

## TD21 – Transition de phase

### Exercice 1 – Transitions

1. Cf. cours.
2. Cf. cours.
3. Cf. cours.
4. Cf. cours.
5. En appliquant la loi des gaz parfaits

$$m_{\max} = \frac{P_{\text{sat}} V M_{\text{eau}}}{RT}.$$

6. Pour  $m < m_{\max}$ , à l'équilibre, l'eau se trouve à l'état de vapeur sèche (vapeur pure).
7. La pression est alors inférieure à la pression de vapeur saturante : il faut diminuer le volume de l'enceinte pour atteindre un équilibre liquide – vapeur. Avec la loi des GP, on obtient

$$V_{\text{lim}} = \frac{mRT}{P_{\text{sat}} M_{\text{eau}}}.$$

8. Le volume massique du système diphasé s'exprime  $v = V/m'$ . Pour la phase vapeur, par application de la loi des GP, on a

$$v_v = \frac{RT}{P_{\text{sat}} M_{\text{eau}}}.$$

On applique le théorème des moments pour obtenir la fraction massique de vapeur  $w_v$

$$w_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} \approx \frac{v}{v_v} = \frac{V P_{\text{sat}} M_{\text{eau}}}{m' RT},$$

où l'approximation vient du fait qu'on néglige le volume massique du liquide devant celui du système et de la vapeur.

### Exercice 2 – Diazote liquide ou gazeux

On donne ci-dessous le diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) liquide/vapeur pour le diazote  $\text{N}_2$  : il comporte la courbe de saturation et cinq isothermes. Les échelles sur les deux axes sont logarithmiques.

1. Le point critique, au sommet de la courbe de saturation, se situe à une pression proche de 35 bar à une température très légèrement supérieure à celle de l'isotherme à  $-150^\circ\text{C}$ . On a donc  $P_c \approx 35 \text{ bar}$  et  $T_c \approx -145^\circ\text{C}$ .
2. L'isotherme à  $0^\circ\text{C}$  passe par 1 bar 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

$$v_v = \frac{RT}{P M_{\text{N}_2}} = 0,81 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Le modèle du GP est donc convenable dans ces conditions de température et pression.

- La température du diazote dans le Dewar est légèrement supérieure à celle de l'isotherme à  $-200^\circ\text{C}$  pour laquelle la pression de vapeur saturante vaut 0,6 bar. On peut donc estimer  $T \approx -195^\circ\text{C}$ .
- 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

$$w_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} = 0,033.$$

Le système est donc composé à 3,3 % en masse de vapeur et à 96,7 % de liquide.

- Le diazote s'évapore et s'échappe du Dewar, à raison de 0,12 L 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

- On a  $v = 1/\rho$ , d'où  $v_c = 4,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $v_\ell = 1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $v_v = 0,40 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .
- Par définition

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

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

- En appliquant le théorème des moments, on obtient directement  $v = w_v(v_v - v_\ell) + v_\ell = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .
- 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 petite élévation de température peut rapidement conduire à un état où le butane est entièrement liquide. La pression augmente alors très rapidement ce qui pose un risque d'explosion.

### Exercice 4 – Surfusion de l'eau

- 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  $T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$  ;
  - solidification à  $T_{\text{fus}}$  ;
  - refroidissement de  $T_{\text{fus}}$  à  $T_f$ .

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

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

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

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

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  $T_{\text{fus}}$ . On distingue le système  $\Sigma_1$  formé par la masse  $m_s$  d'eau qui se solidifie, du système  $\Sigma_2$  constitué par l'eau qui reste liquide. Le système  $\Sigma_2$  subit un simple chauffage de  $T_1$  à  $T_{\text{fus}}$ . On décompose la transformation subie par le système  $\Sigma_1$  en un chauffage de  $T_1$  à  $T_{\text{fus}}$ , suivi d'une solidification à  $T_{\text{fus}}$ .

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

$$m_s = \frac{mc_\ell(T_{\text{fus}} - T_1)}{\Delta_{\text{fus}}h} = 3 \text{ g}.$$

3. Pour le système  $\Sigma_2$  :

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

Pour le système  $\Sigma_1$  :

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

En appliquant le deuxième principe au système  $\Sigma_1 + \Sigma_2$  qui subit une transformation adiabatique, on a

$$S_c = \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m \ln \left( \frac{T_{\text{fus}}}{T_1} \right) - m_s \frac{\Delta_{\text{fus}}h}{T_{\text{fus}}} = 77 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1},$$

par additivité de l'entropie. On trouve  $S_c > 0$  : la transformation est irréversible.

## Exercice 5 – Formation de la neige artificielle

1. On applique le premier principe à la goutte entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , où la température varie de  $T$  à  $T + dT$ , pour une évolution isobare :

$$dH = \delta Q \quad \text{d'où} \quad \rho \frac{4}{3} \pi R^3 c dT = 4\pi R^2 h (T_a - T(t)) dt.$$

Après calcul :

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

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

$$t = \tau \ln \left( \frac{T_1 - T_a}{T_2 - T_a} \right) = 3,9 \text{ s}.$$

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

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

$$w = 1 - \frac{c(T_{\text{fus}} - T_2)}{\Delta_{\text{fus}}h} = 0,94.$$

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

$$\Delta t = \frac{\rho R w \Delta_{\text{fus}} h}{3h(T_{\text{fus}} - T_a)} = 21,5 \text{ s}.$$

## Exercice 6 – Vaporisation d'une masse d'eau

- 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.
- Par application de la loi des GP :

$$V_1 = \frac{mRT}{PM} = 1,7 \text{ L}.$$

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

$$m\Delta_{\text{vap}}h = Q = 2,25 \text{ kJ}.$$

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

$$\Delta S = m \frac{\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}} = 6,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad S_{\text{éch}} = m \frac{\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}}.$$

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

## ★ Exercice 7 – Évaporation et réversibilité

- La masse maximale  $m_{\text{max}}$  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  $\Delta U_2$  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.