

**TD de thermodynamique n° 6**  
*Transition de phase*

## 1 Vaporisation de l'eau.

Dans un récipient vide de volume  $V = 10 \ell$ , on introduit une masse  $m = 18 \text{ g}$  d'eau. Déterminer la proportion de vapeur et de liquide pour les températures de 10, 100 et 200 °C. On donne la pression de vapeur saturante de l'eau à 10 °C :  $12,27 \times 10^2 \text{ Pa}$ . Entre 100 et 200 °C, la formule empirique de Duperray donne  $P_s(t) = P_s(100) \times (t/100)^4$  où  $t$  est la température en °C (vous devez connaître  $P_s(100)$  pour l'eau).

## 2 Degré hygrométrique.

On rappelle que le degré hygrométrique de l'atmosphère est égal au rapport de la pression partielle  $P$  de la vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante  $P_s$  de l'eau à la même température. Calculer la masse d'eau contenue dans un local de surface  $S$  et de hauteur  $h$ , la température étant  $T$  et le degré hygrométrique  $\delta$ .

Application numérique :  $T = 20 \text{ °C}$ ,  $S = 15 \text{ m}^2$ ,  $h = 3 \text{ m}$ ,  $\delta = 0,7$ ,  $P_s = 1,75 \text{ cm de Hg}$  (au passage, vérifiez la pertinence de la formule de Duperray pour la température envisagée).

Évaluer le nombre de serviettes mouillées que l'on peut faire sécher dans une chambre de cité-U fermée hermétiquement.

## 3 Mélange azote et vapeur d'eau.

Un mélange d'une mole d'azote et d'une mole de vapeur d'eau est enfermé dans un cylindre muni d'un piston. Le volume initial est  $V_0 = 2,5 \text{ m}^3$  et la température est  $T_0 = 300 \text{ K}$ . On comprime de façon *réversible et isotherme* (contact avec un thermostat) ce mélange jusqu'à un volume  $V_2 = 0,5 \text{ m}^3$ . La pression finale est supérieure au double de la pression de vapeur saturante de l'eau  $P_s(T_0)$ .

1/ Déterminer la pression totale  $P$  en fonction du volume  $V$ . Faire un diagramme. On discutera pour savoir si l'eau se liquéfie lorsque sa pression partielle vaut  $P_s(T_0)$  ou lorsque la pression totale vaut  $P_s(T_0)$ . On donnera les expressions littérales et les valeurs numériques de la pression initiale  $P_0$ , de la pression intermédiaire  $P_1$  et de la pression finale  $P_2$ . On donne  $P_s(T_0) = 3520 \text{ Pa}$ .

2/ Quel est le travail mis en jeu durant toute la compression ?

3/ Quel est le nombre de moles d'eau liquide obtenues à la fin de la compression ?

## 4 Fusion et vaporisation.

À 0 °C, les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation de l'eau sont respectivement  $L_f = 335 \text{ kJ/kg}$  et  $L_v = 2375 \text{ kJ/kg}$ . La température et la pression au point triple sont  $\theta = 0,01 \text{ °C} \simeq 0 \text{ °C}$  et

$P_0 = 4,6$  mm de Hg. On donne la masse volumique de l'eau liquide :  $\rho_l = 1 \text{ kg} \cdot \ell^{-1}$ , la masse volumique de la glace  $d = 915 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , la masse volumique de la vapeur d'eau  $d' = 4,86 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  et celle de l'air sous une atmosphère  $a_0 = 1,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

1/ Calculer au point triple, les pentes de courbes de fusion, de vaporisation et de sublimation de l'eau dans le diagramme  $(P, T)$ .

2/ Écrire les équations de la courbe de fusion (assimilée à une droite) et de la courbe de vaporisation (dont on supposera que l'équation est de la forme  $P = a \exp(-b/T)$ ). représenter les états d'équilibre.

3/ On considère de la glace prise à  $-0,5$  °C sous 100 mm de Hg. On opère une compression isotherme. Calculer la pression lorsque la glace commence à fondre.

4/ On opère un réchauffement isobare à 100 mm de Hg sur de la glace à  $-0,5$  °C. Déterminer à quelles températures se produiront la fusion et la vaporisation. Que se passe-t-il si l'échauffement isobare a lieu à une pression inférieure à  $P_0$  ?

## 5 Diamant et graphite.

Le diamant et le graphite sont deux phases solides de l'élément carbone. Une seule de ces phases, le graphite, est stable dans les conditions normales de pression et de température. On veut savoir de quelle manière il faut modifier  $P$  et  $T$  pour que ce soit le diamant qui devienne stable.

1/ Question de cours. Pour un système évoluant sous pression et température extérieures fixées, c'est l'enthalpie libre  $G$  qui est le potentiel thermodynamique adapté.

- Donner l'expression de la différentielle de  $G$ . Montrer que  $(\partial G / \partial P)_T = V$ .
- Montrer que si le système évolue vers l'équilibre à pression et température extérieures fixées, sans recevoir de travail autre que celui des forces de pression, sa fonction  $G$  diminue.
- On considère une masse  $m$  d'une substance qui peut exister sous deux phases, (1) et (2). On désigne par  $g_1(T, P)$  et  $g_2(T, P)$  les enthalpies libres massiques correspondantes. Montrer que ce système ne peut être à l'équilibre que si  $g_1(T, P) = g_2(T, P)$ . Si cette condition n'est pas réalisée, quelle est la phase qui est en équilibre pour une valeur donnée de  $P$  et  $T$  ?

2/ Les volumes massiques respectifs  $v_1$  et  $v_2$  du graphite et du diamant sont considérés *constants* et vérifient  $v_1 > v_2$ . On désigne par  $g_{1,0}$  et  $g_{2,0}$  les valeurs respectives des enthalpies libres du graphite et du diamant à la température ordinaire  $T_0$  et sous pression normale  $P_0$ .

- Déterminer les expressions de  $g_1(P, T_0)$  et  $g_2(P, T_0)$  et tracer leur allure sur le même graphe.
- Calculer la pression  $P_e$  pour laquelle  $g_1(P_e, T_0) = g_2(P_e, T_0)$ .
- Calculer  $P_e$  avec les données suivantes :  $g_{2,0} - g_{1,0} = 241 \text{ kJ/kg}$ ;  $v_1 = 0,442 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ ;  $v_2 = 0,285 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ ;  $P_0 = 1 \text{ bar}$ .

3/ À température  $T_0$  et pression  $P_e$ , la chaleur latente massique de la transition de phase du diamant vers le graphite est égale à  $L$ .

- Déterminer la pente  $(dP/dT)_{eq}$  de la tangente à la courbe d'équilibre des deux phases, au point de coordonnées  $T_0, P_e$  dans le diagramme  $T, P$ . Tracer l'allure de cette courbe d'équilibre au voisinage du point de coordonnées  $T_0, P_e$ .
- On donne  $L = 8,5 \times 10^4 \text{ J/kg}$ . La température initiale étant  $T_0 = 300 \text{ K}$ , on l'augmente de

100 K. Calculer l'augmentation correspondante de la pression d'équilibre  $P_e$  en admettant que la variation de  $P_e$  avec  $T$  est linéaire dans la plage de température considérée. On donnera l'expression littérale et la valeur numérique.

## 6 Cycle et changement d'état.

**Préliminaires.** Dans le diagramme de Clapeyron, représenter quelques isothermes d'Andrews traduisant l'équilibre entre les phases liquides et gazeuses d'un corps pur. Préciser les courbes de saturation, de rosée et d'ébullition. Qu'est-ce que le point critique? Comment définissez-vous la pression de vapeur saturante  $P_s(T)$  sur le schéma?

---

Une masse  $m$  d'un corps pur se trouve dans l'état  $I$  sur la courbe de rosée  $[P_{sI}, V_I, T_I]$ . On effectue une détente isentropique et on constate que dans l'état  $J$  obtenu, on trouve une masse  $m_l$  de liquide et une masse  $m_v$  de vapeur à la température  $T_J$ . On pose  $x = m_v/m$ . On diminue ensuite le volume de façon réversible à  $T = T_J$  constante jusqu'à liquéfier toute la vapeur (état  $K$ ). On élève ensuite la température le long de la courbe d'ébullition pour atteindre l'état  $L$  tel que  $T_L = T_I$  (la chaleur massique  $c$  du liquide est supposée indépendante de  $T$ ). Enfin, une transformation isotherme réversible permet de retrouver l'état  $I$ .

1/ Représenter le cycle  $IJKLI$  dans le diagramme de Clapeyron.

2/ En utilisant l'entropie, donner l'expression du titre  $x$  de la vapeur en fonction de  $c$ , des chaleurs latentes massiques  $L_{v,I}$ ,  $L_{v,J}$  et de  $T_I$  et  $T_J$ .

3/ Calculer  $x$  pour  $L_v = (3335 - 2,91 \times T)$  kJ/kg;  $c = 4,18$  kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>;  $T_I = 373$  K et  $T_J = 370$  K.

## 7 Surfusion de l'eau.

Une masse de 1 kg d'eau liquide se trouve dans un état surfondu dans un thermostat à  $T_1 = -10$  °C sous pression atmosphérique. Cet état métastable cesse dès que l'on ajoute un germe de glace, et il se produit alors une solidification isotherme instantanée.

1/ Connaissant  $L_f$  (chaleur latente de fusion sous 1 atm à 0 °C, et en supposant les chaleurs massiques de l'eau liquide ( $c_l$ ) et de la glace ( $c_s$ ) indépendantes de  $T$  dans la zone  $-10$  °C <  $T$  < 0 °C, déterminer la chaleur libérée par cette solidification.

Indication : On obtiendra l'enthalpie du solide et du liquide à  $-10$  °C à partir de leur valeur à 0 °C.

2/ La solidification du liquide surfondu est-elle réversible ou irréversible? Calculer, lors de ce processus, la variation d'entropie du thermostat et celle de l'eau (pour cette dernière on imaginera un chemin réversible et on utilisera le résultat de la question précédente).

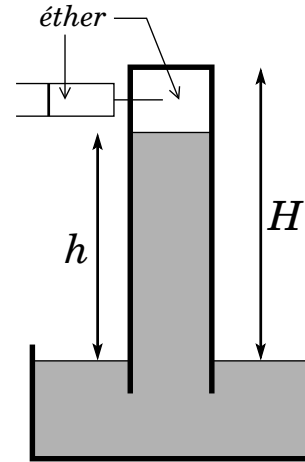
Données :  $L_f = 335$  kJ/kg,  $c_l = 4,18$  kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>,  $c_s = 2,09$  kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

3/ La masse initiale se trouve désormais à  $T_1 = -10$  °C dans une bombe calorimétrique *adiabatique* de capacité thermique  $C$ . L'entrée du germe provoque la solidification instantanée. Quelle condition existe-t-il sur  $C$  pour que la solidification soit totale?

## 8 Détente dans un tube de Torricelli

Un tube barométrique vertical de section  $S$  plonge dans une cuve à mercure. Le dispositif est maintenu à la température ambiante  $T$ . On néglige la pression de vapeur saturante du mercure, de sorte que l'on peut considérer que la pression est nulle au sommet de la colonne de mercure de hauteur initiale  $h_0$ .

À l'aide d'une seringue on injecte progressivement de l'éther liquide au sommet de la colonne. Celui-ci se vaporise et la hauteur  $h$  de la colonne de mercure diminue progressivement. Au moment où le niveau se stabilise à une hauteur  $h_1$  on cesse d'injecter de l'éther.



1/ Le mercure est considéré comme un liquide incompressible de masse volumique  $\rho$ . On note  $P_0$  la pression atmosphérique. Exprimer  $P_0$  en fonction de  $h_0$  puis la pression  $P$  de l'éther au sommet de la colonne en fonction de  $h$  et  $h_0$ .

2/ Interpréter la stabilisation du niveau. Montrer que la mesure de  $h_0$  et de  $h_1$  permet d'accéder à la pression de vapeur saturante  $P_s(T)$  de l'éther et, en faisant une approximation que vous explicitez, au nombre  $n$  de moles d'éther vaporisées (on notera  $H$  la hauteur de la partie émergée du tube). Que se passerait-il si on continuait d'injecter de l'éther ?

3/ Calculer le travail  $W$  fourni par le mercure au système constitué des  $n$  moles d'éther qui se vaporisent. *Indication : on montrera que  $W = \int_{h_0}^{h_1} P S dh$ .* Discuter le signe du résultat.

4/ Représenter l'état initial (état I) et l'état final (état II) des  $n$  moles d'éther initialement liquides sur un diagramme  $P-V$  où l'on fera figurer la courbe de saturation et l'isotherme d'Andrews pertinent. On notera  $V_I$  (respectivement  $V_{II}$ ) le volume occupé par les  $n$  moles d'éther dans l'état I (respectivement II). On représentera sur le graphe :  $V_I$ ,  $V_{II}$ ,  $P_0$  et  $P_s(T)$ .

On fera par la suite l'approximation que dans la région liquide l'isotherme d'Andrews est exactement vertical (éther liquide incompressible).

5/ Calculs des variations des potentiels thermodynamiques des  $n$  moles d'éther.

(a) Exprimer la variation d'entropie  $\Delta S = S_{II} - S_I$  en fonction de la masse  $m$  des  $n$  moles d'éther, de  $T$  et de la chaleur latente de vaporisation  $L_{\text{vap}}$  de l'éther à température  $T$  (on pourra calculer  $\Delta S$  en choisissant un trajet adapté dans le diagramme  $P-V$ ).

(b) Montrer de même que la variation d'enthalpie vaut  $\Delta H = V_I(P_s(T) - P_0) + mL_{\text{vap}}$ .

(c) En déduire la valeur de  $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$  en fonction de  $m$ ,  $L_{\text{vap}}$ ,  $P_s(T)$ ,  $V_I$  et  $V_{II}$ . Montrer que l'expression de  $\Delta U$  se simplifie dans la limite où l'on peut négliger  $V_I$  devant  $V_{II}$  et considérer l'éther comme un gaz parfait.

6/ Utiliser les résultats des questions précédentes pour calculer la quantité de chaleur reçue par l'éther (on négligera le travail fourni par l'opérateur sur la seringue). Calculer alors l'entropie créée au cours du processus. Conclure.

## 9 Titre massique en vapeur.

Un récipient de capacité thermique négligeable a un volume  $V = 0,5 \text{ m}^3$ . Le récipient étant initialement vide, on introduit  $m = 1800 \text{ g}$  d'eau à l'intérieur. On appelle  $x$  le titre en vapeur :  $x$  est le rapport de la masse de vapeur d'eau contenue dans le récipient sur la masse totale  $m$ .

1/ Le récipient est maintenu dans un thermostat à  $T = 373 \text{ K}$  ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

- Quel est le volume massique  $v_v$  de la vapeur d'eau à sa limite de saturation à la température  $T$ ? On supposera que la vapeur d'eau est un gaz parfait, et on exprimera le résultat en fonction de la constante des gaz parfaits  $R$ , de la masse molaire de l'eau  $\mathcal{M}$ , de la température  $T$  et de la pression de vapeur saturante de l'eau à la température  $T$ , soit  $P_s(T)$ .
- On donne  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\mathcal{M} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $P_s(T = 100 \text{ }^\circ\text{C}) = 1 \text{ bar}$ . Calculer  $v_v$ . L'eau liquide a une masse volumique  $\rho_\ell = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  indépendante de la température. Quel est son volume massique  $v_\ell$ ?
- De la comparaison du volume massique  $v$  de la masse  $m$  d'eau contenue dans le récipient avec  $v_v$  et  $v_\ell$ , indiquer quel est l'état de l'eau (vapeur uniquement, mélange liquide/vapeur ou eau liquide uniquement?).
- Lorsqu'on a coexistence liquide/vapeur, le titre massique est déterminé par le "théorème des moments" :  $v = x v_v + (1 - x) v_\ell$ . Déterminer  $x$ .

2/ On porte brutalement le récipient dans un autre thermostat à  $T' = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , puis on attend l'équilibre. On donne  $P_s(T') = 5 \text{ bar}$ .

- Déterminer le nouveau titre  $x'$ .
- Représenter dans un diagramme  $(P, v)$  l'allure de la courbe de saturation et des isothermes d'Andrews aux températures  $T$  et  $T'$ . Quelle est l'allure du chemin effectué par le fluide contenu dans le récipient?

3/ On se propose de calculer la chaleur totale  $Q = \Delta U$  reçue par le fluide dans la transformation. On utilisera les données suivantes :

- Chaleur latente massique de vaporisation de l'eau :  $L_v(T = 100 \text{ }^\circ\text{C}) = 2240 \text{ kJ.kg}^{-1}$  et  $L_v(T' = 150 \text{ }^\circ\text{C}) = 2090 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .
- Capacité thermique massique isochore du liquide à la saturation  $c_\ell = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (*indépendante de la température*).

Pour calculer  $\Delta U$  on décompose la transformation subie par le fluide en 3 étapes : (1) liquéfaction isotherme (à la température  $T$ ) et isobare (à la pression  $P_s(T)$ ) qui amène le système sur la courbe de saturation, (2) un réchauffement de  $T \rightarrow T'$  le long de la courbe de saturation et enfin (3) une vaporisation partielle (isotherme et isobare) qui amène le système à son état final  $(T', P_s(T'), x')$ .

- Représenter les 3 étapes de la transformation sur le diagramme  $(P, v)$ .
- Montrer que lors de la première étape  $\Delta U^{(1)} = x m [-L_v(T) + P_s(T)(v_v - v_\ell)]$ .
- Calculer de même  $\Delta U^{(2)}$  et  $\Delta U^{(3)}$ . Que vaut  $\Delta U$ ? (donner sa valeur numérique).
- Expliquer pourquoi au cours de la transformation réelle (celle qui est décrite en 2/) le système reçoit une quantité de chaleur  $Q = \Delta U$ .

4/ Calculer la variation d'entropie  $\Delta S$  du système ainsi que celle  $\Delta S_s$  de la source (thermostat à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) lors de la transformation décrite précédemment. Conclusion?

## 10 Autres exercices et problèmes

Voici une liste d'exercices que vous pouvez traiter en vous reportant sur la page web de l'enseignement :

Examen 2004/2005 : problème 2 (corrigé).

Rattrapage 2005/2006 : (non corrigé).

Examen 2008/2009 : problème 2 (corrigé).

Examen 2009/2010 : problème 2 (corrigé).

Examen 2010/2011 : problème 2 (corrigé).

Examen 2011/2012 : problème 2 (corrigé).

Examen 2013/2014 : problème 2 (non corrigé).