

TD 25 | T5- Changements d'états

I Chaleur latente de fusion (★)

Un vase calorimétrique (calorifugé, capacité thermique négligeable) contient initialement une masse $m_e = 120\text{ g}$ d'eau liquide à $T_e = 50\text{ °C}$ et une masse $m_g = 50\text{ g}$ de glace à $T_g = -15\text{ °C}$. Au bout d'un certain temps, un nouvel équilibre thermodynamique est atteint et on mesure $T_f = 9,5\text{ °C}$. On rappelle qu'à pression atmosphérique, $T_{\text{fus}} = 0\text{ °C}$ et on considère que la transformation étudiée est monobare.

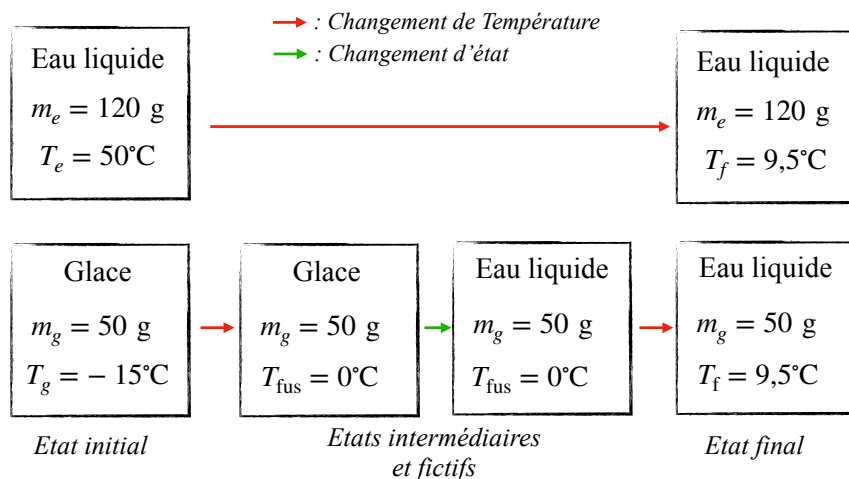
1. *Quel est alors l'état du système (solide, liquide ou mélange)*

Réponse :

On a $T_f > T_{\text{fus}}$ et on en déduit que toute la glace a fondu. Il ne reste donc plus qu'une phase liquide.

2. *Décomposez la transformation en plusieurs étapes fictives élémentaires pour chaque corps pur et représentez ces informations sur un schéma.*

Réponse :



3. *En déduire la chaleur latente massique de fusion de l'eau l_{fus}*

Réponse :

On peut effectuer un bilan d'enthalpie séparément pour la glace et l'eau liquide

(a) Pour la glace, on passe d'abord à la température de fusion, puis changement d'état, puis enfin montée en température jusque la température d'équilibre :

$$\Delta H_g = m_g (c_g(T_{\text{fus}} - T_g) + l_{\text{fus}} + c_e(T_f - T_{\text{fus}}))$$

(b) Pour l'eau, on a simplement un changement de température :

$$\Delta H_e = m_e c_e (T_f - T_e)$$

La transformation totale est adiabatique et $W = 0$ (pas de travail des forces extérieures). On en déduit $\Delta H = \Delta H_e + \Delta H_g = 0$ (premier principe) soit au final :

$$l_{\text{fus}} = -\frac{m_e}{m_g} c_e (T_f - T_e) - c_g (T_{\text{fus}} - T_g) - c_e (T_f - T_{\text{fus}})$$

$$l_{\text{fus}} = -\left(\frac{m_e}{m_g} + 1\right) c_e T_f + c_g T_g + \frac{m_e}{m_g} c_e T_e + (c_e - c_g) T_{\text{fus}}$$

L'application numérique donne $l_{\text{fus}} \approx 335\text{ kJ kg}^{-1}$

Données :

Capacités thermique pour la glace et l'eau : $c_g = 2,09\text{ kJ K}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ et $c_e = 4,18\text{ kJ K}^{-1}\text{ kg}^{-1}$.

II Grêlons (★)

Par suite des frottements dus à l'air, les grêlons acquièrent très rapidement dans leur chute une vitesse constante.

Données. Pour l'eau $c = 4,18\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ (solide et liquide) et $l_{S \rightarrow L} = 333\text{ kJ kg}^{-1}$ (à 0 °C).

1. *En supposant que la température d'un grêlon est de 0 °C , celui-ci est-il totalement fondu lorsqu'il arrive au sol après une chute de 20 km ?*

Réponse :

On considère comme système le grêlon lors de sa transformation de l'état i ($h_i = 20\text{ km}$; $T_i = 273,15\text{ K}$; m) et l'état f ($h_f = 0\text{ km}$; $T_f = 273,15\text{ K}$; $m_{\text{glace}} = xm$; $m_{\text{eau}} =$

$(1 - x)m$). On suppose que le grêlon convertie intégralement son énergie potentielle et en enthalpie qui est alors utilisée pour faire fondre le grêlon. Le glaçon sera intégralement fondu si :

$$mgh > ml_{S \rightarrow L} \Leftrightarrow h > \frac{l_{S \rightarrow L}}{g}.$$

Or :

$$h = 2,0 \cdot 10^4 \text{ m} \quad ; \quad \frac{l_{S \rightarrow L}}{g} = 3,4 \cdot 10^4 \text{ m}.$$

Le grêlon n'est donc pas entièrement fondu en arrivant au sol (et on répond au passage à la troisième question).

2. Si ce n'est pas le cas, quelle est la proportion massique de grêlon fondu ?

Réponse :

La portion de glace qui a fondue est x telle que :

$$mgh = xml_{S \rightarrow L} \Leftrightarrow x = \frac{gh}{l_{S \rightarrow L}} = 59\%.$$

3. Quelle est la hauteur de chute minimale du grêlon pour qu'il fonde totalement ?

Réponse :

D'après la question 1, il faut lâcher le grêlon à une hauteur de $3,4 \cdot 10^4 \text{ m}$ pour qu'il fonde intégralement.

III Stockage d'une eau chaude (★)

Une masse $m = 100 \text{ kg}$ d'eau chaude est stockée dans une cuve fermée de volume $V_0 = 200 \text{ L}$, que l'on modélise comme étant indéformable. Pour simplifier, on ne tient pas compte de l'air contenu dans la cuve en plus de l'eau. Suite à un échauffement accidentel, l'eau normalement maintenue à $T_0 = 60 \text{ °C}$ passe à $T = 500 \text{ °C}$.

La vapeur d'eau est modélisée par un gaz parfait. On tient compte de la légère compressibilité et dilatabilité de l'eau liquide par une équation d'état de la forme :

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \alpha = 1,1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \\ \chi_T = 5,7 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1} \end{cases}$$

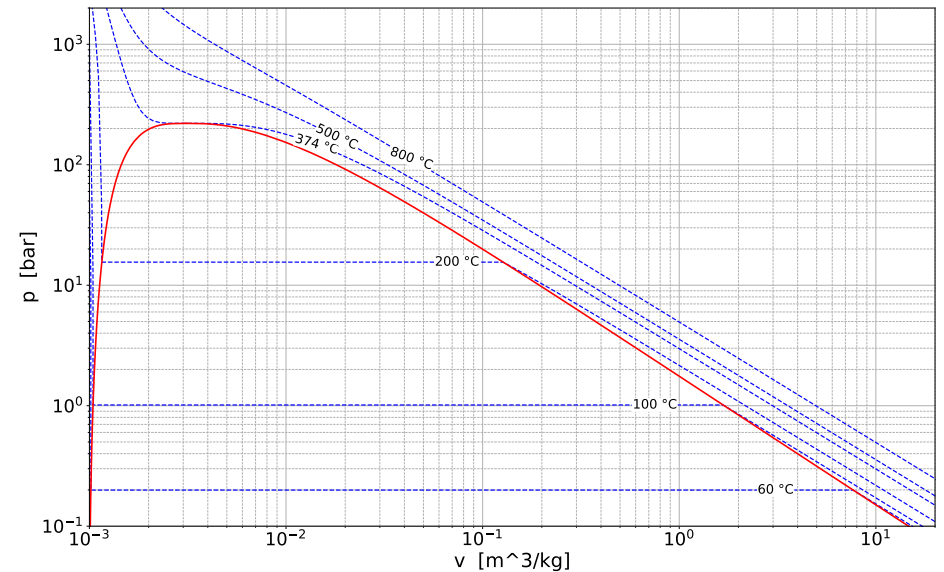
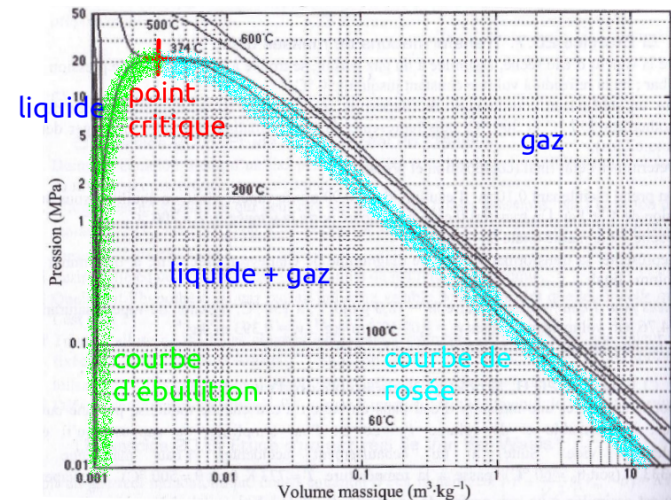


FIGURE 1 – Diagramme de Clapeyron (P,v) de l'eau. Plusieurs isothermes sont représentées pour des températures allant de 60 à 600 °C. Attention, les échelles sont logarithmiques.

1. Identifiez, sur le diagramme de Clapeyron, la courbe de rosée, la courbe d'ébullition, le point critique et les différentes phases dans lesquelles se trouve l'eau.

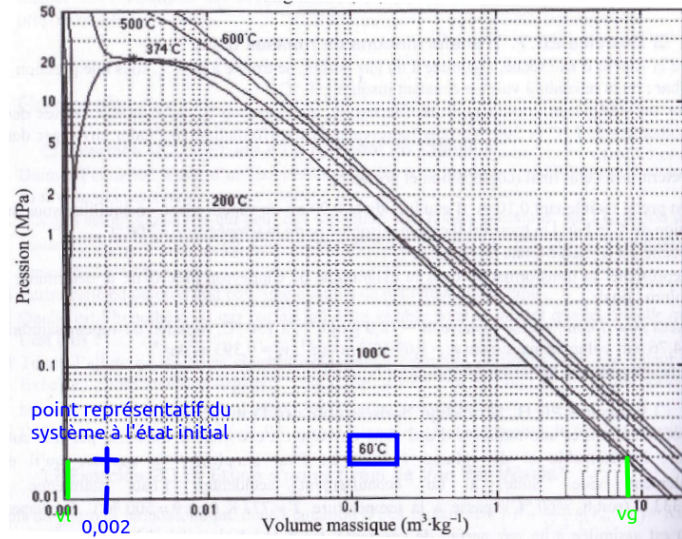
Réponse :



2. En utilisant le diagramme de Clapeyron, déterminer la composition du mélange liquide-gaz initial.

Réponse :

Le volume massique initial est $V_0/m = 2.10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ et la température est 60°C .



Dans l'état initial, le système est un mélange de liquide et de gaz. La composition précise est donnée par la règle des moments. La fraction massique de gaz est alors :

$$x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}$$

Par lecture graphique :

$$v_l = 1.10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} \quad ; \quad v = 2.10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} \quad ; \quad v_g = 8 \text{ m}^3/\text{kg}$$

La masse de gaz m_g et la masse de liquide m_l sont alors :

$$m_g = x_g m = 13 \text{ g} \quad ; \quad m_l = (1 - x_g) m \approx m = 100 \text{ kg}$$

3. Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel ? Déterminer la pression P correspondante par deux méthodes distinctes. Commenter.

Réponse :

Le volume est fixé par la cuve. Puisque le système est fermé, le volume massique est également fixé. Lors de l'échauffement, le point représentatif du système va donc se déplacer selon une droite verticale jusqu'à atteindre la courbe isotherme de 500°C .

— Pour déterminer la pression P , on utilise l'équation d'état où $V = V_0$ qui s'applique bien car presque tout le fluide est à l'état liquide entre les états initiaux et finaux d'après la question précédente :

$$0 = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0) \quad \Rightarrow \quad P = P_0 + \frac{\alpha(T - T_0)}{\chi_T} = 850 \text{ bar}$$

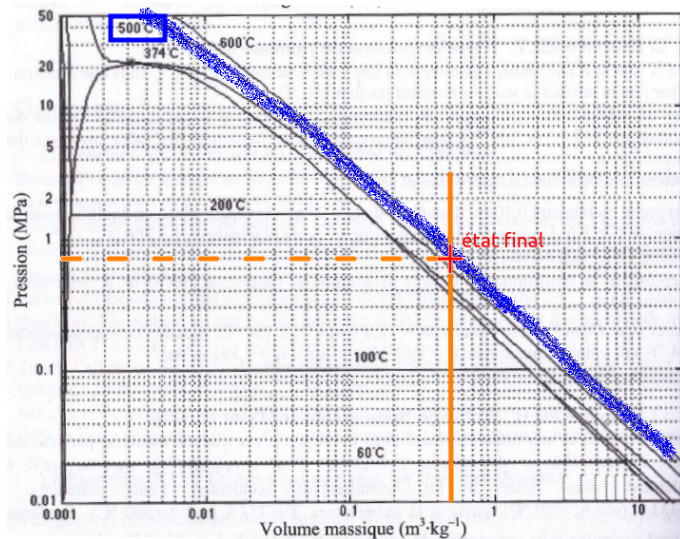
— On peut aussi lire graphiquement la pression à l'état final. On trouve $P \approx 900 \text{ bar}$. Cette valeur est bien compatible avec la précédente.

Cette pression est très grande. Dans cette condition, la cuve risque très fortement d'exploser.

4. La soupape de sécurité permet au fur et à mesure du chauffage de laisser de la vapeur d'eau s'échapper : la cuve est finalement presque vide et ne contient plus que $m_0 = 400 \text{ g}$ d'eau. Déterminer la pression finale et conclure.

Réponse :

Le volume de la cuve est toujours de V_0 , mais la masse, dans l'état final, est de $m_0 = 400 \text{ g}$. Le volume massique est alors $V_0/m_0 = 0,50 \text{ m}^3/\text{kg}$. Le point représentatif du système est alors situé sur l'isotherme 500°C à ce volume massique. La pression du système est alors d'environ $0,7 \text{ MPa} = 7 \text{ bar}$ et le système est en totalité gazeux.



2. Montrez que toute l'eau contenu dans le récipient va s'évaporer.

Réponse :

L'eau va s'évaporer jusqu'à ce que l'équilibre liquide-vapeur soit atteint, c'est-à-dire jusqu'à ce que la pression partielle en vapeur d'eau soit égale à la pression de vapeur saturante. Pour cela, on effectue l'hypothèse que toute l'eau liquide va s'évaporer puis on calcule la nouvelle pression partielle. Si elle reste inférieure à la pression de vapeur saturante, l'hypothèse sera vérifiée.

On a initialement, à l'état liquide, $n_\ell = V_\ell \frac{\rho_e}{M} \approx 11,1$ mol d'eau sous forme liquide. Au total, on a

$$n_{eau} = n_\ell + n_v \approx 33,7 \text{ mol} \Rightarrow H_f = \frac{p_f}{P_{sat}} = \frac{n_{eau}RT}{P_{sat}V} \approx 0.89 < 1$$

Ainsi, le degré d'hygrométrie reste inférieur à 100 % et toute l'eau va pouvoir s'évaporer.

3. Quel volume d'eau liquide faut-il évaporer pour saturer la pièce en eau (degré hygrométrique de 100 %) ? Que se passe-t-il si le récipient contient un volume d'eau supérieur à cette valeur ?

Réponse :

Il suffit de résoudre l'équation précédente en fonction de n_l pour $H = 1$:

$$(n_v + n_l) \frac{RT}{P_{sat}V} = 1 \Rightarrow n_l = \frac{P_{sat}V}{RT} (1 - H_0) \approx 15,2 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow V_l = \frac{P_{sat}V}{RT} (1 - H_0) \frac{M}{\rho_e} \approx 0,27 \text{ L}$$

IV Évaporation d'un verre d'eau (★★)

Le degré hygrométrique H d'une atmosphère est défini comme le rapport de la pression partielle en vapeur d'eau P_{H_2O} sur la pression de vapeur saturante P_{sat} à une température donnée : $H = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}}$. On le donne généralement sous la forme d'un pourcentage.

On considère une pièce hermétiquement fermée, de volume $V = 40 \text{ m}^3$, dans laquelle on place un récipient contenant 200 mL d'eau liquide. L'air de la pièce est à la pression $P_0 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ et à la température $T_0 = 293 \text{ K}$. Son degré d'hygrométrie est $H_0 = 60\%$. On donne $P_{sat}(293) = 2,3 \text{ kPa}$. On assimile l'eau à un gaz parfait de masse molaire $M = 18 \text{ g/mol}$.

1. Calculez la quantité de matière en eau initialement présente dans l'air de la pièce.

Réponse :

Pour la phase vapeur, on peut appliquer l'équation du GP à l'aide de la pression partielle en vapeur d'eau.

$$H_0 = 60\% \Rightarrow P_{H_{20}} = H_0 P_{sat} \Rightarrow m = \frac{H_0 P_{sat} V}{RT} \approx 22,6 \text{ mol}$$

V Entropie créée pour une détente de Joule-Kelvin

(***)

Dans une machine frigorifique, un gaz de fréon subit une détente de Joule-Kelvin (adiabatique et isenthalpique) de l'état A à l'état B, x désignant le titre en vapeur, on donne :

$T_A = 303 \text{ K}$; $x_A = 0$ pour l'état A puis :

$T_B = 263 \text{ K}$, l'enthalpie massique de vaporisation à $T = 263 \text{ K}$ notée $l_{263} = 159 \text{ kJ kg}^{-1}$ et la capacité thermique massique du fréon liquide $c = 0,96 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ (supposée indépendante de la température).

On pourra utiliser la relation suivante pour la variation d'entropie d'un corps pur, monophasé et incompressible :

$$\Delta s = c \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

Déterminez puis calculez les quantités suivantes :

1. le titre massique en vapeur x_B dans l'état final

Réponse :

Cette détente est isenthalpique ($\Delta h = 0$) mais pas isotherme. En effet, on n'est pas en présence d'un corps pur sous une unique phase. On décompose la transformation en deux étapes :

$$\Delta h = 0 = \Delta h_{AI} + \Delta h_{IB} = c(T_I - T_A) + x_B l_{263} \Rightarrow x_B = \frac{c(T_I - T_A)}{l_{263}} = \frac{c(T_B - T_A)}{l_{263}}$$

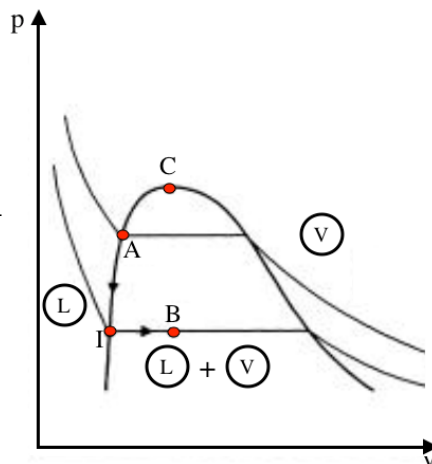
En effet, la température reste constante lors de la vaporisation ($T_I = T_B$). L'application numérique donne $x_B = 0.242$.

2. la création d'entropie massique lors de la détente envisagée, commentez son signe.

Réponse :

De la même manière, on décompose cette transformation en deux étapes :

$$\Delta s = \Delta s_{AI} + \Delta s_{IB}$$



La transformation totale étant adiabatique, on a d'après le second principe $\Delta s_{AB} = s_e + s_c = s_c$. En effet, l'entropie échangée avec l'extérieur est nulle. On peut ensuite calculer la variation d'entropie en la décomposant en deux étapes fictives (l'entropie est une fonction d'état).

Pour la première étape AI, on est en présence d'un corps pur incompressible donc $\Delta s_{AI} = c \ln(T_I/T_A) = c \ln(T_B/T_A)$.

Pour la seconde étape IB, on vaporise une masse $m x_B$ donc d'après le cours, on a $\Delta s_{IB} = m x_B l_{263}/T_B$ soit au final $\Delta s_{IB} = x_B l_{263}/T_B$.

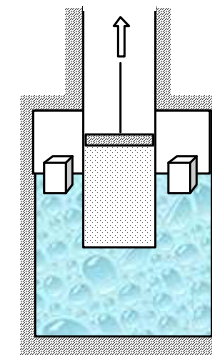
En combinant ces expressions, on obtient :

$$s_c = \Delta s = c \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + x_B \frac{l_{263}}{T_B} = 10,4 \text{ J.K}^{-1} \text{ .kg}^{-1} (> 0)$$

L'entropie créée est bien positive ce qui signifie que cette transformation est possible mais irréversible.

VI Fabrication de glace (***)

Un cylindre aux parois diathermanes enferme une mole d'air considéré comme un gaz parfait à la température $T_0 = 273 \text{ K}$ que l'on détend de manière réversible de la pression $P_1 = 7 \text{ bar}$ à la pression $P_2 = 3 \text{ bar}$ en soulevant le piston. Le corps du cylindre est en contact thermique avec de l'eau liquide en équilibre avec de la glace également à la température initiale de 273 K sous la pression atmosphérique normale. On donne la chaleur latente de fusion de la glace : $l_f = 334 \text{ kJ kg}^{-1}$ à 273 K .



1. Quelle masse de glace est obtenue lors de cette opération ?

Réponse :

Pour effectuer la détente isotherme du gaz, il doit recevoir un transfert thermique qui compense le travail des forces de pression. En effet,

$$\Delta U = W_p + Q_{\text{gaz}} = C_v \Delta T \Rightarrow Q_{\text{gaz}} = -W_p$$

d'où

$$Q_{\text{gaz}} = \int_{P_1}^{P_2} P_{\text{ext}} dV = n_{\text{gaz}} RT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= n_{\text{gaz}} RT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = n_{\text{gaz}} RT_0 \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = 1,9 \text{ kJ}$$

Ce transfert thermique est fourni via la solidification d'une masse m_g d'eau liquide telle que

$$\Delta H_{\text{eau}} = -m_g \ell_f = -Q_{\text{gaz}}$$

Le signe - devant Q_{gaz} indique que le système considéré maintenant est l'eau et qu'il convient de se placer en convention récepteur pour appliquer le premier principe. Le signe - devant m_g est du au fait que l'énoncé fournit l'enthalpie de fusion et que l'on procède à une solidification. Ainsi, il vient finalement

$$m_g = \frac{Q_{\text{gaz}}}{\ell_f} = 5,8 \text{ g}$$

Éléments de réponses :

$$E1 \ Q3 : \ell_{fus} \approx 335 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$E2 \ Q2 : x = \frac{gh}{l_{S \rightarrow L}} = 59 \%$$

$$E5 \ Q2 : \Delta s_{AB} = c \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + x_B \frac{\ell_{263}}{T_B} = 10,4 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

$$E6 \ Q1 : m_g = 5,8 \text{ g}$$

2. Quelle est la variation d'entropie du système {gaz - système diphasé} ? Que vaut l'entropie créée ? Commenter la cohérence.

Réponse :

La variation d'entropie du gaz vaut sur une isotherme

$$\Delta S_{\text{gaz}} = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Lors du changement d'état, la variation d'entropie dans le système eau liquide - eau solide est telle que $T_0 \Delta S_{\text{eau}} = \Delta H_{\text{eau}} = -m_g \ell_f$ (car on solidifie plutôt qu'on ne liquéfie), d'où

$$\Delta S_{\text{eau}} = -\frac{m_g \ell_f}{T_0}$$

Soit en utilisant les résultats de la question précédente,

$$-\frac{Q_{\text{gaz}}}{T_0} = nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\Delta S_{\text{gaz}}$$

La variation totale d'entropie est donc nulle :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{gaz}} = 0$$

L'entropie d'échange avec l'extérieur étant par ailleurs nulle (système adiabatique), l'entropie créée est nulle, ce qui est cohérent avec le caractère réversible de la transformation supposée par l'énoncé.