

TD 24 : Changements d'état d'un corps pur

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

On introduit dans un cylindre, initialement vide et de volume $V = 10,0\text{L}$, une masse $m = 1,0\text{g}$ d'eau liquide. L'ensemble est plongé dans un thermostat de température $\theta = 100^\circ\text{C}$. À cette température, la pression de vapeur saturante de l'eau vaut $P_{\text{sat}} = 1,0\text{bar}$. La masse volumique de l'eau liquide est prise égale à $\rho = 1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et la vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

1. Justifier qu'à l'équilibre toute l'eau se trouve en phase vapeur.
2. On comprime le système de manière isotherme. Calculer le volume pour lequel la première goutte d'eau liquide apparaît et celui pour lequel la dernière bulle de vapeur disparaît.
3. Représenter le chemin suivi par le système sur un diagramme de Clapeyron.
4. Le volume est fixé à $V = 1,0\text{L}$. Calculer la masse d'eau liquide et de vapeur d'eau dans le système.

★★ Exercice 2 : Compression isotherme de l'air humide

Un récipient de volume $V_0 = 2\text{L}$ contient de l'air sec à la température $T_0 = 303\text{K}$ et sous la pression $P_0 = 1,013\text{bar}$. On introduit dans l'enceinte, à volume constant, une quantité de vapeur d'eau à la même température jusqu'à ce que la pression atteigne $P_1 = 1,040\text{bar}$. On effectue alors une compression isotherme qui ramène le volume du mélange à $V_2 = 1\text{L}$. L'air et la vapeur d'eau sont assimilés à des gaz parfaits.

Quelles sont les pressions partielles de l'air et de l'eau ? En déduire la pression totale et la masse d'eau liquide dans l'état final.

Données : Pression de vapeur saturante de l'eau à $T_0 = 303\text{K}$, $P_{\text{sat}}(303) = 4132\text{Pa}$, masse molaire de l'eau : $M = 18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

★★ Exercice 3 : Mélange eau-glace

On introduit dans un calorimètre maintenu à pression atmosphérique une masse $m_1 = 0,01\text{kg}$ de glace à $\theta_1 = -8^\circ\text{C}$ et une masse $m_2 = 0,1\text{kg}$ d'eau liquide à $\theta_2 = 15^\circ\text{C}$. On néglige la valeur en eau du calorimètre.

1. Décrire l'état final (température, composition).
2. Calculer l'entropie créée.

Données : enthalpie de fusion de la glace : $L_{\text{fus}}(273) = 334,4\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, capacités thermiques massiques de la glace et de l'eau liquide : $c_1 = 2,1\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $c_2 = 4,2\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

★★ Exercice 4 : Création d'entropie au cours d'une vaporisation sous vide

Une enceinte de volume invariable $V_0 = 1,0\text{L}$ est thermostatée à la température $T_e = 323\text{K}$. On y introduit 1g d'eau liquide, prise à la température T_e et à la pression $p_{\text{sat}}(T_e) = 12,35\text{kPa}$. La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait et l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau vaut $L_{\text{vap}}(T_e) = 2383\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

1. Quel est l'état final du système ?
2. Calculer la variation d'entropie ΔS de l'eau et l'entropie créée.

★★ Exercice 5 : Changement d'état isochore

On remplit totalement une enceinte indéformable de volume $V = 1,0\text{L}$ avec de la vapeur d'eau à la température $T_c = 373\text{K}$, sous la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(373) = 1\text{atm} = 1,013\text{bar}$; On met en contact l'enceinte avec un thermostat de température $T_f = 323\text{K}$. La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

1. Représenter la transformation sur un diagramme de Clapeyron.
2. Calculer la masse d'eau totale dans l'enceinte, puis la masse d'eau liquide et de vapeur d'eau dans l'enceinte à l'état final.
3. Calculer la variation d'enthalpie, d'entropie et d'énergie interne de l'eau au cours de la transformation.
4. Calculer le transfert thermique échangé avec le milieu extérieur au cours de la transformation ainsi que l'entropie créée.

Données : $L_{\text{vap}}(323) = 2380\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, chaleur massique de la vapeur sèche : $c_p = 1,97\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, pression de vapeur saturante à 323K : $P_{\text{sat}}(323) = 12340\text{Pa}$, volume massique de l'eau liquide : $v_\ell = 10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$, masse molaire de l'eau : $M = 18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

★★ Exercice 6 : Arrêt de la surfusion de l'eau

Un corps pur est en état de surfusion lorsque, dans des conditions de température et de pression données, il *devrait* être à l'état solide mais il se trouve en réalité encore à l'état liquide car la solidification n'a pas eu lieu pour des raisons cinétiques. En général la surfusion cesse lorsque l'on introduit des impuretés dans le liquide car elles font office de noyaux autour desquels la solidification va pouvoir se déclencher. On parle alors de *nucléation*.

Ainsi, on considère une certaine masse d'eau se trouvant à l'état liquide, sous la pression $p_0 = 1\text{bar}$ et à la température $T_1 = 268\text{K}$. On introduit un germe de glace pour faire cesser la surfusion. Quelle fraction de l'eau liquide se solidifie ? On admettra que la transformation est adiabatique car très rapide.

Données : $L_{\text{fus}}(273\text{K}) = 333\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, capacité thermique massique de l'eau liquide, supposée indépendante de la température : $c_\ell = 4,186\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

★★ Exercice 7 : Refroidissement d'eau par évaporation

On met de l'eau chauffée à la température $T_1 = 300\text{K}$ dans une bouteille de volume V_0 , en ne remplissant la bouteille qu'au quart de sa capacité. La bouteille est ensuite fermée. On suppose que l'air enfermé avec l'eau dans la bouteille est parfaitement sec à l'instant initial et qu'il n'y aura pas de transfert thermique avec l'extérieur.

Données : $P_{\text{sat}} = 3,20\text{kPa}$ la pression de vapeur saturante de l'eau, supposée constante dans l'intervalle de température étudié, $L_v = 2,44\cdot 10^3\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ l'enthalpie de vaporisation de l'eau à 300K , $c_\ell = 4,2\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ la capacité thermique massique de l'eau liquide, $M_{\text{eau}} = 18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ la masse molaire de l'eau, $\rho = 1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ la masse volumique de l'eau liquide, $R = 8,31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

1. Expliquer qualitativement ce qui va se passer dans la bouteille. Que peut-on prévoir quant à la température finale de la bouteille ?

TD 24 : Changements d'état d'un corps pur

2. Au vu de la valeur numérique de T_1 , que pouvez-vous dire de la masse d'eau liquide qui va s'évaporer ? Quelle approximation peut-on en déduire sur le volume de liquide ? On considérera dans ce problème

comme négligeables les capacités thermiques de la vapeur d'eau et de l'air vis-à-vis de celle de l'eau liquide. On admettra aussi que la transformation a lieu approximativement à pression et volume constants. On appelle T_{eq} la température d'équilibre.

3. Exprimer en fonction de V_0 , R , T_{eq} , P_{sat} et M_{eau} la masse d'eau $m_{e,v}$ qui se vaporise.

4. À l'aide d'un bilan énergétique, exprimer la variation de température $\Delta T = T_{eq} - T_1$. L'évaluer numériquement en supposant que $\Delta T \ll T_{eq}$.

Dans un laboratoire, pour obtenir un effet de refroidissement accru, on place dans un récipient aux parois calorifugées une masse m_0 d'eau liquide, à la température T_0 . Il n'y a plus d'air et la vapeur formée est éliminée par une pompe qui l'aspire lentement.

5. Expliquer qualitativement ce qui va se passer.

6. On cherche à évaluer les variations de la masse d'eau liquide. l'évaporation d'une masse dm d'eau provoque une variation de température dT à l'intérieur du récipient. Écrire l'équation différentielle reliant dm à dT et la masse d'eau liquide restante $m(T)$.

7. Pour le domaine de température considéré L_v est une fonction affine de la température : $L_v(T) = a - bT$, avec a et b des coefficients positifs. En déduire l'expression de $m(T)$ pour une température $T < T_0$ quelconque.

Solutions :

Ex1 : 1. $P = 0,17 \text{ bar} < P_{sat}$ 2. $V_V = 1,7 \text{ L}$ $V_L = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$
4. $m_L = 0,42 \text{ g}$ $m_V = 0,58 \text{ g}$

Ex2 : $P_{air} = 2,026 \text{ bar}$ $P_{eau} = P_{sat}$ $P_{tot} = 2,067 \text{ bar}$ $m_L = 9 \text{ mg}$

Ex3 : 1. $\theta_f = 6,3^\circ \text{C}$
2. $S_c = 7,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Ex4 : 1. $P = P_{sat}$ $T = T_e$ $m_v = 83 \text{ mg}$ $m_L = 917 \text{ mg}$
2. $\Delta S = 0,61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ $S_c = 0,038 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Ex5 : 2. $m = 0,59 \text{ g}$ $m_v = 0,08 \text{ g}$ $m_L = 0,51 \text{ g}$
3. $\Delta H = -1,25 \text{ kJ}$ $\Delta S = -3,29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ $\Delta U = -1,16 \text{ kJ}$
4. $Q = -1,16 \text{ kJ}$ $S_c = 0,30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Ex6 : $x_s = 0,06$

Ex7 : 3. $m_{e,v} = \frac{3P_{sat}MV_0}{4RT_{eq}}$ 4. $\Delta T = -0,04 \text{ K}$.

5. $\frac{dm}{m} = c_\ell \frac{dT}{L_v}$ 6. $m(T) = m_0 \left(\frac{a-bT}{a-bT_0} \right)^{-c_\ell/b}$