

## Exercices : 18 - Changement d'état du corps pur

### A. Détente, compression et changement d'état

#### 1. Détente d'un liquide au point triple

L'état d'une mole d'eau (masse molaire de l'eau :  $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) au point triple ( $T_t = 273,16 \text{ K}$ ,  $p_t = 612 \text{ Pa}$ ) est représenté sur un diagramme  $(\bar{H}, \bar{v})$  où  $\bar{H}$  représente l'enthalpie molaire et  $\bar{v}$  le volume molaire.

On choisira par convention l'enthalpie nulle pour le solide,  $\bar{H}_s = 0$ . On donne les volumes molaires dans ces conditions :  $\bar{v}_s = 19,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ,  $\bar{v}_l = 18,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  et  $\bar{v}_v = 3,72 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ .

On donne aussi les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation molaires de l'eau dans les conditions du point triple,  $L_f = 6,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $L_v = 45,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Déterminer la chaleur latente molaire de sublimation.
- Déterminer, dans le diagramme  $(\bar{H}, \bar{v})$ , le lieu des points représentant une mole d'eau au point triple. On commencera par les cas particuliers où une seule phase est présente, deux phases seulement sont présentes.
- Une mole d'eau liquide à la température du point triple est enfermée dans un récipient adiabatique fermé par un piston adiabatique initialement au contact du liquide. On soulève le piston jusqu'à ce qu'il ne reste plus que de la glace et de la vapeur d'eau, à la température du point triple.  
Déterminer la masse de glace formée et le volume final du récipient.

#### 2. Liquéfaction du diazote par détente isentropique

On cherche à obtenir du diazote liquide à la température  $T_0 = 78 \text{ K}$  pour laquelle la pression de vapeur saturante vaut  $p^{sat} = p^o = 1 \text{ bar}$ . Dans la machine de Claude (Ingénieur fondateur de la société **Air Liquide**), on réalise une détente réversible dans une turbine parfaitement calorifugée à partir de l'état  $E_1$  où la pression est  $p_1$ , la température  $T_1 = 160 \text{ K}$  et l'entropie massique  $s_1 = 1,76 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Cet état correspond à diazote gazeux comprimé. Le gaz, après la détente, se trouve dans l'état  $E_2$  où la pression est  $p_2 = 1 \text{ bar}$ , la température  $T_2 = 78 \text{ K}$  et l'entropie massique  $s_2$ .

On donne les entropies massiques du diazote gazeux pour le liquide  $s_{2l} = 0,44 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et pour la vapeur  $s_{2v} = 2,96 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à la température  $T_2 = 78 \text{ K}$  et à la pression de vapeur saturante  $p_2 = p^{sat} = 1 \text{ bar}$ .

Déterminer la masse  $m_l$  de diazote liquide récupérée par kilogramme de diazote après la turbine.

Réponse :  $x = \frac{s_{2v} - s_1}{s_{2v} - s_{2l}} = 0,48$ .

#### 3. Compression d'un mélange air - eau

On enferme dans un cylindre de section  $s = 100 \text{ cm}^2$ , toujours en contact avec un thermostat à  $T_0 = 373 \text{ K}$ , un mélange équimolaire d'air et de vapeur d'eau, tous les deux considérés comme des gaz parfaits. La pression est  $p_1 = 2 \text{ bar}$ . La hauteur du cylindre est initialement  $h_1 = 20 \text{ cm}$ . On utilisera les données suivantes : la pression partielle d'équilibre liquide-vapeur de l'eau à  $373 \text{ K}$  est  $p_S = 1 \text{ bar}$ , la masse molaire de l'eau est  $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau est  $l_v = 2250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , le volume massique de l'eau liquide est négligeable devant celui de la vapeur d'eau. On augmente progressivement la pression jusqu'à la valeur  $p_2 = 3 \text{ bar}$ .

- Déterminer les pressions partielles  $p_{af}$  et  $p_{vf}$  de l'air et de la vapeur d'eau, ainsi que la hauteur  $h_2$  du cylindre dans l'état d'équilibre final.
- Par rapport à la masse d'eau totale, quelle proportion se trouve sous forme de vapeur dans l'état final ?
- Quelle aura été la variation d'énergie interne du contenu du cylindre lors de cette transformation ?

#### 4. Chutes de neige

La neige qui tombe (à raison de  $5 \text{ kg}$  par heure et par mètre carré de surface) est à  $0^\circ \text{C}$  à l'altitude  $z = z_0 + H = 500 \text{ m}$ . Quand elle atteint l'altitude  $z = z_0 = 400 \text{ m}$ , elle est transformée en pluie à la même température et, en régime stationnaire, avec bien sûr le même débit massique. La chute des gouttes de pluie (sphériques de même masse  $m$ , de rayon  $r_P = 0,1 \text{ mm}$ ) et des cristaux de neige (assimilés à des sphères de même masse  $m$  et de rayon  $r_N = 0,2 \text{ mm}$ ) se fait, à chaque altitude, à vitesse constante sous l'action du poids (accélération  $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ) et de la force de frottement de l'air (qui, pour une sphère de rayon  $r$ , s'exprime par la relation de Stokes  $\mathbf{F} = -6\pi\eta r \mathbf{v}$  où la viscosité de l'air vaut  $\eta = 1,7 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). La masse volumique de l'eau (liquide) vaut  $\mu = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  et on note  $n_N$  et  $n_P$  les densités particulières (nombre de gouttes par unité de volume) de la neige et de la pluie.

- Calculer  $v_N$  et  $v_P$ . Calculer aussi  $n_N$  et  $n_P$ .
- Montrer que le poids et la force de Stokes fournissent des travaux exactement opposés. En déduire la puissance thermique  $P_{th}$  reçue par  $\text{m}^2$  par le flux d'eau (pluie puis neige) entre  $z = z_0 + H$  et  $z = z_0$  en fonction de l'enthalpie massique de fusion de l'eau,  $l_f = 3,3 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

3. Effectuer un bilan énergétique pour l'air environnant (assimilé à un gaz parfait sous 1 bar,  $\gamma = 1,40$ )
4. Quelle est la variation relative de température de l'air par heure ?

Réponses :  $v_P = \frac{2r_P^2 \mu}{9\eta} g = 1,28 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\mu r_P^3 = \mu_{neige} r_N^3$ ,  $v_N = \frac{2r_N^2 \mu_{neige}}{9\eta} g = 6,5 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\mathcal{D}_m = n_P \frac{4}{3} \pi r_P^3 v_P S$ ,  $n_P = 2,6 \times 10^5 \text{ m}^{-3}$ ,  $n_N = 5,2 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$ ;  $P_{th} = \mathcal{D}_m (l_f + \frac{v_P^2 - v_N^2}{2}) \simeq \mathcal{D}_m l_f = 465 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ;  $P_{air} = -P_{th} - P_{stokes} = -P_{th} + P_{poids} = -P_{th} + \mathcal{D}_m g H$ ,  $P_{air} \simeq -P_{th} = -465 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $P_{th} = \frac{H \mu_{air}}{M_{air}} \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \frac{dT_{air}}{dt}$ ;  $\frac{1}{T_{air}} \frac{dT_{air}}{dt} = -4,8 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ , l'air se refroidit de  $2^\circ\text{C}$  à  $0^\circ\text{C}$  en 20 minutes, il neige au sol.

## B. Machines thermiques

### 5. Machine à glace

La machine à glace d'un mareyeur est équipée d'un moteur électrique. Son efficacité globale, sur la transformation attendue est  $e = 5$ . Elle est prévue pour transformer 200 kg d'eau à  $20^\circ\text{C}$  en glace à  $-10^\circ\text{C}$  en une heure. On donne  $l_{fusion} = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $c_{glace} = 2,10 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Quel abonnement EDF doit-on prévoir pour son installation ? L'abonnement EDF est fonction de la puissance maximum qu'on pourra utiliser. Le contrat le moins cher est de 3 kW, ensuite on peut avoir 6 kW, 9 kW ...

## C. Changements d'état de seconde espèce

### 6. Transition ferroélectrique

Le cristal de titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  est formé de  $n$  dipôles par unité de volume, qui ne peuvent prendre que deux états de moment dipolaire électrique, à savoir  $+p_0 \mathbf{e}_x$  et  $-p_0 \mathbf{e}_x$  où  $\mathbf{e}_x$  est un axe particulier du cristal.

On applique à chacun de ces dipôles le même champ électrique  $\mathbf{E}_a = E_a \mathbf{e}_x$  et on pose  $u = \frac{p_0 E_a}{k_B T}$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température du cristal.

1. Déterminer la probabilité d'observer chacun des deux états  $\pm p_0 \mathbf{e}_x$ , et le moment dipolaire électrique volumique moyen du cristal  $\mathbf{P} = P \mathbf{e}_x$ .  
Commenter le résultat obtenu, à très haute température puis à très basse température.
2. En présence d'un champ électrique extérieur appliqué  $\mathbf{E} = E \mathbf{e}_x$ , le champ ressenti localement par un dipôle dans le cristal est  $\mathbf{E}_a = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}$ . Montrer que l'équation d'état du cristal s'écrit  $P = P_m \text{th} \left( a \left( E + \frac{P}{3\epsilon_0} \right) \right)$ , où on déterminera la constante  $a$  en fonction de  $p_0$ ,  $k_B$  et  $T$ .
3. En déduire, en fonction de la température  $T$ , la possibilité d'existence de deux états d'équilibre différents pour un champ électrique nul. On fera apparaître une température critique  $T_c$  et les états stables à, respectivement, basse et haute température seront notés 1 et 2.
4. On se place au voisinage de  $T = T_c$ , pour un champ  $E$  assez faible. Montrer que  $E \simeq \alpha P + \beta P^3$ . On donne :  $\arg \text{th } y \simeq y + \frac{y^3}{3}$ .
5. Lors d'une variation réversible de  $E$  et  $P$ , le travail reçu par le cristal s'écrit  $\delta W = E dP$ . On pose aussi  $\mathcal{G} = U - TS$ . Montrer que  $\mathcal{G}$  est un potentiel thermodynamique des transformations monothermes.
6. Montrer que  $\mathcal{G}(T, P) = \mathcal{G}_0(T) + \eta_0 (T - T_c) \frac{P^2}{P_m^2} + \eta_1 \frac{P^4}{P_m^4}$ , où  $\eta_1$  est pratiquement indépendant de  $T$ . On prendra  $\eta_1(T) = \eta_1(T_c)$  pour la suite.
7. Montrer l'existence de deux états d'équilibre stables à basse température; retrouver la température de changement d'état  $T_c$ .
8. Exprimer l'entropie  $S(T, P)$  du cristal; en déduire la chaleur latente de changement d'état  $\mathcal{L}_{1 \rightarrow 2}$  pour  $T = T_c$ . Commenter.

Comment mettre en évidence ce changement d'état par une mesure thermique ?

Réponses :  $p_1 = a \exp \frac{p_0 E_a}{k_B T} = a \exp u$ ,  $p_2 = a \exp -u$ ,  $p_1 + p_2 = 1$ ,  $p_1 = 1 - p_2 = \frac{\exp u}{\exp -u + \exp u}$ ,  $P = np_0 \text{th } u$ ,  $T$  élevé,  $u \rightarrow 0$ ,  $P \rightarrow 0$ ,  $T$  faible,  $u \rightarrow \infty$ ,  $P \rightarrow np_0$  : tous les dipôles sont orientés dans le sens du champ,  $a = \frac{p_0}{k_B T}$ , méthode graphique, il y a 2 intersections (avec  $E = 0$ ) pour  $P = P_m \text{th} \frac{aP}{3\epsilon_0}$  si  $\frac{P_m a}{3\epsilon_0} > 1$ , pour  $T > T_c$  avec  $T_c = \frac{np_0^2}{3\epsilon_0 k_B}$ ,  $P = np_0 \text{th} \frac{T_c}{T} \frac{P + 3\epsilon_0 E}{np_0}$ ,  $P + 3\epsilon_0 E = \frac{T}{T_c} np_0 \arg \text{th} \frac{P}{np_0}$ ,  $\alpha = \frac{1}{3\epsilon_0} \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)$ ,  $\beta = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{T}{T_c} \frac{1}{n^2 p_0^2}$ ,  $d\mathcal{G} = E dP - S dT = E dP$ ,  $\eta_0 = \frac{P_m^2}{6\epsilon_0 T_c}$ ,  $\eta_1 = \frac{1}{12\epsilon_0} \frac{T}{T_c} P_m^2$ , la courbe  $\mathcal{G}(T, P) - \mathcal{G}_0(T) = f(P)$  présente en seul minimum en  $P = 0$  pour  $T \geq T_c$  et pour  $T < T_c$  il y a deux minima symétriques tels que  $P = \pm \sqrt{\left( \frac{T_c}{T} - 1 \right)} P_m$ ,  $\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \Big|_P = -S$ ,  $S - S_0 = -\eta_0 \frac{P^2}{P_m^2} = -\frac{P^2}{6\epsilon_0 T_c}$ ,  $L = T_c (S - S_0) = -\frac{P^2}{6\epsilon_0}$ ,  $L = 0$  en  $T = T_c$ , changement d'état de seconde espèce, les capacités thermiques pour  $T < T_c$  et pour  $T > T_c$  sont différentes, les pentes d'évolution de  $T$  en fonction du temps seront différentes.