

Travaux dirigés : Diagrammes d'état des fluides réels purs

1 Changements d'état

1.1 Mesures calorimétriques

On utilise un calorimètre supposé parfaitement calorifugé, de capacité thermique très faible devant celle de l'eau.

1. Comment pourrait-on fabriquer un bon calorimètre ?
2. Proposer un protocole pour déterminer la capacité thermique K du calorimètre.
3. Le calorimètre est initialement en équilibre thermique avec une masse $m_1 = 200\text{g}$ d'eau à la température $T_1 = 20^\circ\text{C}$. On y ajoute un glaçon de masse $m_2 = 35\text{g}$ à la température $T_2 = -15^\circ\text{C}$. Quel est l'état final du système ?

Données :

- capacité thermique de l'eau : $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$;
- capacité thermique de la glace : $c_{glace} = 2,09 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$;
- enthalpie massique de fusion de la glace à $T_{fus} = 0^\circ\text{C}$: $L_{fus} = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

1.2 Vaporisation sous vide

A l'aide d'une seringue, on injecte dans une enceinte initialement vide, de volume $V_1 = 10,0\text{L}$, une masse $m = 0,010 \text{ kg}$ d'eau liquide. Le récipient est maintenu à la température $T_1 = 373 \text{ K}$ au contact d'un bain-marie d'eau bouillante. On assimile la vapeur d'eau à un gaz parfait et on considère le volume du liquide négligeable devant celui du gaz.

1. Déterminer l'état final de la masse d'eau introduite.
2. Calculer le transfert thermique reçu par l'eau au cours de cette transformation. On donne l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau : $L_{vap}(T_1) = 2,3 \times 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

2 Diagramme des phases

2.1 Équilibre diamant-graphite

En 1797, un chimiste américain démontra que le diamant était une variété du carbone, mais les conditions thermodynamiques qui permirent une synthèse industrielle du diamant à partir du graphite ne furent réunies qu'en 1955. Il s'agit ici de préciser ces conditions. On donne les enthalpies libres molaires (potentiels chimiques) du carbone graphite $G_{m,gr}$ et du carbone diamant $G_{m,d}$ en fonction de la température et de la pression :

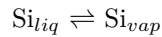
$$\begin{aligned}G_{m,gr}(T, P) &= 3,934.10^5 - 5,694T + 5,286.10^{-6}(P - P^\circ) \\G_{m,d}(T, P) &= 3,953.10^5 - 2,439T + 3,416.10^{-6}(P - P^\circ)\end{aligned}$$

Les potentiels chimiques sont exprimés en J.mol⁻¹, la température en K, la pression en Pa et $P^\circ = 1$ bar.

1. Quelle est la variété cristallographique la plus stable à la pression de 1 bar et à la température $T_0 = 298$ K ? Qu'en concluez-vous ?
2. (a) Déterminer et tracer la courbe d'équilibre $P(T)$ des phases diamant et graphite. On exprimera la pression en MPa.
(b) Identifier les domaines de stabilité du diamant et du graphite.
(c) La synthèse du diamant est réalisée en portant un mélange de graphite et d'un métal, fer, nickel ou cuivre à une température $T = 1500$ °C. Quelle pression faut-il atteindre pour effectuer cette synthèse ?

2.2 Courbes d'équilibre entre phases

On étudie, dans un premier temps, l'équilibre diphasé :

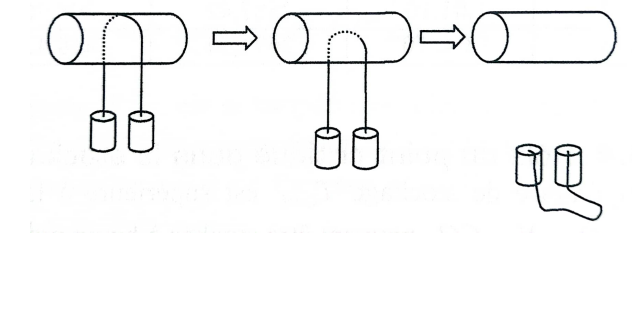


La pression de vapeur saturante $P_e(T)$ du silicium est donnée, entre la température de fusion sous $P^\circ = 1$ bar, $T = 1680$ K et celle d'ébullition sous $P^\circ = 1$ bar, $T = 2628$ K, par la relation : $\log(P_e) = -\frac{20900}{T} - 0,565 \log(T) + 14,9$, dans laquelle P_e est mesurée en Pa et T en K.

On donne l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre massique d'un corps pur : $dg = -sdT + vdP$ où s et v sont respectivement l'entropie et le volume massique.

1. Exprimer la différentielle de dg pour les deux phases liquide et vapeur.
2. L'équilibre étant réalisé à (T_e, P_e) d'une part, puis à $(T_e + dT_e, P_e + dP_e)$ d'autre part, quelle relation lie les deux expressions des différentielles obtenues à la question précédente ?
3. L'enthalpie massique de changement d'état (chaleur latente), notée l_m , est liée à l'entropie massique de changement d'état par l'expression $\Delta s(T) = \frac{l_m}{T_e}$, où T_e est la température du changement d'état.
(a) Dédire du résultat de la question précédente la relation dite de Clapeyron relative à la vaporisation du silicium et liant la pente de la courbe d'équilibre entre le solide et la vapeur $\left. \frac{dP}{dT} \right|_e$ à la chaleur latente, à T_e et aux volumes massiques caractéristiques des deux phases.
(b) On néglige le volume massique du silicium liquide devant celui de la vapeur, ici assimilée à un gaz parfait. Établir la relation entre $\left. \frac{dP}{dT} \right|_e$, l_m , R , T_e , P_e et la masse molaire du silicium.
(c) Calculer l_m à la température $T = 2628$ K. On donne la masse molaire du silicium $M = 28,1$ g.mol⁻¹.
4. En généralisant la relation de Clapeyron précédemment établie, menez une analyse comparative des pentes moyennes des courbes d'équilibre entre les différentes phases du corps pur en diagramme (P, T) . Que peut-on dire du cas particulier de l'eau ?

5. L'expérience suivante peut être réalisée chez vous : on dépose à la surface d'un pain de glace sortant du congélateur un fil d'acier ou de cuivre tendu entre deux gros poids. On observe alors que le fil traverse lentement le pain de glace sans le briser. Après passage du fil à travers la glace, celle-ci paraît intacte. Proposez compte tenu de ce qui précède, une explication de cette expérience. Cette expérience est-elle possible avec d'autre corps pur que l'eau ?



2.3 Étude qualitative de phénomènes courants

L'évaporation (phénomène omniprésent à la surface de la Terre, responsable du cycle de l'eau permettant la vie) et l'ébullition sont deux phénomènes différents. L'ébullition est un phénomène rapide concernant toute la masse du liquide, qui se produit à une température T donnée lorsque la pression ambiante à laquelle est soumis ce liquide est égale à la pression partielle de la vapeur saturante $P_s(T)$. Au contraire, l'évaporation est un phénomène lent, hors équilibre, et ne concernant que la surface d'échange entre le liquide et l'atmosphère. Bien que la température ambiante soit inférieure à la température T_{ebu} d'ébullition à l'équilibre liquide-vapeur à la pression considérée, le flux net de molécules quittant la surface du liquide pour passer en phase vapeur peut être positif : on dit qu'il y a évaporation. Nous admettrons que la masse de liquide s'évaporant par unité de temps est donné par la loi de Dalton $\frac{dm}{dt} = K(P_s - P_{vap})$, où P_{vap} est la pression partielle de vapeur dans l'atmosphère et K une constante positive dépendant de la pression totale et de la surface d'échange.

1. (a) Montrer que le liquide est d'autant plus volatile que P_s est élevée. Comparer le phénomène d'évaporation en atmosphère libre et en atmosphère limitée.
 (b) A 20 °C la pression de vapeur saturante de l'eau est $P_s = 1,75$ cmHg alors celle de l'éther vaut $P_s = 42,2$ cmHg. Conclure.
2. D'après ce qui précède, montrer qu'il est plus judicieux d'étendre les draps humides au soleil par grand vent (plutôt que de les laisser en boule dans la machine...). Citer un autre exemple de la vie courante illustrant le même principe physique.
3. (a) Expliquer par une analyse énergétique, la sensation de froid ressentie lorsqu'on laisse s'évaporer un peu d'éther au contact de la peau.
 (b) Pourquoi souffle-t-on sur la soupe pour la refroidir ? Expliquer de même que la température ressentie en montagne par grand vent paraît bien plus basse que la température réelle.

3 Diagramme de Clapeyron

3.1 Détente d'un mélange liquide-vapeur

On dispose d'un cylindre indéformable muni d'un piston. Le cylindre et le piston ont des parois calorifugées. L'entropie massique d'un système liquide-vapeur, de titre massique en vapeur x_{vap} , en équilibre à la température T est donnée par la relation :

$$s(x, T) = c_{liq} \ln(T) + x_{vap} \frac{l_{vap}(T)}{T} + cte$$

où c_{liq} désigne la capacité thermique massique du liquide saturant (supposée constante), $l_{vap}(T)$ l'enthalpie massique de vaporisation à la température T . Le piston est initialement fixé dans une position qui délimite un volume $V = 10$ L dans un cylindre. L'introduction d'une masse $m = 10$ g d'eau dans le cylindre permet d'obtenir un système liquide-vapeur en équilibre à la température $T = 100$ °C.

1. Rappeler l'allure du diagramme de Clapeyron (P, v) de l'eau et placer le point M représentant l'état du système. Montrer que le titre massique en vapeur est donné par l'une des deux relations : $x_{vap} = \frac{v_M - v_{liq}}{v_{vap} - v_{liq}} = \frac{h_M - h_{liq}}{h_{vap} - h_{liq}}$ où v_{liq} et v_{vap} sont respectivement le volume massique du liquide saturant, et de la vapeur saturante, h_{liq} et h_{vap} sont respectivement l'enthalpie massique du liquide saturant, et de la vapeur saturante. Montrer que $m_{liq} \overline{LM} = m_{vap} \overline{MV}$ où L désigne (à T donnée) un point de la courbe d'ébullition et V un point de la courbe de rosée.

Commenter cette égalité.

2. Calculer le titre massique en vapeur x_{vap} de ce système. Vérifier que la relation $m_{liq} \overline{LM} = m_{vap} \overline{MV}$ est satisfaite.
3. On fait subir au système liquide-vapeur défini précédemment une détente adiabatique réversible de la température T à la température $T' = 50$ °C. Sachant que $c_{liq} = 4,18$ kJ.kg⁻¹.K⁻¹ reste constante au cours de cette détente, calculer le titre massique en vapeur x'_{vap} du système liquide-vapeur à la fin de la détente.
4. Quel titre massique en vapeur x''_{vap} aurait-on dû avoir, à la température $T = 100$ °C, pour qu'au cours de la détente définie précédemment ce titre massique reste constant ?

Données : masse molaire de l'eau $M = 18$ g.mol⁻¹, constante des gaz parfaits $R = 8,31$ J.K⁻¹

Température °C	v_{vap} (m ³ .kg ⁻¹)	v_{liq} (m ³ .kg ⁻¹)	h_{vap} (kJ.kg ⁻¹)	h_{liq} (kJ.kg ⁻¹)	Pression de vapeur saturante P_s (bar)
50	12,04	1,01.10 ⁻³	2587,42	208,96	0,123
100	1,673	1,04.10 ⁻³	2671,44	418,42	1,013

3.2 Rôle du point critique dans le stockage de fluide

Les fluides dont la température de stockage T_{stock} est supérieure à la température du point critique T_C tels que H₂, O₂, N₂, CO₂ peuvent être stockés à haute pression en vase clos dans leur état sur-critique. Dans le cas où $T_{stock} < T_C$, le fluide peut être stocké en vase clos sous forme d'un mélange liquide-vapeur saturante. Dans ce cas, le conditionnement initial du vase clos doit être réalisé de manière à ce qu'une élévation accidentelle de température (lors d'un incendie par exemple) ne puisse engendrer une surpression trop importante, afin d'éviter les

dangers d'explosion du réservoir. La proportion de vapeur saturante dans le mélange est de ce point de vue déterminante. On note M le point représentatif de l'état thermodynamique du système constitué d'un même fluide à l'équilibre entre ses phases liquide et vapeur saturante.

1. Montrer qu'en fonction de la position du titre en vapeur au point M par rapport à celui au point critique C , deux cas sont à distinguer, dont l'un est potentiellement dangereux en cas d'élévation accidentelle de la température. On rappelle que le coefficient d'augmentation de pression isochore d'un fluide est donnée par $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$.

3.3 Rendement d'un moteur thermique

On étudie un modèle très simplifié de moteur thermique, faisant circuler un mélange d'air et d'essence considéré comme un gaz parfait de coefficient isentropique $\gamma = 1,4$. Le fluide entrant dans le moteur décrit le cycle suivant :

- étape AB : admission des gaz à pression constante P_1 ;
 - étape BC : explosion provoquée par une étincelle ; compression isochore jusqu'à $P_2 > P_1$;
 - étape CD : détente adiabatique quasi-statique ;
 - étape DB : retour isobare à l'état B ;
 - étape BA : échappement des gaz à P_1 .
1. Tracer le cycle dans un diagramme de Watt présentant la pression en fonction du volume de cylindre. Montrer qu'il est forcément moteur.
 2. Exprimer les températures T_B et T_D en fonction notamment du rapport des pressions $a = \frac{P_2}{P_1}$ et de la température de flamme T_c .
 3. Définir le rendement de ce moteur et l'exprimer en fonction de a , T_c et γ .
 4. Dans un moteur réel, le taux de compression (ou rapport volumique) est environ égal à 10. En déduire le rapport des pressions. Calculer alors le rendement théorique du moteur. Proposer des solutions technologiques pour augmenter ce rendement. Que penser de la valeur théorique de la température de flamme du gazole, d'environ 2900 K ?

3.4 Étude comparative de deux cycles frigorifiques

On étudie une machine frigorifique ditherme en régime stationnaire. Un kilogramme de fluide caloporteur parcourt le cycle ABCD suivant :

- étape AB : le fluide, pris à la température $T_A = T_F = 250\text{K}$ de la source froide, subit une compression adiabatique quasi-statique ;
 - étape BC : isobare quasi-statique à $P_C = 7,35$ bar, menant le fluide caloporteur à la température $T_C = 300\text{K}$ de la source chaude ;
 - étape CD : détente adiabatique quasi-statique ;
 - étape DA : isobare quasi-statique à $P_A = 1,44$ bar.
1. Dans un premier dispositif, le fluide est de l'air assimilé à un gaz parfait diatomique. Dans les conditions normales de température et de pression ($T_0 = 273,15\text{K}$, $P_0 = 1,013$ bar), le volume massique de l'air est $v_0 = 0,773 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$, sa capacité thermique massique est $c_p = 1025 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et on note $\gamma = 1,40$ son coefficient isentropique.
 - (a) Tracer le cycle dans un diagramme de Clapeyron (P, v). Déterminer le volume v_A . En déduire la température et le volume des points B , C et D .

- (b) La transformation DA est isobare quasi-statique. Montrer qu'elle n'est pas réversible.
 - (c) Cette transformation DA permet au fluide d'échanger avec la source froide une quantité de transfert thermique massique q_F ; calculer sa valeur et commenter son signe. En déduire la valeur de la puissance frigorifique de cette machine, sachant qu'au point A le compresseur absorbe $1,0 \text{ m}^3$ de gaz par seconde.
 - (d) Déterminer le travail massique w reçu par le fluide sur un cycle. En déduire la valeur de l'efficacité de cette machine. La comparer au cas réversible de Carnot.
2. Dans un second dispositif, on utilise du dichlorodifluorométhane (fréon) dont la phase gazeuse est ici considérée comme un gaz parfait de capacité thermique massique $c_p = 594 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et de coefficient isentropique $\gamma = 1,15$. Ce fluide caloporteur suit lui aussi le cycle décrit en introduction, ce qui impose au fréon de subir des transitions de phase. Au point A , le fluide se trouve à l'état de vapeur saturante à $T_A = T_F = 250 \text{ K}$, $P_A = 1,44 \text{ bar}$ et $v_A = 0,124 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$. La compression adiabatique quasi-statique AB fait monter le gaz à la pression $P_c = 7,35 \text{ bar}$ à laquelle est ensuite réalisée la transformation isobare BC . Cette dernière se divise en une étape gazeuse BB' , et une transition de phase $B'C$ menant à l'état de liquide saturant.
- (a) Tracer le cycle dans un diagramme de Clapeyron (P, v) en incluant la courbe de saturation du fluide. Déterminer le volume massique et la température au point B .
 - (b) Pourquoi la variation de l'entropie du fluide est-elle nulle sur un cycle ? En déduire la composition du mélange au point D d'équilibre diphasé.
 - (c) Déterminer la chaleur massique q_F échangée avec la source froide sur ce cycle. Discuter son signe. En déduire la valeur de la puissance frigorifique de cette seconde machine, sachant qu'au point A le compresseur absorbe toujours $1,0 \text{ m}^3$ de gaz par seconde. Comparer à la machine utilisant de l'air.
 - (d) Déterminer le travail massique w reçu par le fréon sur ce cycle. En déduire la valeur de l'efficacité de cette seconde machine. La comparer au cas réversible de Carnot et à la machine précédente. Discuter.

Données : enthalpies massiques de vaporisation du fréon :
 $L_{vap}(250 \text{ K}) = 165 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$; $L_{vap}(300 \text{ K}) = 140 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

4 Diagramme entropique

4.1 Étude d'un corps pur en diagramme (T, s)

On considère un corps pur dont la vapeur sèche sera assimilée à un gaz parfait de capacité calorifique à pression constante c_p et à volume constant c_v . On considère que c_p et c_v sont des constantes dans le domaine de température envisagé.

1. (a) En diagramme (T, s) montrer que dans le domaine de la vapeur sèche, une isobare est figurée par un arc exponentiel dont on précisera l'expression en fonction de l'entropie massique s et de c_p . Quelle est sa forme dans le domaine de l'équilibre liquide-vapeur saturante ?
- (b) Comparer les isobares relatives aux pressions P_1 et $P_2 > P_1$. Représenter leurs allures en diagramme (T, s) .
2. (a) Montrer que dans le domaine de la vapeur sèche, l'isochore est figurée par un arc exponentiel dont on précisera l'expression en fonction de l'entropie massique s et de c_v . Comparer la pente de l'isochore à celle de l'isobare.

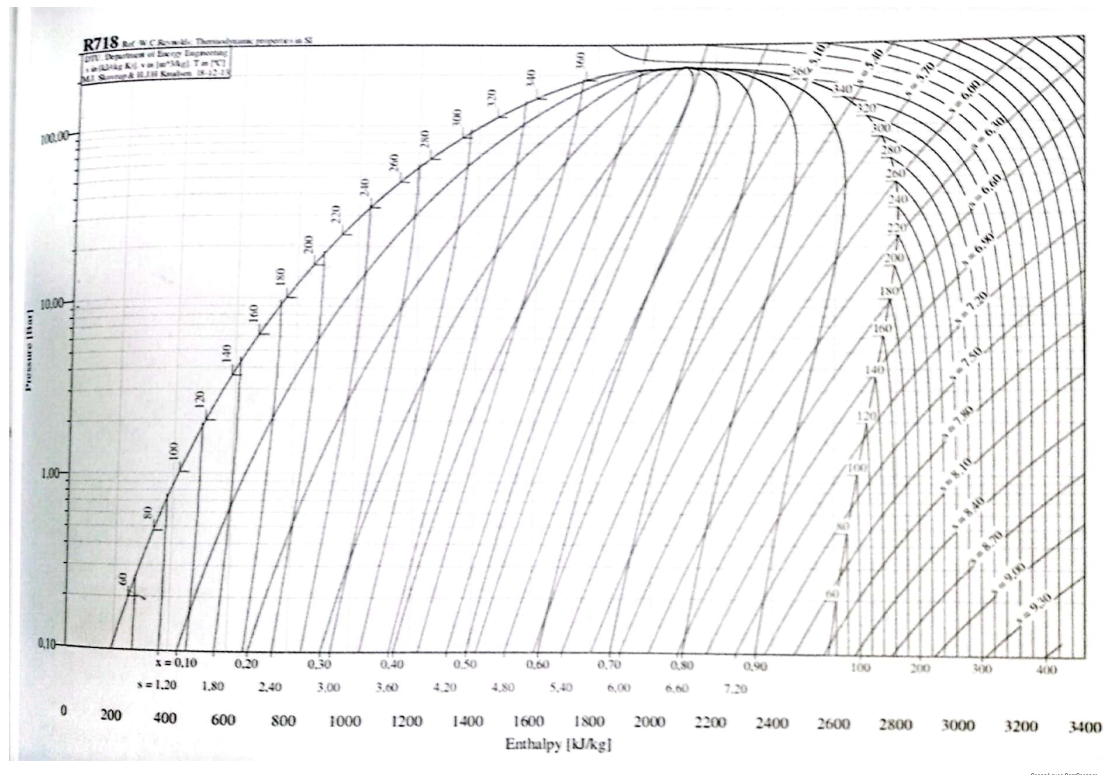
- (b) On se place à présent dans le domaine de l'équilibre liquide-vapeur saturante. Quelle est la pente de l'isochore dans ce domaine ? Représenter l'allure de l'isochore et de l'isobare sur un même diagramme.
3. (a) On considère le point M représentant, en diagramme (T, s) , l'état du système à l'équilibre liquide-vapeur saturante à la température T . Donner l'expression du titre massique en vapeur x_{vap} en fonction de l'entropie massique du liquide s_{liq} , de celle du point M , de l'enthalpie massique de vaporisation l_{vap} et de la température T . Rappeler l'expression de la règle des moments.
- (b) Placer sur le diagramme les isotitres $x_{vap} = 0,75$ et $x_{vap} = 0,25$.

5 Diagramme des frigorigènes

5.1 Diagramme enthalpique d'un cycle moteur

Dans une machine à vapeur, un écoulement permanent d'eau suit un cycle de Rankine :

- étape AB : l'eau est prise à l'état de liquide saturant à $P_1 = 0,2$ bar et $T_1 = 60$ °C. Elle est comprimée de façon isentropique par une pompe, jusqu'à la pression $P_2 = 15$ bar ;
- étape BC : l'eau est injectée dans une chaudière, et s'y réchauffe de manière isobare jusqu'à la température $T_2 = 200$ °C, telle que $P_{sat}(T_2) = P_2$;
- étape CD : l'eau se vaporise entièrement à la température T_2 ;
- étape DE : la vapeur d'eau est admise dans une turbine à T_2 et P_2 , et y subit une détente adiabatique réversible jusqu'à la température T_1 ;
- étape EA : le mélange liquide-vapeur entre dans un condenseur, où il se liquéfie totalement.



1. Justifier l'allure de la transformation AB sur le diagramme (P, h) de l'eau.
2. Justifier que ce cycle est moteur. Quelles sont les températures des sources chaude et froide ?
3. Caractériser complètement l'état du fluide au point E .

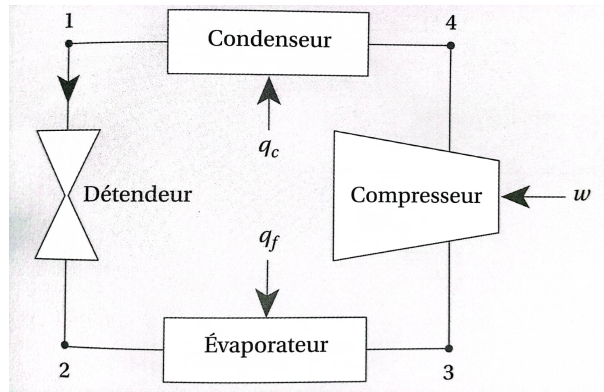
On donne la capacité thermique de l'eau $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, ainsi que et la masse volumique de l'eau à 60°C : $\rho_{eau} = 983 \text{ kg.m}^{-3}$.

5.2 Diagramme enthalpique d'une machine frigorifique

On se propose de caractériser une machine cyclique ditherme permettant de produire du froid à -18°C en vue de la conservation des denrées périssables pendant plusieurs mois. Le cahier des charges est le suivant :

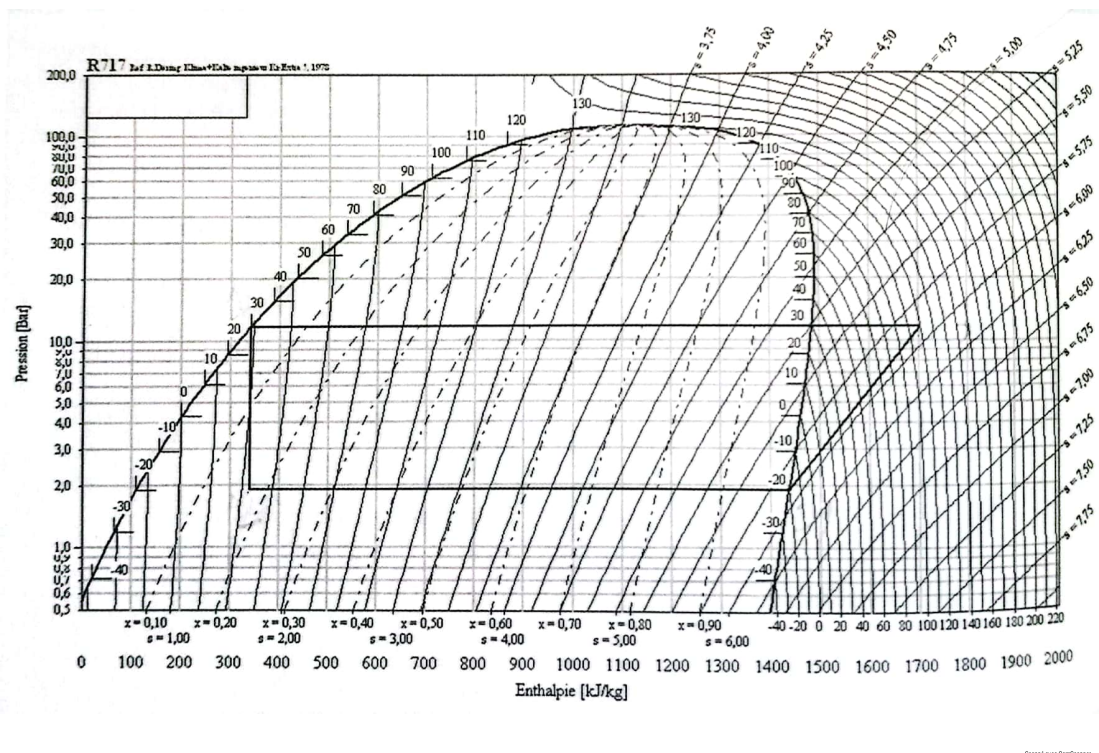
- la puissance frigorifique P_F doit être de $1,0 \text{ MW}$;
- la température de l'air extérieur est 25°C ;
- le fluide frigorigène choisi dans la machine est de l'ammoniac NH_3 (appelé R717).

Le fluide décrit le cycle de transformations (cycle de Hirn inversé) :



- Détente : dans un détendeur parfaitement calorifugé et ne comportant pas de pièces mobiles, le fluide, pris à l'état 1, subit une détente de Joule-Thomson (à travers un simple tube capillaire dans les réfrigérateurs domestiques) jusqu'à la pression P_F , au cours de laquelle une partie du fluide se vaporise, pour arriver à l'état 2.
- Évaporation : l'évaporateur est un échangeur thermique en contact avec la source froide. En l'absence de pièce mécanique mobile, le fluide y achève sa vaporisation à la pression constante P_F jusqu'à l'état 3.
- Compression : pour assurer le bon fonctionnement du compresseur, le fluide doit être complètement vaporisé à la sortie de l'évaporateur. Le fluide subit alors une compression supposée adiabatique et réversible jusqu'à la pression P_C (état 4). Il faut de plus contrôler la température de refoulement à la sortie du compresseur, afin de conserver les qualités de l'huile de lubrification du compresseur.
- Condensation : le condenseur est un échangeur thermique dans lequel le fluide frigorigène échange de l'énergie avec la source chaude de façon isobare. Dans la première partie du condenseur, le fluide se refroidit à la pression constante P_C jusqu'à ce que sa température atteigne la température de vapeur saturante $T_{sat}(P_C)$. La condensation totale du fluide s'effectue ensuite dans la partie centrale pour revenir à l'état 1.

Le diagramme des frigorisites ($\log P, h$) de l'ammoniac où l'on a représenté le cycle étudié est :



Le tableau suivant regroupe les données thermodynamiques utiles pour l'ammoniac saturé :

T (°C)	P (bar)	v_l (dm ³ .kg ⁻¹)	v_g (m ³ .kg ⁻¹)	h_l (kJ.kg ⁻¹)	h_g (kJ.kg ⁻¹)	s_l (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	s_g (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)
-20	1,901	1,5036	0,62274	109,40	1436,51	0,6570	5,8994
30	11,669	1,6800	0,11069	339,04	1485,16	1,4787	5,2594

- Placer les points 1, 2, 3 et 4 sur le cycle tracé dans le diagramme (log P, h). Justifier le sens de parcours du cycle.
- Compléter le tableau suivant en utilisant le diagramme (log P, h) et le tableau de données thermodynamiques fourni (on précise que x désigne le titre massique en vapeur).

Point	T (°C)	P (bar)	x	v (m ³ .kg ⁻¹)	h (kJ.kg ⁻¹)	s (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)
1	30	11,669				
2	-20	1,901				
3	-20	1,901				
4		11,669		0,15261		

6 Problèmes

6.1 Formation des cumulus de "beau temps"

Les données fournies par un ballon-sonde permettent de déterminer l'humidité relative de l'air et sa teneur en eau afin de prévoir la formation des nuages. Le tableau ci-après est un extrait

des données envoyées par un ballon-sonde à une station météo au cours de la traversée de la troposphère (qui s'étend du sol à environ 10 km d'altitude) et rassemble les mesures de pression, de température, de température de rosée et d'humidité relative en fonction de l'altitude :

Altitude (m)	Pression (hPa)	Température (°C)	Température de rosée (°C)	Humidité relative (%)
168	1005	26	16	54
299	990	23,2	15,2	61
886	925	17,8	13,7	?
1177	894	15	12,7	?
1388	872	14,4	10,8	?
1596	851	18,2	3,2	37
1747	836	17,5	3	38
2229	790	15,2	2,2	?
3239	700	7,2	-2,8	49
3957	641	1,2	-6,6	55
4580	593	-2,9	-20,9	24
5910	500	-11,9	-26,9	28
6155	484	-13,6	-30,7	22
7580	400	-23,9	-41,9	17
9461	307	-38,1	-57,1	?

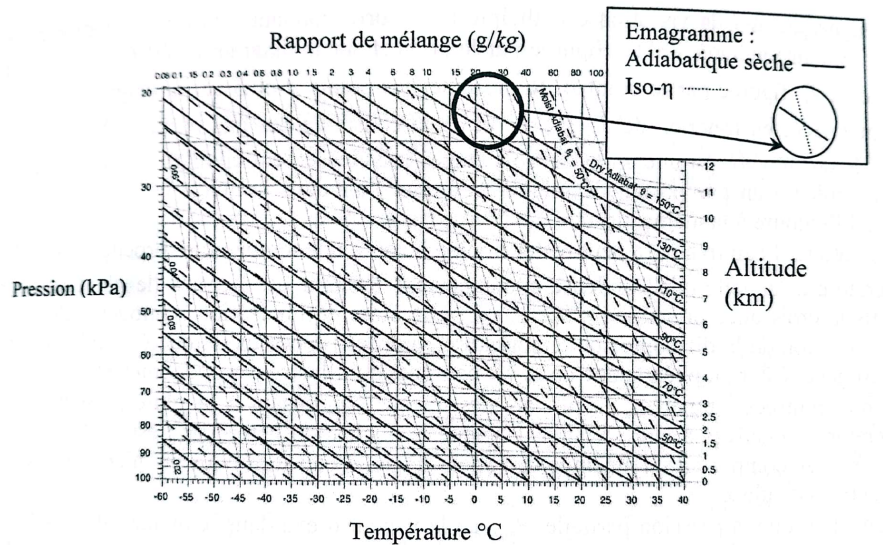
Scanné avec CamScanner

L'humidité relative de l'air est définie à partir du rapport de la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air sur la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T considérée. Elle est donnée en pourcentage (%) par la relation $h_{rel} = 100 \frac{P_{vap}}{P_s(T)}$ où P_{vap} est la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air et $P_s(T)$ la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T .

La température de rosée $T_{rosée}$ est la température à laquelle la vapeur d'eau contenue dans un échantillon d'air se liquéfie, à pression totale et à quantité de vapeur d'eau dans l'échantillon fixées. On donne les masses molaires de l'air sec et de l'eau $M_{air\ sec} = 29.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_{eau} = 18.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$.

1. (a) Pour l'eau, dans le domaine de températures considérées ici, on peut utiliser, avec une très bonne approximation, la formule de Rankine liant P_s à T par $\ln(P_s) = A - \frac{5120}{T}$, où P_s s'exprime en bar et T en K. Déterminer la valeur numérique du paramètre A .
- (b) Sous quelle condition peut-on considérer que l'équilibre liquide-vapeur est réalisable dans tout le domaine de température étudié ?
- (c) Tracer l'allure de P_s en fonction de T pour l'eau en précisant l'état physique stable de l'eau dans chaque domaine envisagé. Que représente la courbe obtenue ? En assimilant l'air sec à un gaz parfait et sachant que pour l'eau le point critique est donné par $P_C = 22,1.10^6 \text{ Pa}$ et $T_C = 647,3 \text{ K}$, justifier que la masse d'air peut être assimilée à un gaz parfait.

- (d) Que se passe-t-il lorsque l'humidité relative atteint 100 % ? On suppose qu'une masse unitaire d'air chaud initialement au voisinage du sol s'élève suffisamment rapidement pour qu'elle n'ait pas le temps de se thermaliser avec l'air environnant. Expliquer qualitativement qu'il existe une altitude à partir de laquelle un nuage se forme.
2. On cherche à déterminer l'humidité de l'air à partir de la mesure de température de rosée afin de prévoir l'éventuelle formation d'un nuage. On considère comme système un échantillon d'air à la température T contenant de la vapeur d'eau d'humidité relative inférieure à 100%.
- (a) Placer le point M représentatif du système sur le diagramme tracé au 1.c. Comment obtenir la température de rosée de l'air dans l'échantillon. Exprimer alors la pression partielle de vapeur d'eau comme une fonction de la température de rosée.
- (b) Calculer l'humidité relative de l'air au niveau du sol dont l'altitude sera prise à la côte de $z = 168$ m et pour $z = 7580$ m. Comparer le résultat au relevé effectué par le ballon-sonde et conclure sur la validité de la formule de Rankine dans le domaine de température envisagée.
- (c) Calculer l'humidité relative de l'air aux différentes altitudes suivantes : 886 m ; 1177 m ; 1388 m ; 2229 m et 9461 m. En déduire l'altitude à laquelle des nuages ont le plus de chance de se former.
3. On définit le rapport de mélange η comme le rapport de la masse de vapeur d'eau contenue dans un échantillon d'air de volume donné sur la masse d'un air sec contenu dans le même volume. Il s'exprime usuellement en g de vapeur d'eau par kg d'air sec (g.kg^{-1}).
- (a) Évaluer le rapport de mélange de l'air au voisinage du sol à partir des données proposées.
- (b) En montagne, en été, sous l'effet de mouvements convectifs forcés par gradient thermique et de la forte évaporation sur les versants exposés sud, la masse d'air humide s'élève, le long des pentes, à rapport de mélange constant en subissant une détente adiabatique. On observe alors souvent, dans l'après-midi, le développement de "cumulus de beau temps" accrochés le long des pentes à une altitude quasi constante à l'échelle du versant, dite niveau de condensation par ascendance notée ici z_c .



L'éagramme ci-dessus reporte sur un diagramme altitude-température (ou pression-température) les lignes iso-rapport de mélange et le gradient adiabatique de l'air sec (les autres courbes présentées ne sont pas utiles ici). En déduire une estimation du niveau de condensation par ascendance de la masse d'air initialement au niveau du sol dont le rapport de mélange a été calculé au a).

6.2 Surfusion de l'eau

Dans les nuages froids, à partir d'une certaine altitude, lors du refroidissement des gouttelettes d'eau qui la composent, on n'observe généralement pas la solidification au moment où l'on atteint la température de condensation solide. On obtient alors de l'eau surfondue, qui se trouve sous forme liquide dans un état d'équilibre métastable, à une température inférieure à sa température de solidification. Il suffit d'une perturbation (souvent une particule aérosol en suspension) pour provoquer la croissance cristalline instantanée à sa surface, on parle alors de nucléation hétérogène.

1. La courbe de surfusion est, dans un diagramme (P, T) le lieu des points A traduisant l'équilibre entre le liquide surfondu et la vapeur saturante. Elle est le prolongement de la courbe de vaporisation dans le domaine solide. A la température de $T_0 = -3^\circ\text{C}$, la pression de vapeur saturante de l'eau surfondue vaut $P_1 = 3,669\text{ mmHg}$ (donnée en millimètres de mercure), tandis que celle de la glace en équilibre vaut $P_2 = 3,566\text{ mmHg}$. On rappelle que la pression du point triple de l'eau est $P_T = 4,58\text{ mmHg}$.

Tracer schématiquement l'allure du diagramme (P, T) des changements d'état de l'eau, en y indiquant les différents états physiques de l'eau. Ajouter en pointillés la courbe de surfusion de l'eau et reporter sur le même diagramme la température T_0 ainsi que P_1 et P_2 .

2. On désigne par ΔG la variation d'enthalpie libre correspondant à la transformation d'une mole d'eau surfondue à -3°C , figurée par le point A sur le diagramme (P, T) , en une mole de glace à T_0 figurée par le point B . Représenter les points A et B sur le diagramme (P, T) .

Exprimer ΔG , en fonction de T , P_1 , P_2 et de la constante des gaz parfaits R , en décomposant le chemin AB en une suite de trois étapes judicieusement choisies. La vapeur d'eau sera assimilée à un gaz parfait. Expliquer pourquoi l'air dans le nuage est plus chaud que celui qui l'entoure à la même altitude.

3. En laboratoire, l'eau très pure peut rester liquide jusqu'à une température proche de -40°C , température à laquelle elle condense spontanément formant des germes de glace pure sur lesquels la croissance cristalline s'opère, on parle alors de nucléation homogène. Proposer une explication de la différence de température entre les processus de nucléation homogène et hétérogène. Citer un phénomène de la vie courante qui illustre ces phénomènes.
4. Dans nos contrées tempérées, la plupart des nuages conduisant à la pluie présentent des températures négatives à leur sommet. Lorsque la nucléation hétérogène est enclenchée, le nuage froid se compose d'un mélange de vapeur d'eau, d'eau surfondue en microgouttelettes et de germes de glace.
 - (a) En admettant que la pression partielle P_{vap} de la vapeur d'eau dans le nuage est localement constante, justifier que le processus de croissance cristalline se fait par un transfert de matière depuis la zone surfondue vers les germes de glace (effet Bergeron).
 - (b) Lorsque les cristaux de glace sont suffisamment gros (et donc massifs) pour échapper aux courants ascendants dans le nuage, ils chutent par gravité : si la température reste négative jusqu'au sol il neige, sinon il pleut. Le temps caractéristique de croissance cristalline par effet Bergeron est trop long pour expliquer à lui tout seul le déclenchement de précipitations. Quel autre processus est envisageable pour expliquer le déclenchement des précipitations ?
 - (c) On peut montrer qu'à T donnée, la pression de vapeur saturante $P_s(R, T)$ autour d'une goutte liquide de rayon R est d'autant plus faible que le rayon R de la gouttelette est grand. Sachant que la vapeur peut présenter un retard à la condensation liquide (état de sursaturation), expliquer alors que les grosses gouttes croissent dans le nuage au détriment des petites.