

TD 25 : Changements d'état d'un corps pur - corrigé

★ Exercice 1 : Équilibre liquide-vapeur de l'eau

1. On fait l'hypothèse que l'eau se trouve entièrement à l'état vapeur à l'équilibre. Dans ce cas on détermine la pression de vapeur d'eau à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$P_{\text{eau}} = \frac{mRT}{MV} = 0,17 \text{ bar}$$

La pression calculée est inférieure à la pression de vapeur saturante, à la température de l'enceinte. **L'hypothèse est validée.**

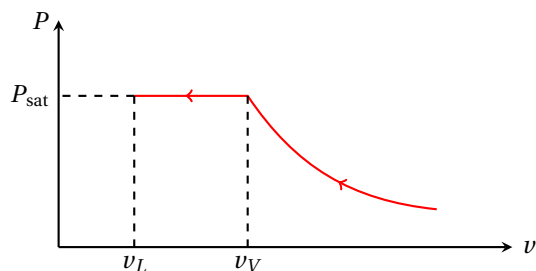
2. La première goutte d'eau liquide apparaît lorsque la pression atteint la pression de vapeur saturante :

$$P_{\text{eau}} = \frac{mRT}{MV_V} = P_{\text{sat}} \iff V_V = \frac{mRT}{P_{\text{sat}}M} = 1,7 \text{ L}$$

La dernière bulle de vapeur disparaît lorsque l'eau est entièrement à l'état liquide. Connaissant sa masse volumique, on en déduit le volume qu'elle occupe :

$$V_L = \frac{m}{\rho} = 1,0 \text{ mL}$$

3. Le chemin suivi a l'allure ci-dessous (portion d'une isotherme d'Andrews) :



4. Le volume est tel que $V_L < V < V_V$ donc $v_L < v < v_V$. On se trouve donc sur le palier de changement d'état et **l'eau est en équilibre diphasé liquide /vapeur**. Pour déterminer la masse d'eau vapeur, on peut utiliser le théorème des moments :

$$x_L = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{V - V_L}{V_V - V_L} = 0,59 \iff \begin{cases} m_V = x_V m = 0,58 \text{ g} \\ m_L = x_L m = (1 - x_V) m = 0,42 \text{ g} \end{cases}$$

Rq 1 : Les écritures du théorème des moments avec les volumes massiques ou les volumes sont parfaitement équivalentes. On passe de l'une à l'autre en multipliant (ou divisant) le numérateur et le dénominateur par la masse totale m d'eau.

Rq 2 : On aurait pu retrouver ces masses sans utiliser le théorème des moments (méthode à retenir si l'on n'a pas déjà calculé V_V et V_L préalablement). Pour simplifier, il est courant de faire l'approximation que dans un mélange diphasé L/V, le volume de phase liquide est négligeable devant celui de phase

vapeur (à cause de l'écart de densité ; cette approximation est valable, sauf si x_V est quasi-nul). Dans ce cas, on assimile l'eau vapeur à un gaz parfait, de pression $P_{\text{sat}}(T)$, qui occupe un volume $V_L \approx V$ et on trouve la masse d'eau vapeur à partir de la loi des gaz parfaits :

$$m_L = \frac{P_{\text{sat}}VM}{RT} = 0,58 \text{ g}$$

★★ Exercice 2 : Mélange eau-glace

1. On applique le premier principe au système constitué de tout ce qui se trouve dans le calorimètre. La transformation est isobare et adiabatique donc $\Delta H = 0$.

Pour réaliser le bilan enthalpique on fait l'hypothèse suivante : **à l'état final l'eau est entièrement liquide**, à une température θ_f que l'on va chercher à déterminer. On exploite l'extensivité de l'enthalpie :

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

où ΔH_1 est la variation d'enthalpie de la masse m_1 initialement sous forme de glace et ΔH_2 est la variation d'enthalpie de la masse m_2 d'eau liquide. On exprime ces variations d'enthalpie **sur le chemin arbitraire suivant** :

- Pour la masse m_1 :
 - échauffement de la glace à pression constante de θ_1 à $\theta_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$: $\Delta H_1^1 = m_1 c_1 (\theta_{\text{fus}} - \theta_1)$;
 - fusion à θ_{fus} et P constants : $\Delta H_1^2 = m_1 L_{\text{fus}}(273)$;
 - échauffement de l'eau **devenue liquide** de θ_{fus} à θ_f : $\Delta H_1^3 = m_1 c_2 (\theta_f - \theta_{\text{fus}})$.
- Pour la masse m_2 :
 - refroidissement à pression constante de θ_2 à θ_f : $\Delta H_2 = m_2 c_2 (\theta_f - \theta_2)$.

On écrit le bilan enthalpique global :

$$\Delta H = 0 \iff m_1 c_1 (\theta_{\text{fus}} - \theta_1) + m_1 L_{\text{fus}}(273) + m_1 c_2 (\theta_f - \theta_{\text{fus}}) + m_2 c_2 (\theta_f - \theta_2) = 0$$

On isole enfin la température θ_f :

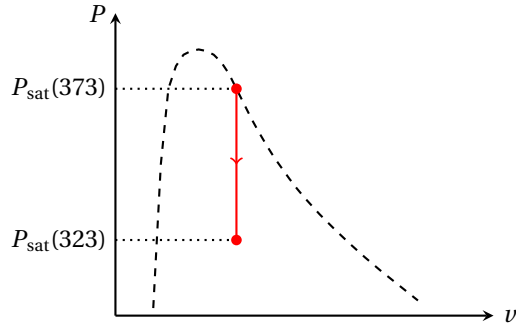
$$\theta_f = \frac{m_1 c_2 \theta_{\text{fus}} + m_2 c_2 \theta_2 - m_1 c_1 (\theta_{\text{fus}} - \theta_1) - m_1 L_{\text{fus}}(273)}{(m_1 + m_2) c_2} = 6,0^\circ\text{C}$$

La température finale est supérieure à θ_{fus} , ce qui est cohérent avec notre hypothèse initiale. **L'hypothèse est validée ; dans l'état final, l'eau est entièrement à l'état liquide, à la température de $6,0^\circ\text{C}$.**

TD 25 : Changements d'état d'un corps pur - corrigé

★★ Exercice 3 : Changement d'état isochore

1. Dans l'état initial l'eau est sous forme de vapeur saturante. La transformation est **isochore** ; en supposant qu'elle est suffisamment lente pour être qualifiée de quasi-statique le chemin suivi aura l'allure suivante sur un diagramme de Clapeyron :



2. Dans l'état initial, toute l'eau est en phase vapeur. On détermine sa masse avec la loi des gaz parfaits :

$$m_{\text{eau}} = \frac{P_{\text{sat}}(373) VM}{RT_c} = 0,59 \text{ g}$$

Dans l'état final, on détermine à nouveau la masse de vapeur d'eau avec la loi des gaz parfaits :

$$m_v = \frac{P_{\text{sat}}(323) VM}{RT_f} = 0,08 \text{ g}$$

Par conservation de la masse d'eau : $m_\ell = m_{\text{eau}} - m_v = 0,51 \text{ g}$.

3. Pour effectuer les différents bilans on utilise le chemin arbitraire suivant :

- la masse m_{eau} vapeur d'eau se refroidit sans changer d'état, de $(T_c, P_{\text{sat}}(373))$ à $(T_f, P_{\text{sat}}(323))$;
- une masse m_ℓ d'eau se liquéfie à T_f et $P_{\text{sat}}(323)$ constantes.

On effectue le bilan enthalpique :

$$\Delta H = m_{\text{eau}} c_p (T_f - T_c) - m_\ell L_{\text{vap}}(323) = -1,26 \text{ kJ}$$

On effectue le bilan entropique :

$$\Delta S = m_{\text{eau}} \left[c_p \ln \left(\frac{T_f}{T_c} \right) - \frac{R}{M} \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}(323)}{P_{\text{sat}}(373)} \right) \right] - m_\ell \frac{L_{\text{vap}}(323)}{T_f} = -3,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

On effectue le bilan énergétique :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - V(P_{\text{sat}}(323) - P_{\text{sat}}(373)) = -1,17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

4. On applique le premier principe à l'eau. La transformation est isochore donc :

$$Q = \Delta U = -1,17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

On applique le deuxième principe à l'eau :

$$\Delta S = S_e + S_c = \frac{Q}{T_f} + S_c \iff S_c = \Delta S - \frac{Q}{T_f} = \Delta S - \frac{\Delta U}{T_f} = 0,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

★★ Exercice 4 : Compression isotherme de l'air humide

On décrit dans un premier temps l'état initial du système. Après avoir rajouté de la vapeur d'eau à 303 K dans l'enceinte, nous faisons l'hypothèse qu'elle n'est pas présente en quantité suffisante pour que la pression partielle de l'eau atteigne $P_{\text{sat}}(303)$. Par conséquent, nous faisons l'hypothèse qu'il y a un mélange d'air et de vapeur d'eau. Pour vérifier cette hypothèse, nous utilisons la loi de Dalton pour les mélanges de gaz parfaits :

$$P_1 = P_{\text{air},1} + P_{\text{eau},1} \iff P_{\text{eau},1} = P_1 - P_{\text{air},1} = 2,7 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

La pression partielle de vapeur d'eau est inférieure à $P_{\text{sat}}(303) = 4132 \text{ Pa}$, **notre hypothèse est validée**.

On cherche désormais à décrire l'état final. Il y a trois possibilités : soit l'eau est encore entièrement à l'état vapeur, soit elle se trouve sous forme d'un équilibre diphasé L/V, soit elle est entièrement à l'état liquide. On exclut immédiatement la dernière hypothèse car le volume V_2 est trop élevé pour qu'il n'y ait que de l'eau liquide. On peut également exclure la première hypothèse, pour la raison suivante : si l'eau est encore en phase vapeur à l'état final alors sa pression partielle a doublé car le volume est réduit de moitié à température constante. Si tel était le cas, la pression partielle de l'eau serait supérieure à $P_{\text{sat}}(303)$, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse.

Par conséquent, nous considérerons que l'eau est en équilibre L/V à l'état final. On en déduit immédiatement que sa pression partielle est égale à la pression de vapeur saturante :

$$P_{\text{eau},2} = P_{\text{sat}}(303) = 4132 \text{ Pa}$$

L'air, quant à lui, n'a pas changé d'état. Pour la raison invoquée plus haut, sa pression partielle a doublé au cours de la compression : $P_{\text{air},2} = 2,026 \text{ bar}$.

La valeur de la pression partielle de l'eau nous permet de déterminer la masse de vapeur d'eau à l'état final, en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$m_{v2} = \frac{P_{\text{sat}}(303) M V_2}{R T_0} = 30 \text{ mg}$$

Pour déterminer la masse d'eau liquide, on utilise la conservation de la masse totale d'eau au cours de la transformation. Dans l'état initial, la masse de vapeur d'eau se calcule ainsi :

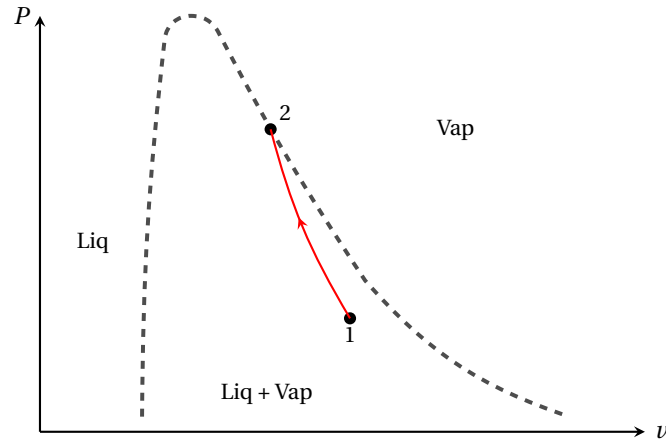
$$m_{\text{eau}} = \frac{P_{\text{eau},1} M V_0}{R T_0} = 39 \text{ mg}$$

La masse d'eau liquide dans l'état final vaut : $m_{\ell 2} = m_{\text{eau}} - m_{v2} = 9 \text{ mg}$.

TD 25 : Changements d'état d'un corps pur - corrigé

★★ Exercice 5 : Compression d'un mélange diphasé

1. D'après l'énoncé l'eau est sous forme d'un mélange diphasé à l'état initial. La transformation est une compression donc la pression augmente et le volume massique diminue. Enfin à l'état final l'eau est sous forme de vapeur saturante ; on se trouve sur la courbe de rosée. Toutes ces informations nous permettent de tracer une allure du chemin suivi.



2. On applique le deuxième principe à l'eau. La compression est adiabatique et réversible donc :

$$\Delta s = 0 \iff s_1 = s_2$$

La valeur de s_2 est connue ($s_2 = s_v(T_2)$ donnée dans les tables). On détermine x grâce au théorème des moments :

$$x = \frac{s_v(T_1) - s_1}{s_v(T_1) - s_\ell(T_1)} \iff x = x = \frac{s_v(T_1) - s_v(T_2)}{s_v(T_1) - s_\ell(T_1)} = 0,2075$$

On calcule w_u avec le premier principe :

$$w_u = \Delta h = h_2 - h_1 = h_v(T_2) - h_1$$

On exprime h_1 avec un nouveau théorème des moments :

$$h_1 = x h_\ell(T_1) + (1 - x) h_v(T_1)$$

et on conclut :

$$w_u = h_v(T_2) - (x h_\ell(T_1) + (1 - x) h_v(T_1)) = 705,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

3. On peut obtenir le résultat par analyse dimensionnelle. Si w_u est le travail par unité de masse en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ et D_m est le débit massique en $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ alors la puissance consommée par le compresseur, en $\text{W} = \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ s'écrit :

$$\mathcal{P} = D_m w_u = 14 \text{ W}$$

★★ Exercice 6 : Création d'entropie au cours d'une vaporisation sous vide

1. On fait l'hypothèse que l'eau est équilibre diphasé L/V, à la température T_e et pression de vapeur saturante $p_{\text{sat}}(T_e)$. On calcule la masse de vapeur d'eau avec la loi des gaz parfaits :

$$m_v = \frac{p_{\text{sat}}(T_e) M V_0}{R T_e} = 83 \text{ mg}$$

Cette valeur est inférieure à la masse d'eau introduite au départ dans l'enceinte ; **L'hypothèse est validée**. L'état final est le suivant :

$$\begin{cases} \text{température : } T_e = 323 \text{ K} \\ \text{pression : } p_{\text{sat}}(T_e) = 12,35 \text{ kPa} \\ \text{masse de vapeur d'eau : } m_v = 83 \text{ mg} \\ \text{masse d'eau liquide : } m_\ell = 917 \text{ mg} \end{cases}$$

2. L'eau se détend dans le vide donc il n'y a pas de travaux de forces de pression ($W = 0$). D'après le premier principe appliqué à l'eau : $\Delta U = Q$. On réalise un bilan énergétique en choisissant un chemin arbitraire (car l'énergie interne est elle aussi une fonction d'état!). On considère le chemin arbitraire suivant :

- une masse $m_v = 83 \text{ mg}$ d'eau se vaporise, à T_e et $p_{\text{sat}}(T_e)$ constantes.

On note que la masse d'eau m_ℓ qui reste à l'état liquide n'a pas changé d'état thermodynamique (même état physique, même pression, même température que dans l'état initial). Seule la partie de l'eau qui se vaporise voit son énergie interne modifiée. On effectue le bilan énergétique de cette transformation :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = m_v L_{\text{vap}}(T_e) - p_{\text{sat}}(T_e)(V_f - V_i)$$

Dans l'état final, l'eau occupe le volume $V_f = V_0 = 1,0 \text{ L}$. Dans l'état initial, le gramme d'eau liquide occupe un volume $V_i = \frac{m}{\rho} = 1 \text{ mL}$. Par la suite, on négligera V_i devant V_0 . On en déduit l'expression du transfert thermique reçu par l'eau au cours de la détente : $Q = m_v L_{\text{vap}}(T_e) - p_{\text{sat}}(T_e) V_0$. On applique ensuite le deuxième principe à l'eau :

$$\Delta S = S_e + S_c = \frac{Q}{T_e} + S_c \iff S_c = \Delta S - \frac{Q}{T_e}$$

On effectue le bilan entropique avec le même chemin arbitraire que précédemment :

$$\Delta S = m_v \frac{L_{\text{vap}}(T_e)}{T_e} = 0,61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

On en déduit l'entropie créée au cours de la transformation réelle :

$$S_c = m_v \frac{L_{\text{vap}}(T_e)}{T_e} - m_v \frac{L_{\text{vap}}(T_e)}{T_e} + \frac{p_{\text{sat}}(T_e) V_0}{T_e} \iff S_c = \frac{p_{\text{sat}}(T_e) V_0}{T_e} = 0,038 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

TD 25 : Changements d'état d'un corps pur - corrigé

★★ Exercice 7 : Arrêt de la surfusion de l'eau

La réaction a lieu en contact avec l'atmosphère, elle est donc **monobare**. D'après l'énoncé, elle est également supposée **adiabatique** car très rapide. Par conséquent, d'après le premier principe, **l'enthalpie de l'eau se conserve au cours de cette transformation**.

On réalise le bilan enthalpique en choisissant le chemin arbitraire suivant :

- l'eau se réchauffe à pression constante de T_1 à $T_{\text{fus}} = 273 \text{ K}$: $\Delta h_1 = c_\ell(T_{\text{fus}} - T_1)$;
- une fraction x_s se solidifie à T_{fus} et p_0 constantes : $\Delta h_2 = -x_s L_{\text{fus}}(273)$.

On isole la fraction massique x_s :

$$\Delta h = 0 = c_\ell(T_{\text{fus}} - T_1) - x_s L_{\text{fus}}(273) \iff x_s = \frac{c_\ell(T_{\text{fus}} - T_1)}{L_{\text{fus}}(273)} = 0,06$$

Suite à l'introduction du germe de glace, **6% de l'eau liquide se solidifie** très rapidement. La température de l'eau remonte alors à 0°C . Si toutefois la température extérieure reste à 268 K , la solidification de l'eau va se poursuivre ensuite plus lentement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau liquide.

★★ Exercice 8 : refroidissement d'eau par évaporation

1. L'eau liquide est en contact avec un air parfaitement sec. Elle se vaporise spontanément jusqu'à ce que la pression partielle en vapeur d'eau atteigne P_{sat} (vu la quantité d'eau liquide au départ dans la bouteille on exclut d'office le cas où toute l'eau liquide s'évaporerait avant que l'on atteigne la saturation).

Comme la vaporisation est un phénomène **endothermique** et qu'on néglige tout transfert thermique avec l'extérieur on peut prévoir que la température va **diminuer** à l'intérieur de la bouteille.

2. La vapeur formée occupe un volume du même ordre que l'eau liquide, or la vapeur est beaucoup moins dense que l'eau liquide (c'est déjà vrai si la vapeur est à pression atmosphérique de 1 bar mais ça l'est encore plus dans le cas présent car T_1 est faible comparée à la température d'ébullition 100°C donc $p_{\text{sat}}(T) \ll 1 \text{ bar}$). On conclut que **la masse de vapeur d'eau formée est négligeable vis-à-vis de la masse initiale d'eau liquide**, autrement que l'on peut faire l'approximation que **le volume d'eau liquide reste constant au cours de cette transformation**.

3. La vapeur d'eau occupe le volume $V_v = \frac{3}{4}V_0$, à la température T_{eq} et la pression P_{sat} . On exprime la masse de vapeur d'eau avec la loi des gaz parfaits :

$$m_{e,v} = \frac{3P_{\text{sat}}MV_0}{4RT_{\text{eq}}}$$

4. On applique le premier principe à toute l'eau se trouvant dans la bouteille. La transformation est adiabatique, à pression supposée constante : $\Delta H = 0$. On exprime le bilan enthalpique en utilisant le chemin arbitraire suivant :

- la masse totale m d'eau liquide se refroidit de T_1 à T_{eq} sans changer d'état ;
- une masse d'eau $m_{e,v}$ se vaporise à T_{eq} et P_{sat} constants.

On exprime la masse totale d'eau liquide, qui occupe initialement le volume $V_0/4$: $m = \frac{V_0}{4\rho}$. On écrit le bilan enthalpique pour les deux étapes du chemin proposé :

$$\begin{cases} \Delta H_1 = \frac{V_0}{4\rho} c_\ell \Delta T \\ \Delta H_2 = m_{e,v} L_v(T_{\text{eq}}) \end{cases}$$

On écrit le bilan enthalpique global :

$$\frac{V_0}{4\rho} c_\ell \Delta T + \frac{3P_{\text{sat}}MV_0}{4RT_{\text{eq}}} L_v(T_{\text{eq}}) = 0 \iff \Delta T = -\frac{3P_{\text{sat}}ML_v(T_{\text{eq}})}{\rho R c_\ell T_{\text{eq}}}$$

Pour effectuer l'application numérique, compte tenu du fait que $\Delta T \ll T_{\text{eq}}$, on fait les approximations suivantes :

$$\frac{1}{T_{\text{eq}}} \simeq \frac{1}{T_1} \quad \text{et} \quad L_v(T_{\text{eq}}) \simeq L_v(T_1) = L_v$$

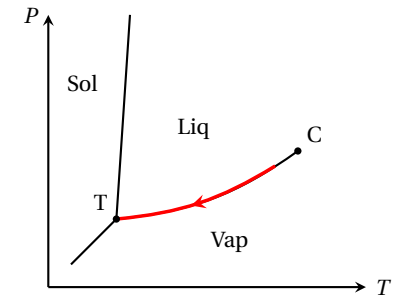
On conclut :

$$\Delta T \simeq -\frac{3P_{\text{sat}}ML_v}{\rho R c_\ell T_1} = -0,04 \text{ K}$$

5. La vapeur formée est aspirée de manière à ce que la pression P_{sat} ne soit jamais atteinte et donc que la vaporisation se poursuive. Par ce moyen on peut obtenir un refroidissement important. Si la vapeur est aspirée lentement on peut faire l'approximation qu'à tout instant l'eau liquide est en équilibre mécanique avec sa vapeur saturante de pression $P_{\text{sat}}(T)$. Comme la vapeur est aspirée la pression de vapeur saturante (et donc la température) diminuent progressivement au cours du temps. Sur un diagramme (P, T) l'eau cheminerait le long de la frontière L/V, vers les températures décroissantes (voir figure ci-contre).

Dans ce cas la vaporisation se poursuit :

- jusqu'à ce que toute l'eau se soit évaporée,
- ou bien jusqu'à ce que l'on atteigne **le point triple** et alors l'eau liquide restante se solidifie.



6. L'énoncé demande de faire l'hypothèse que la pression de vapeur saturante est constante dans l'intervalle de température étudié, ce qui permet de supposer que l'on travaille à pression constante et donc que l'on peut raisonner de la même manière qu'à la question 4, à la différence près que l'on étudie ici une transformation infinitésimale. On réalise le bilan enthalpique avec le chemin arbitraire suivant :

- la masse totale $m(T)$ d'eau liquide se refroidit de T à $T + dT$ sans changer d'état ;
- une masse d'eau $-dm$ se vaporise à $T + dT$ et P_{sat} constants.

TD 25 : Changements d'état d'un corps pur - corrigé

Ici on écrit que la masse d'eau qui se vaporise est $-dm$ car dm représente la **variation** de la masse d'eau liquide, et comme ici cette masse diminue on a $dm < 0$. On écrit le bilan enthalpique :

$$m(T)c_\ell dT - dmL_v(T+dT) = 0$$

Puisque la variation de température est infinitésimale on peut faire l'approximation $L_v(T+dT) \approx L_v(T)$. On aboutit alors à :

$$\boxed{\frac{dm}{m} = c_\ell \frac{dT}{L_v(T)}}$$

Rq : l'hypothèse P_{sat} indépendant de T n'est correcte qu'à condition que la température varie peu. Si l'on souhaite étudier un refroidissement important il faut modifier les calculs en tenant compte des variations de P_{sat} avec T .

7. On intègre cette équation différentielle par la méthode de séparation des variables, entre l'état initial (température T_0 , masse d'eau liquide m_0) et un état quelconque (température T , masse d'eau liquide $m(T)$) :

$$\int_{m_0}^{m(T)} \frac{dm}{m} = \int_{T_0}^T c_\ell \frac{dT}{a-bT} \iff \ln \frac{m(T)}{m_0} = -\frac{c_\ell}{b} \ln \frac{a-bT}{a-bT_0}$$
$$\iff \boxed{m(T) = m_0 \left(\frac{a-bT}{a-bT_0} \right)^{-c_\ell/b}}$$