

CHANGEMENT DE PHASE DES CORPS PURS

1. Transformation de glace en eau :

Pour pouvoir faire intervenir la donnée $L_f = 335 \text{ kJ/kg}$, correspondant à la variation d'enthalpie massique pour une fusion à 273 K, on envisage l'évolution :

{glace, 250 K} → {glace, 273 K} → {eau, 273 K} → {eau, 300 K}

D'après le cours :

- pour les fluides incompressibles monophasés : $dH = mc.dT$ où c est la capacité thermique massique, expression qu'il faut intégrer entre températures initiale et finale.
- pour les fluides diphasés, la variation d'enthalpie est donnée comme celle de changement de phase.

Il vient donc : $\Delta H = m.c_g.(T_o - T_1) + L_f(273 \text{ K}) + m.c_e.(T_2 - T_o)$

AN : $\Delta H = 496 \text{ J}$ pour 1,00 g d'eau.

- En utilisant l'identité thermodynamique : $dU = TdS - PdV$ pour les fluides incompressibles monophasés, pour lesquels $dV = 0$ et $dU = dH = mc.dT$, on tire $dS = mc.dT/T$, expression qu'il faut intégrer entre températures initiale et finale.
- pour les fluides diphasés, en utilisant l'identité thermodynamique : $dH = TdS - V.dP$ et en tenant compte des conditions du changement de phase dans des conditions d'équilibre où $T = \text{cste}$ et $P = \text{cste}$, il vient : $dS = dH/T$ qui s'intègre en $\Delta S = \Delta H/T$.
où T est la température du changement de phase.

Il vient alors : $\Delta S = m.c_g \ln(T_o/T_1) + L_f(273 \text{ K})/T_o + m.c_e \ln(T_2/T_o)$

AN : $\Delta S = 1,81 \text{ J.K}^{-1}$ pour 1,00 g de glace.

2. Mélange d'eau et de glace dans un calorimètre :

On peut envisager à priori deux scénarios : (a) toute la glace fond : par un bilan enthalpique on aboutira à la température finale T_f du mélange ;

(b) la glace ne fond que partiellement : alors $T_f = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$ et l'inconnue serait alors la quantité de glace Δm ayant. (Comme nous le vérifierons, le scénario (b) est invalidé dans les proportions envisagées pour le mélange eau glace).

(a) L'équation calorimétrique se fait par un bilan d'enthalpie, écrit pour le système {glace, eau, calorimètre} : $\Delta H = Q_p = 0$ puisque l'expérience est conduite à pression constante et que le calorimètre est supposé calorifugé.

Le système initial n'étant pas homogène on peut le décomposer en deux sous parties homogènes, suivant les transformations suivantes :

{masse M d'eau, $T_1 = 303 \text{ K}$ } → {masse M d'eau, T_f }

{masse m de glace, $T_2 = 263 \text{ K}$ } → {masse m de glace, $T_o = 273 \text{ K}$ } → ...

... {masse m d'eau, $T_o = 273 \text{ K}$ } → {masse m d'eau, T_f }.

On explicite alors : $\Delta H = M.c_l.(T_f - T_1) + m.c_g.(T_o - T_2) + m.L_f + m.c_l.(T_f - T_o) = 0$

dont on tire : $T_f = \frac{mc_g(T_2 - T_o) - mL_f + Mc_l T_1 + mc_l T_o}{(m + M)c_l} = 293 \text{ K}$.

La température T_f obtenue est supérieure à la température d'équilibre eau-glace, le scénario est validé.

Le calcul de la variation d'entropie se fera par le même chemin, qui met en jeu des transformations réversibles.

$\Delta S = M.c_l \ln(T_f/T_1) + m.c_g \ln(T_o/T_2) + m.L_f / T_o + m.c_l \ln(T_f/T_o)$

Comme la transformation est adiabatique, l'entropie d'échange $S_e = 0$, la création d'entropie est donc : $S_c = \Delta S$.

AN : $S_c = +13,1 \text{ J.K}^{-1}$. (valeur évidemment positive).

(b) Si la glace ne fonçait que partiellement, il faudrait envisager le schéma d'évolution suivant :

{masse M d'eau, $T_1 = 303 \text{ K}$ } → {masse M d'eau, $T_f = T_o$ }

{masse Δm de glace, $T_2 = 263 \text{ K}$ } \rightarrow {masse Δm de glace, $T_o = 273 \text{ K}$ } \rightarrow ...
 ... {masse Δm d'eau, $T_o = 273 \text{ K}$ }
 {masse $m - \Delta m$ de glace, $T_2 = 263 \text{ K}$ } \rightarrow {masse $m - \Delta m$ de glace, $T_o = 273 \text{ K}$ }.

On explicite alors : $\Delta H = M.c_i.(T_o - T_1) + m.c_g.(T_o - T_2) + \Delta m.L_f = 0$

on tire alors l'inconnue Δm :
$$\Delta m = \frac{Mc_i(T_o - T_1) + mc_g(T_o - T_2)}{-L_f}$$

L'AN donne ici un résultat aberrant : $\Delta m = 0,370 \text{ kg} > m$. Ce qui montre que vue les quantités de glace et d'eau chaude mises en jeu ici, la glace va fondre totalement (scénario (a)).

3. Vaporisation réversible ou irréversible :

1°) La transformation étant progressive, l'équilibre liquide-vapeur est conservé continuellement : la pression reste donc à $P = P_{\text{sat}}(T) = 1,00 \text{ bar}$. Elle est réversible.

Comme cette transformation est isobare : $Q = Q_p = \Delta H = L_{\text{vap}}(100^\circ\text{C})$.

$$W = \int_{EI}^{EF} -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{sat}(100^\circ\text{C})} \cdot (V_f - V_i) \quad \text{où } V_i = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ et } V_f = 1,67 \text{ m}^3.$$

$$\Delta U = W + Q = mL_{\text{vap}} + \int_{EI}^{EF} -P_{\text{ext}} dV = mL_{\text{vap}} - P_{\text{sat}(100^\circ\text{C})} \cdot (V_f - V_i)$$

$$\Delta S = \Delta H/T = m.L_{\text{vap}}/T \quad (m = 1,00 \text{ kg}).$$

$S_e = Q/T$ pour cette transformation monotherme, ce qui amène ici : $S_c = \Delta S - S_e = 0$.

2°) La transformation a même état initial et même état final. Les valeurs de ΔH , ΔU et ΔS restent donc inchangées : on a toujours à envisager leur variation pour 1 kg d'eau évoluant entre l'état liquide et l'état vapeur à 373 K. Mais le chemin suivi est différent, il est irréversible. Les quantités W , Q , S_e et S_c seront différentes du cas précédent.

La transformation étant isochore, en raisonnant sur le système qui dans l'état initial réunit l'eau liquide et l'espace vide du récipient. Donc $W = 0$ et $Q = Q_v = \Delta U$.

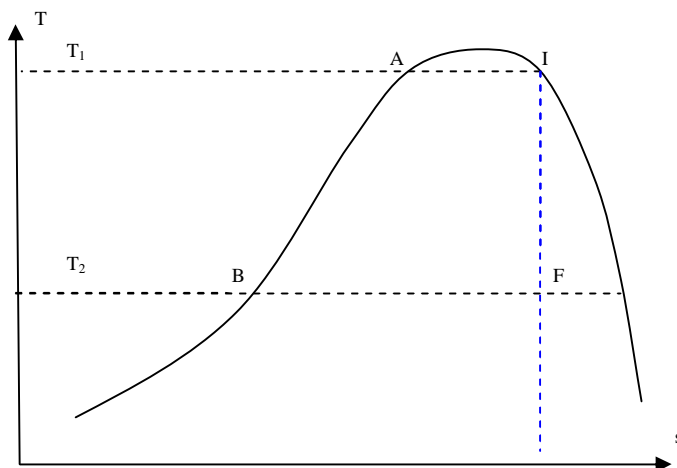
Le bilan entropique fait intervenir l'entropie d'échange qui, pour cette transformation monotherme s'écrit : $S_e = Q/T$

$$\text{Soit donc ici : } S_e = \frac{Q}{T} = \frac{mL_{\text{vap}} - P_{\text{sat}(100^\circ\text{C})} \cdot (V_f - V_i)}{T}$$

$$\text{On en déduit la création d'entropie : } S_c = \Delta S - S_e = \frac{mL_{\text{vap}}}{T} - \frac{Q}{T} = \frac{P_{\text{sat}(100^\circ\text{C})} \cdot (V_f - V_i)}{T} > 0$$

4. Détente de la vapeur d'eau dans une machine à vapeur.

a)



b) En remarquant que $s_F = s_I$ puisque la transformation I→F est adiabatique et réversible (donc isentropique), on aura $s_F = s_v(T_1)$.

En explicitant x_v par le th. des moments :
$$x_v = \frac{s_F - s_l(T_2)}{s_v(T_2) - s_l(T_2)}$$

on tire $x = 0,833$;

c) Ecrire un cycle reliant I à F, passant par la courbe d'ébullition A→B et suivant la palier de condensation I→A ainsi que le palier de vaporisation (partielle) B→F ;

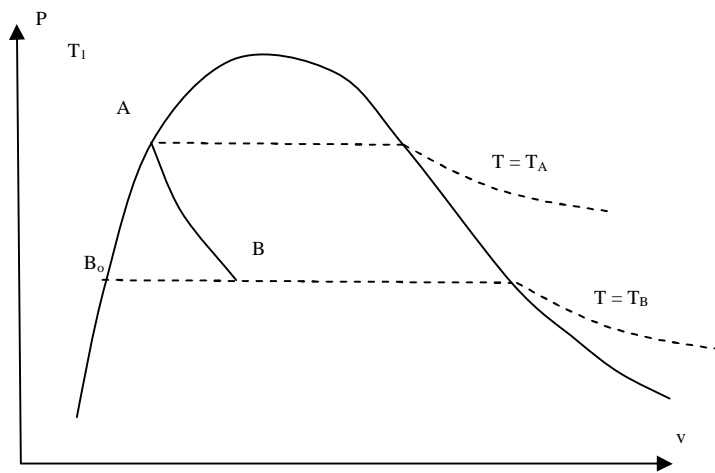
$$\Delta s = \frac{-l_{vap}(T_1)}{T_1} + c \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{x_v l_{vap}(T_2)}{T_2}$$

$\Delta s = 0$ donne $x_v = 0,826$.

La différence obtenue entre les deux valeurs s'explique par l'approximation du fluide incompressible, faite sur l'étape A→B dans le c).

5. Détente de Joule-Kelvin d'un fréon dans une machine frigorifique.

a)



b) Ecrire que $\Delta H_{AB} = 0$ pour un chemin passant par la courbe d'ébullition : $A \rightarrow B_0 \rightarrow B$ qui donne : $\Delta h = c \cdot (T_B - T_A) + x_B \cdot l_{vap}(263 \text{ K}) = 0$
d'où : $x_B = 0,24$;

Le long du même chemin :
$$\Delta s = \int_{T_A}^{T_B} c \frac{dT}{T} + x_B \frac{l_{vap}(T_B)}{T_B} = c \ln \frac{T_B}{T_A} + x_B \frac{l_{vap}(T_B)}{T_B}$$

$\Delta s_{AB} = +9,2 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

6. Enthalpie d'un mélange liquide-gaz :

a) volume V, contenant au total 1,000 kg d'eau en état diphasé, sous $P = 10,00 \text{ bar}$.
On suppose que le fluide est réparti pour moitié dans les deux phases : $V_{liq} = V_{gaz} = V/2$.

x_v étant le titre massique en vapeur : $V/m = x_v \cdot v_g + (1 - x_v) \cdot v_l$
avec $x_v \cdot v_g = V/2 = (1 - x_v) \cdot v_l$ dont on tire : $x_v = v_l / (v_g + v_l)$ AN : $x_v = 0,00577$

donc $m_{vap} = x_v \cdot m = 5,77 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$
et $m_{liq} = (1 - x_v) \cdot m = 0,9942 \text{ kg}$

b) $H = x_v \cdot h_g + (1 - x_v) \cdot h_l$ AN : $H = 774,2 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

7. Production d'entropie au cours d'une vaporisation sous vide :

a) Il faut d'abord déterminer l'état final du système :

Si l'on supposait que toute l'eau introduite dans l'enceinte s'évaporerait, on obtiendrait alors une pression finale : $P = nRT/V_0$ avec $n = m/M$ donnant numériquement : $P = 1,7$ bar. C'est impossible puisque supérieur à la valeur de la pression saturante à la température de 373 K : $P_{\text{sat}}(373 \text{ K}) = 1,0 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

On a donc à l'état final un mélange liquide-gaz (état diphasé), dont on doit évaluer le titre en vapeur.

En employant le théorème des moments : $x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$ avec $v_l = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (connu) et v_v qui est le

volume massique de la vapeur sous la pression $P = P_{\text{sat}}$ et à la température de 373 K.

ce qui amène : $v_v = RT/(PM) = 1,7 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

v est le volume massique global de l'échantillon : $v = V/m$ où $1,0 \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ et $m = 1,0 \text{ g} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$.

Il vient donc : $x_v = x(\text{gaz}) = 0,58$. A l'état final, les 1,0 g d'eau introduite se répartissent donc en 0,58 g de vapeur et 0,42 g de liquide, les deux phases étant à 100°C et $P = 1,0$ bar.

b) Bilan entropique : $\Delta S = S_e + S_c$.

ΔS correspond à une vaporisation partielle de l'eau à la température $T_0 = 373 \text{ K}$: $\Delta S = m \cdot x_v L_v / T_0$

Entropie d'échange $S_e = Q/T_0$ où le transfert thermique a lieu à volume constant (enceinte rigide) :

$Q = \Delta U$.

ΔU se calcule par un chemin réversible : isobare et isotherme. En écrivant l'identité thermodynamique

$dU = TdS - PdV$ qui s'intègre sur ce chemin avec $T = T_0$ et $P = P_{\text{sat}}$

$\Delta U = T_0 \cdot \Delta S - P_{\text{sat}}(V_f - V_i)$ où $V_i = m \cdot v_l = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ et $V_f = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

Remarque : En toute rigueur, le volume disponible pour la vapeur est $V_f = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 0,42 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ mais le second terme est négligeable.

Il vient donc : $\Delta U = m \cdot x_v L_v - P_{\text{sat}}(V_f - V_i)$

D'où finalement l'entropie créée : $S_c = \Delta S - S_e = P_{\text{sat}}(V_f - V_i) / T_0$ AN : $S_c = 0,27 \text{ J/K}$.

8. Cessation d'une surfusion.

1°) a) Par définition $L_f(-10^\circ\text{C})$ sera la variation d'entropie pour la transformation de 1,0 kg d'eau de glace en liquide, à la température $T_0 = 273 \text{ K}$. La variation d'enthalpie ΔH correspondante s'obtient par le chemin : (glace à -10°C) \rightarrow (glace à 0°C) \rightarrow (eau liq à 0°C) \rightarrow (eau liq à -10°C).

Ce chemin met en jeu des transformations dont on connaît les variations d'enthalpie :

$\Delta H = c_g \cdot (T_e - T_0) + L_f(T_e) + c_l \cdot (T_0 - T_e)$ en notant $T_e = 273 \text{ K}$; $c_g = c_{\text{glace}}$ et $c_l = c_{\text{eau}}$.

b) La transformation étudiée consiste en le passage de l'eau liquide à 273 K vers l'eau glace à 273 K. Ceci correspond au chemin précédent suivi en sens inverse :

(eau liq à -10°C) \rightarrow (eau liq à 0°C) \rightarrow (glace à 0°C) \rightarrow (glace à -10°C).

Ce chemin permet le calcul de ΔS car il met en jeu des transformations réversibles, notamment au niveau du changement de phase effectué à 273 K.

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_e} c_l \frac{dT}{T} + \frac{-L_f(T_e)}{T_e} + \int_{T_e}^{T_0} c_g \frac{dT}{T} = (c_l - c_g) \ln \frac{T_e}{T_0} + \frac{-L_f(T_e)}{T_e}$$
 (attention, on a ici une solidification).

L'entropie d'échange est : $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ où ici $T_{\text{ext}} = T_0$. La transformation est à pression constante $Q = \Delta H$.

ΔH se calcule en empruntant le même chemin :

(eau liq à -10°C) \rightarrow (eau liq à 0°C) \rightarrow (glace à 0°C) \rightarrow (glace à -10°C).

qui donne : $\Delta H = (c_l - c_g) \cdot (T_e - T_0) - L_f(T_e)$

Donc : $S_e = \frac{(c_l - c_g) \cdot (T_e - T_0) - L_f(T_e)}{T_0}$ et l'on tire : $S_c = \Delta S - S_e$.

$$\text{soit : } S_c = (c_l - c_g) \ln \frac{T_e}{T_o} - (c_l - c_g) \frac{T_e - T_o}{T_o} - L_f (273K) \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_o} \right) \quad \text{AN : } S_c = + 44,6 \text{ J.K}^{-1}$$

Remarque : on nomme variation d'entropie du thermostat $\Delta S_{\text{ther}} = - S_e$.

Ainsi $S_c = \Delta S + \Delta S_{\text{ther}} = \Delta S(\text{total}) > 0$.

2°) Pour que la solidification soit totale, il faut que la température finale T_f soit inférieure à 0°C (273 K).

Ecrivons le bilan enthalpique de la transformation pour le système {eau, calorimètre} qui subit une transformation adiabatique : $\Delta H = 0$.

$$\text{Il vient } \Delta H = c_g \cdot (T_f - T_e) - L_f (T_e) + c_l \cdot (T_e - T_o) + \mu (T_f - T_o)$$

$$\text{Donc } T_f = \frac{c_g \cdot (T_e) + L_f (T_e) - c_l \cdot (T_e - T_o) + \mu (T_o)}{\mu + c_g}$$

$$\text{Il faut } T_f < 0^\circ\text{C} \text{ d'où } \mu > \frac{L_f (T_e) - c_l \cdot (T_e - T_o)}{T_e - T_o} \text{ soit numériquement : } \mu > 29,3 \text{ kJ / K.}$$

9. Vaporisation d'une masse d'eau liquide avec élimination de la vapeur :

a) Evolution à pression constante : $\delta Q_p = dH = 0$. Pour une variation dT de la température, correspondant à la vaporisation d'une masse dm d'eau : $dH = (m - dm)c \, dT + dm \cdot L_v = 0$.

On aménage cette équation différentielle en séparant les variables : $dm/m = c \cdot dT / (A - BT)$

$$\text{que l'on intègre, ce qui donne : } \ln(m_o/m_1) = \frac{-c}{B} \ln \frac{A - B \cdot T_o}{A - B \cdot T_1} = -0,175 \text{ donc } m_o = m_1 \cdot \left(\frac{A - B \cdot T_o}{A - B \cdot T_1} \right)^{-c/B}$$

soit numériquement $m_o = 0,84 \text{ kg}$.

b) La température reste à T_o , donc $L_v = A - B \cdot T_o = 2542 \text{ kJ/kg}$.

De même qu'en a) : $dH = 0$ soit donc ici : $\Delta H = (m_o - m_2)L_v - m_2 L_f = 0$

$$\text{d'où } m_2 = \frac{m_o L_v}{L_f + L_v} \quad \text{AN : } m_2 = 0,74 \text{ kg.}$$

10. Gaz de Van der Waals : équation en coordonnées réduites.

Remarque : exercice assez particulier, plutôt calculatoire, qui n'est pas dans l'esprit de la filière PCSI.

a) au point critique C, l'isotherme $T = T_c$ est à tangente horizontale et présente un point d'inflexion.

$$\text{Soit mathématiquement : } \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0 \text{ et } \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0 .$$

L'équation de Van der Waals est : $\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$ pour une mole.

$$\text{On peut exprimer : } \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \right) = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\text{et : } \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

En écrivant la nullité de ces expressions au point critique, c'est à dire en $C(P_c, T_c, V_c)$,

$$\text{cela conduit à } b = V_c/3 \text{ et } a = 3P_c V_c^2 \text{ et } T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

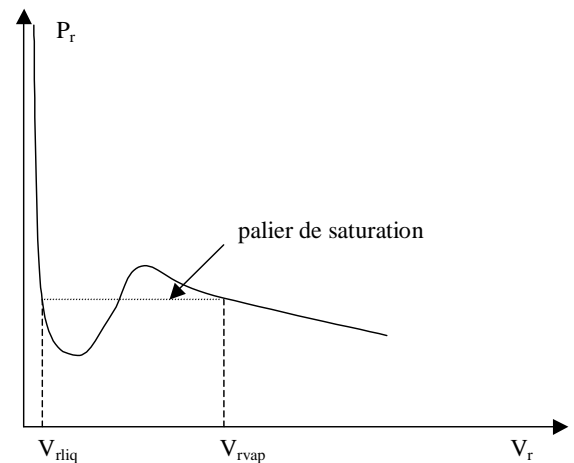
b) L'équation en coordonnées réduites $P_r = P/P_c$, $V_r = V/V_c$ et $T_r = T/T_c$ est : $(P_r + 3/V_r^2) \cdot (3V_r - 1) = 8T_r$.

Le tracé d'une isotherme est fourni ci-contre.

On peut faire apparaître un palier de saturation en traçant une isobare telle que la valeur $P_{rsat} = \text{cste}$ choisie soit la valeur moyenne de P_r sur l'intervalle délimité par les intersections de l'isobare avec l'isotherme.

L'aire sous la courbe $P_r = f(V_r)$ est alors égale à $P_{rsat}(V_{rvap} - V_{rliq})$, ce qui correspond bien au travail fourni par le fluide sur une transformation isobare.

On peut même interpréter l'évolution de P_r au dessus et en dessous de P_{rsat} par l'existence de retards aux changements de phases.



11. Compression isotherme d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau :

La pression partielle en eau, atteinte après l'addition d'eau vapeur jusqu'à ce que la pression totale atteigne $P = 1,040$ bar (et avant que l'on ne comprime le mélange) est : $P_{H_2O} = 1040 - 1013 = 27$ hPa.

Cette pression partielle est inférieure à la pression de vapeur saturante P_{sat} de l'eau à la température considérée. L'eau reste donc sous forme de vapeur sèche.

Quand on comprime le mélange en faisant passer le volume total de 2,00 L à 1,00 L, la pression partielle de l'air va être doublée : elle atteint $P_{air} = 2,026$ bar. Ce qui ne pose aucun problème, l'air reste identifiable à un gaz parfait à cette pression et à cette température.

Par contre, la vapeur d'eau, si elle restait sous forme d'une vapeur sèche, atteindrait $P_{H_2O} = 54$ hPa, ce qui n'est pas possible puisque supérieur à la valeur de P_{sat} .

Une partie de la vapeur d'eau va donc se condenser, jusqu'à concurrence d'une valeur de pression partielle en vapeur d'eau égale à P_{sat} .

La pression totale du mélange est donc alors : $P = P_{air} + P_{sat} = 2067$ hPa.