \frac{mc_\ell(T_0 - T_1)}{\Delta_{\text{fus}}h}.$$

A.N. : $m_s = 3 \text{ g}$.

3. Pour le système Σ_2 :

$$\Delta S_2 = (m - m_s) \ln \left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_1} \right).$$

Pour le système Σ_1 :

$$\Delta S_1 = m_s \ln \left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_1} \right) + m_s \frac{\Delta_{\text{sol}}h}{T_{\text{fus}}}.$$

En appliquant le deuxième principe au système $\Sigma_1 + \Sigma_2$ qui subit une transformation adiabatique et par additivité de l'entropie, on a

$$S_c = \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m \ln \left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_1} \right) - m_s \frac{\Delta_{\text{fus}}h}{T_{\text{fus}}}.$$

A.N. : $S_c = 77 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1} > 0$: la transformation est irréversible.

Exercice 6 – Vaporisation d'une masse d'eau

1. Cette évolution correspond, dans le diagramme de Clapeyron, à une isobare entre la courbe d'ébullition et la courbe de rosée, au cours de laquelle le volume massique du système passe de celui du liquide à celui de la vapeur.
2. Par application de la loi des GP à la vapeur d'eau :

$$V_1 = \frac{mRT}{PM}.$$

A.N. : $V_1 = 1,7 \text{ L}$.

3. La transformation est isobare : on applique le premier principe sur l'enthalpie

$$m\Delta_{\text{vap}}h = Q.$$

A.N. : $Q = 2,25 \text{ kJ}$.

4. Par définition lors de la vaporisation, on a :

$$\Delta S = m \frac{\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}} \quad \text{et} \quad S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{vap}}} = m \frac{\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}}.$$

A.N. : $\Delta S = S_{\text{éch}} = 6,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

En appliquant le deuxième principe, on trouve $S_c = 0$: la transformation est réversible.

Exercice 7 – Évaporation et réversibilité

1. La masse maximale m_{max} d'eau qui peut s'évaporer dans le volume V du sas à la température T est donnée par

$$m_{\text{max}} = \frac{P_{\text{sat}}(T)VM}{RT} = 0,15 \text{ kg} < 1 \text{ kg}.$$

À l'équilibre, on a donc $m_2 = m_{\text{max}} = 0,15 \text{ kg}$ et $m_1 = 1 \text{ kg} - m_2 = 0,85 \text{ kg}$.

2. On considère la transformation où le fluide passe intégralement de l'état liquide à l'état vapeur, à la température T^* et à la pression $P_{\text{sat}}^* = P_{\text{sat}}(T^*)$. Par définition, $H = U + PV$, soit pour un système fermé, $h = u + Pv$. On a donc :

$$\Delta_{\text{vap}}h(T^*) = \Delta_{\text{vap}}u(T^*) + \Delta(Pv) = \Delta_{\text{vap}}u(T^*) + (P_{\text{sat}}^*v_v - P_{\text{sat}}^*v_\ell).$$

Puisque $v_v \gg v_\ell$ et avec $v_v = \frac{RT^*}{P_{\text{sat}}^*M}$, on obtient finalement

$$\Delta_{\text{vap}}h(T^*) \approx \Delta_{\text{vap}}u(T^*) - \frac{RT^*}{M} = 2,1 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

3. La masse m_1 reste liquide et à la même température, d'où $\Delta U_1 = 0$.
4. La masse m_2 d'eau s'évapore à la température T alors que les enthalpies et énergies internes de vaporisation sont données à la température T^* . Puisqu'il s'agit de fonctions d'état, on peut imaginer la transformation fictive suivante :

- chauffage de l'eau liquide de T à T^* ;
- vaporisation à T^* ;
- refroidissement de l'eau vapeur de T^* à T .

Ces transformations se font à **volume constant** : la relation de Mayer permet d'obtenir la capacité thermique massique à volume constant de la vapeur $c_v = c_p - R/M$. On obtient finalement

$$\Delta U_2 = m_2 \left(c(T^* - T) + \Delta_{\text{vap}}u(T^*) + \left(c_p - \frac{R}{M} \right) (T - T^*) \right) = 338 \text{ kJ}.$$

5. On applique le premier principe aux masses m_1 et m_2 d'eau en exploitant l'additivité de l'énergie interne. Sans force extérieure, on a

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = Q,$$

d'où $Q = \Delta U_2 > 0$. Le transfert thermique se fait de la paroi vers l'eau.

6. On a

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta U_2}{T} = 1,16 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

7. La transformation associée à ΔU_2 correspond à la vaporisation d'une masse m_2 d'eau à la température T , d'où directement :

$$\Delta_{\text{vap}}u(T) = \frac{\Delta U_2}{m_2}.$$

La relation entre $\Delta_{\text{vap}}u(T)$ et $\Delta_{\text{vap}}h(T)$ établie précédemment reste valable à la température T , soit

$$\Delta_{\text{vap}}h(T) \approx \Delta_{\text{vap}}u(T) + \frac{RT}{M} = 2,4 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

On en déduit, pour la masse m_2 qui s'évapore

$$\Delta S_2 = m_2 \frac{\Delta_{\text{vap}}h(T)}{T}.$$

Puisque la masse m_1 ne change ni de température, ni d'état, on a $\Delta S_1 = 0$. Finalement, par additivité de l'entropie, on obtient pour les deux masses d'eau

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_2 \frac{\Delta_{\text{vap}}h(T)}{T} = 1,22 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

8. En appliquant le deuxième principe aux deux masses d'eau on obtient

$$S_c = \Delta S - S_{\text{éch}} = 68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0.$$

La transformation est donc irréversible, ce qui était prévisible : l'eau, initialement intégralement liquide en contact avec le vide forme un système qui n'est pas à l'équilibre.

9. Cf. Ex. 6.