

Table des matières

5	Changement d'état du corps pur	2
5.1	Exercices d'application	2
5.1.1	Enthalpie et entropie de changement d'état	2
5.1.2	Équilibre diamant-graphite	2
5.1.3	Fraction massique en vapeur	3
5.2	Problèmes	4
5.2.1	Lecture du diagramme des frigorigènes	4
5.2.2	Détente d'une vapeur d'eau	4
5.2.3	Surfusion de l'eau	5
5.2.4	Relation de Clapeyron	5
5.2.5	Pression de vapeur saturante de l'eau	5
5.3	Problèmes ouverts	6
5.3.1	Évaporer une bouteille d'eau	6
5.4	Oral Banque PT	6
5.4.1	Canon à neige	6
5.5	Annales	7
5.5.1	Étude d'un congélateur	7
5.5.2	Obtention de la grenaille de plomb	8

5 Changement d'état du corps pur

5.1 Exercices d'application

5.1.1 Enthalpie et entropie de changement d'état

On donne ci-dessous le diagramme $(\log P, h)$ de l'eau, dans lequel on s'intéresse à la courbe isotherme qui est confondue avec l'isobare $P = 1 \text{ bar}$ dans la zone d'équilibre $L \rightleftharpoons V$.

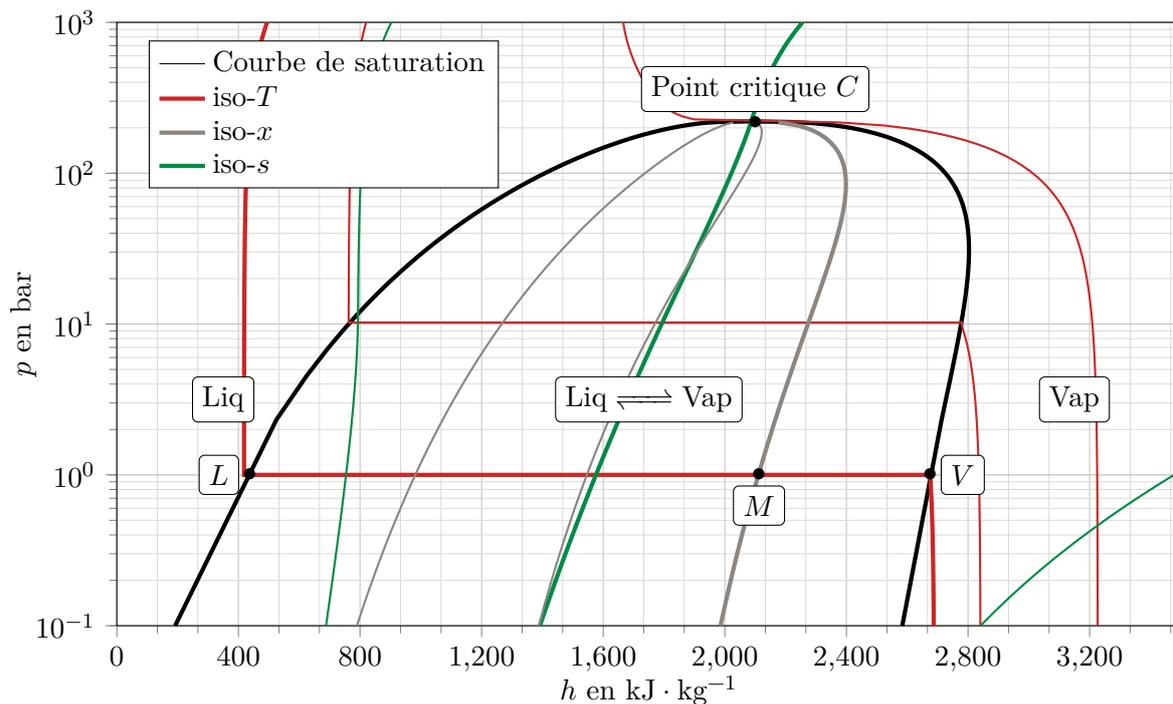


Fig. 5.1 – Diagramme des frigorigènes de l'eau

1. Quelle est la valeur de la température de cette courbe isotherme ?
2. Dédurre du diagramme la valeur de l'enthalpie massique de liquéfaction $\Delta_{\text{liq}}h$.
3. En déduire la valeur de $\Delta_{\text{liq}}s$.

5.1.2 Équilibre diamant-graphite

On donne les enthalpies libres massiques du carbone graphite g_{gra} et du carbone diamant g_{dia} en fonction de la température et de la pression :

$$g_{\text{gra}} = 32,8 \times 10^6 - 474,5T + 440,5 \times 10^{-6}(P - P^\circ)$$

$$g_{\text{dia}} = 32,9 \times 10^6 - 203,2T + 284,7 \times 10^{-6}(P - P^\circ)$$

où $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$.

1. Quelle est l'unité du coefficient devant T ? Même question pour le coefficient devant $(P - P^\circ)$?
2. Quelle est la variété thermodynamique la plus stable à la pression de $P = P^\circ$ et à la température $T_0 = 298 \text{ K}$? Qu'en concluez-vous ?
3. Déterminer et tracer la courbe d'équilibre $p = f(T)$ des phases diamant et graphite.
4. Identifier les domaines de stabilité du diamant et du graphite.

5. La synthèse du diamant est réalisée en portant un mélange de graphite et d'un métal à $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$. Quelle pression faut-il atteindre pour effectuer cette synthèse ?

5.1.3 Fraction massique en vapeur

On considère les diagrammes de l'eau donnés ci-dessous :

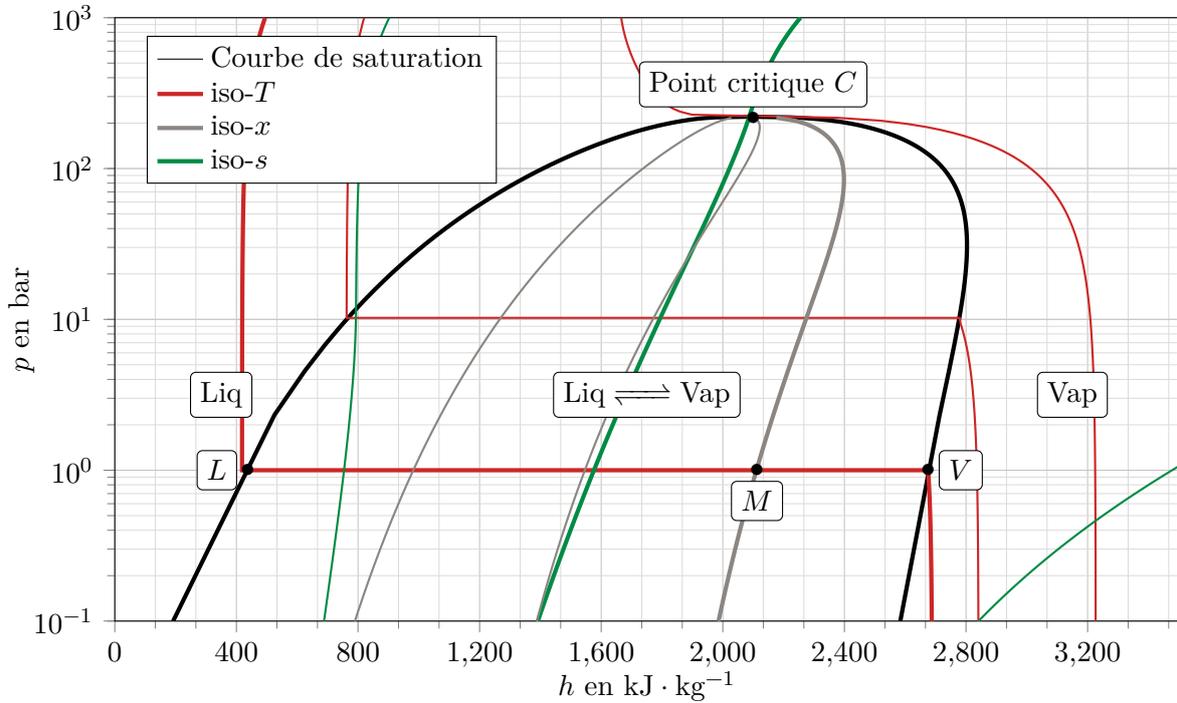


Fig. 5.2 – Diagramme des frigoristes de l'eau

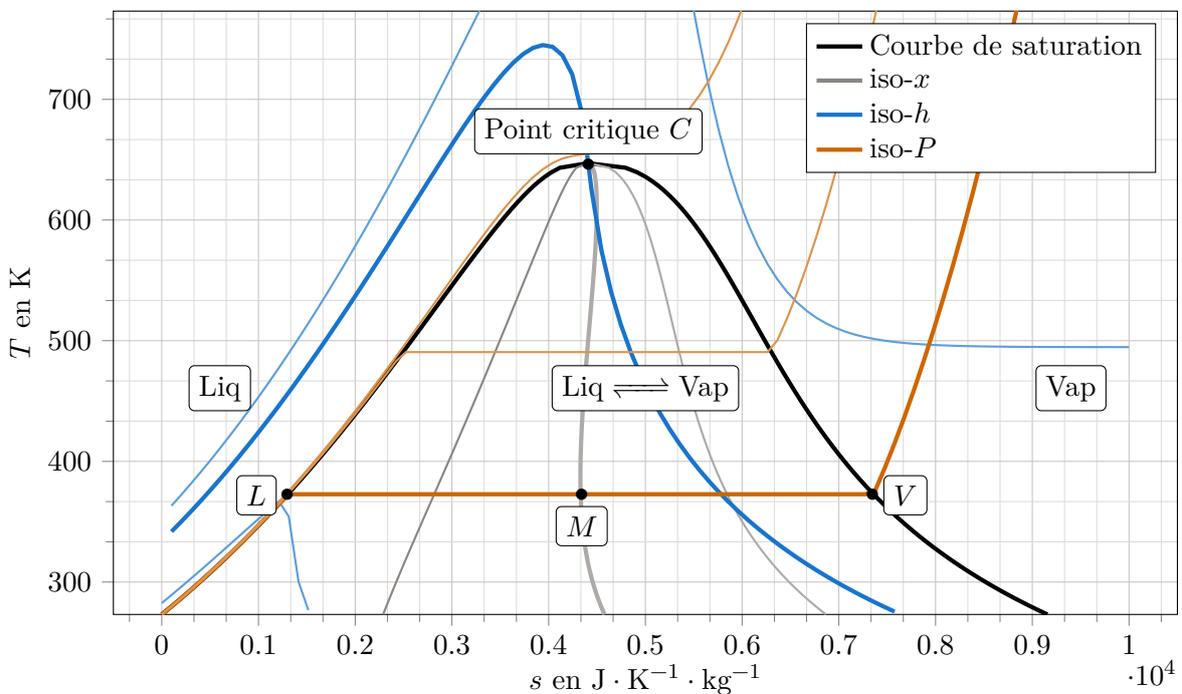


Fig. 5.3 – Diagramme entropique de l'eau

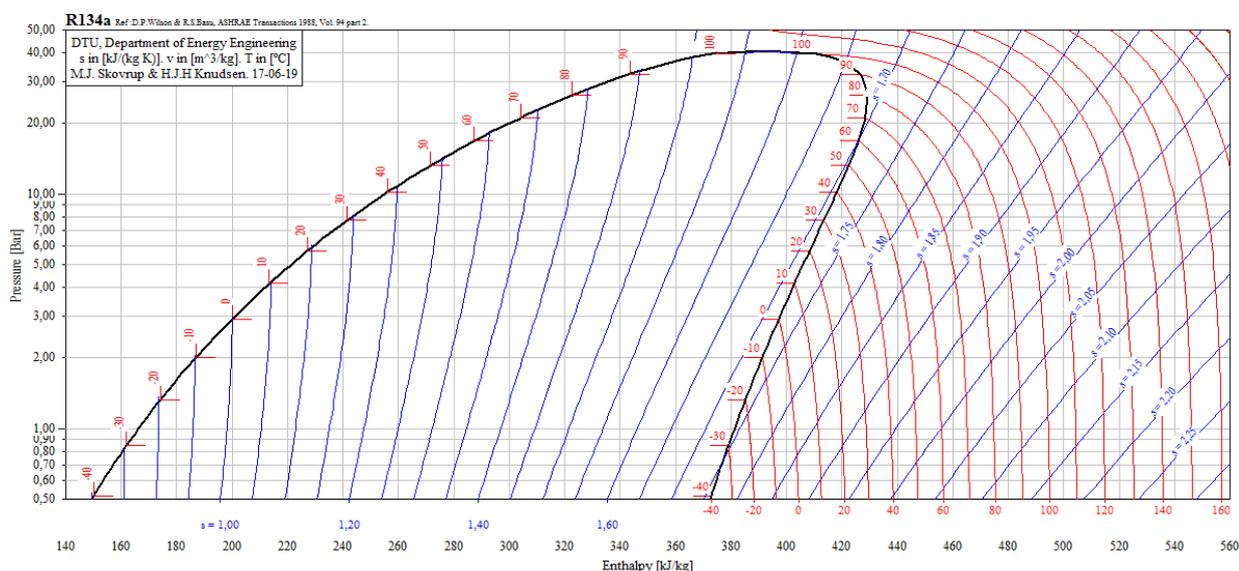
1. Pour chacun des diagrammes fournis, déterminer la fraction massique en vapeur du point noté M .

5.2 Problèmes

5.2.1 Lecture du diagramme des frigoristes

On donne ci-dessous le diagramme des frigoristes du fluide réfrigérant R134a ainsi que la description du cycle thermodynamique subi par le fluide réfrigérant.

À la sortie du condenseur, le fluide est à l'état, noté (1) de liquide saturant, à la température $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$. Il subit alors une détente isenthalpique dans un détendeur qui abaisse sa pression de 8 bar et l'amène à l'état noté (2). Il traverse, sans perte de charge, un évaporateur dans lequel il reçoit une grande quantité d'énergie, suffisante pour l'amener à sa température de vapeur saturante augmentée de $+10\text{ }^\circ\text{C}$ qui représente l'état (3). La vapeur sèche est alors comprimée de façon isentropique jusqu'à atteindre l'isobare de départ au point (4).



1. Placer les points (1) à (4) sur le diagramme fourni.
2. Quelle est la température des points (2), (3) et (4) ?
3. Quelle est l'enthalpie des points (2), et des points correspondants au liquide et à la vapeur saturants ?
4. En déduire le titre en vapeur du point (2).

5.2.2 Détente d'une vapeur d'eau

Un récipient fermé et indéformable, de volume $V = 1,00\text{ L}$, contient de la vapeur d'eau saturante dans l'état initial noté I ($T_I = 485\text{ K}$, $p_I = 20\text{ bar}$, $x_{v,I} = 1$). On le met en contact avec un thermostat à température $T_0 = 373\text{ K}$.

On donne des extraits de tables thermodynamiques dans le tableau 5.1

		Liquide juste saturé $x_V = 0$			Vapeur saturante $x_V = 1$		
T	p	v_L	h_L	s_L	v_V	h_V	s_V
K	bar	m^3kg^{-1}	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
485	20	$1,18 \times 10^{-3}$	909	2,45	0,0998	2801	6,35
373	1	$1,04 \times 10^{-3}$	418	1,30	1,70	2676	7,36

Tab. 5.1 – Table de données thermodynamique

1. En supposant que le résultat final, noté F , est un mélange diphasé, déterminer son titre en vapeur.
2. Calculez la valeur de l'énergie U_i dans les états initiaux et finaux. En déduire l'énergie thermique reçue par l'eau.
3. Calculez la valeur de l'entropie S_i dans les états initiaux et finaux. Conclure sur le caractère réversible ou non du changement d'état étudié.

5.2.3 Surfusion de l'eau

Des gouttelettes d'eau peuvent être maintenues à l'état liquide (l) et à pression ambiante jusqu'à des températures de -40°C . Cet état est dit métastable et ces gouttelettes tendent à se transformer spontanément en glace (s) sous l'effet de très légères perturbations.

Soit une masse $m = 1\text{ g}$ de gouttelettes métastables de température initiale $T_i = -40^\circ\text{C}$ placées dans une enceinte calorifugée, qui se transforment spontanément en cristaux de glace.

1. Exprimer en mol la quantité de matière n_0 comprise dans le système.
2. Proposer un cycle thermodynamique permettant d'exploiter les données fournies,
3. Quelle température finale obtient-on si on suppose que toute l'eau liquide devient glace ? Conclure.
4. En déduire la température finale de l'eau ainsi que le rapport $\frac{n_{(l)}}{n_{(s)}}$.

Données :

	H ₂ O(s)	H ₂ O(l)
$\Delta_{\text{fus}}H^0$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	6	
$C_{p,m}^0$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	38	76

5.2.4 Relation de Clapeyron

On étudie l'équilibre diphasé :



1. Rappelez l'expression de l'identité thermodynamique appliquée à la fonction d'état g : énergie libre massique.
2. Exprimez dg pour les phases liquide (notée dg_L) et vapeur (notée dg_V) lorsque l'équilibre est réalisé en introduisant les volumes massiques v_L et v_G des phases liquides et gazeuses respectivement.
3. L'équilibre est réalisée à (T_e, p_{sat}) , puis à $(T_e + dT_e, p_{\text{sat}} + dp_{\text{sat}})$, quelle relation lie les deux expressions des différentielles obtenues à la question précédente ?
4. Rappelez le lien entre la variation d'enthalpie massique de changement d'état, notée l , et la variation d'entropie massique $\Delta s(T)$.
5. Déduire du résultat précédent la relation de Clapeyron qui lie $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_e$, l , T_e et aux volumes massiques des deux phases.
6. Quel volume massique peut-on négliger ? Etablir la relation dite de Clapeyron : $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_e = \frac{Ml p_{\text{sat}}}{RT_e^2}$.

5.2.5 Pression de vapeur saturante de l'eau

On considère le système fermé constitué d'eau sous forme liquide en équilibre avec sa vapeur. On donne les valeurs d'enthalpie massique de changement d'état ℓ_{vap} et de température de changement d'état T_{vap} à la pression $P = P^\circ$. On se place à une pression proche de P° .

1. Après avoir écrite l'équation de réaction du changement d'état « vaporisation » de l'eau, établir l'expression de son enthalpie libre de réaction en fonction de ℓ_{vap} , T_{vap} et T .
2. Exprimer le quotient réactionnel Q_r de cette même réaction.
3. En exploitant la condition d'équilibre de deux phases, exprimer la pression de vapeur saturante de l'eau à T en fonction de P° , ℓ_{vap} , T_{vap} , R , M la masse molaire de l'eau et T .
4. Calculer $P_{\text{sat}}(T = 298 \text{ K})$.
5. Calculer $P_{\text{sat}}(T = 373 \text{ K})$, en déduire une définition de l'ébullition.

Données :

$$\ell_{\text{vap}} = 2257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}; M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}.$$

5.3 Problèmes ouverts**5.3.1 Évaporer une bouteille d'eau**

On place une bouteille d'eau de 2 L dans une pièce fermée de $L \times \ell \times H = 4 \text{ m} \times 5 \text{ m} \times 2,5 \text{ m}$ à $T = 298 \text{ K}$.

1. En modélisant ce problème physique de manière aussi fidèle que possible et en choisissant des valeurs numériques pertinentes pour les données manquantes, évaluer la quantité d'eau restante dans la bouteille à l'équilibre thermodynamique.

Données :

- $c_{p,\text{eau}} = 4200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- $\Delta_{\text{vap}}h = 2250 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- $P_{\text{sat}}(298 \text{ K}) = 31,7 \text{ mbar}$

5.4 Oral Banque PT**5.4.1 Canon à neige**

La neige artificielle est obtenue en pulvérisant de fines gouttes d'eau liquide à $T_0 = 10^\circ\text{C}$ dans l'air ambiant à $T_e = -15^\circ\text{C}$. Leur déplacement dans l'air ambiant les soumet à une perte thermique que l'on modélise à travers la loi de NEWTON :

$$d\phi = h(T - T_e)dS$$

où $d\phi$ est la puissance cédée par la goutte d'eau, T sa température, h un coefficient constant et dS la surface à travers a lieu l'échange.

1. En supposant la goutte indéformable et à l'équilibre mécanique, établir la relation

$$\mu c_p R \frac{dT}{dt} = -3h(T - T_e)$$

2. En déduire que $\frac{T - T_e}{T_0 - T_e} = e^{-t/\tau}$ et exprimer τ en fonction de μ , R , c_p et h . En déduire l'instant t_1 au bout duquel la goutte d'eau de rayon R atteint une température de $T_1 = -5,0^\circ\text{C}$.

- Lorsque la goutte atteint T_1 , le phénomène de surfusion cesse : la goutte se solidifie partiellement. Calculer la fraction massique x de liquide restant à solidifier en supposant la transformation très rapide et adiabatique.
- Au bout de combien de temps la goutte est-elle totalement solidifiée ?

Données :

- rayon de la goutte d'eau $R = 0,20$ mm,
- coefficient convectif $h = 65 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$,
- masse volumique de l'eau liquide $\mu = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
- capacité thermique massique de l'eau liquide $c_p = 4,2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
- enthalpie massique de fusion de la glace $\ell_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

5.5 Annales

5.5.1 Étude d'un congélateur

[2013 PT C]

On s'intéresse à la puissance nécessaire au fonctionnement d'un réfrigérateur en régime permanent, en été, alors qu'il est à moitié rempli en volume par $m = 20$ kg d'aliments.

On commence par évaluer la puissance perdue due au passage à l'état solide de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide à l'intérieur du congélateur lorsqu'on l'ouvre et le referme (condensation de la vapeur d'eau). On considère que, lors d'une ouverture-fermeture, tout l'air du congélateur est renouvelé. Il faut aussi tenir compte de l'étanchéité imparfaite des compartiments. Pour cela, on estime que tout se passe comme si l'on ouvrait 40 fois par demi-journée (12 h) le congélateur.

La quantité de vapeur d'eau présente dans l'air peut se caractériser par son humidité relative, H_R , rapport de la pression partielle de l'eau à sa pression de vapeur saturante à la même température, ou par son humidité absolue, H_A , rapport de la masse de vapeur d'eau exprimée en gramme présente dans un volume donné à la masse d'air sec de ce volume exprimé en kilogramme.

Le diagramme de l'air humide est fourni dans la figure 5.4 : il porte en ordonnée H_A , et en abscisse les températures. Les courbes obliques donnent la valeur de H_R . La courbe limitant le graphique à gauche correspond à la quantité maximale de vapeur d'eau que l'air peut contenir sans qu'elle ne se condense. Lorsque l'air contient cette quantité de vapeur, on dit qu'il est saturé en humidité ou que son hygrométrie est de 100%.

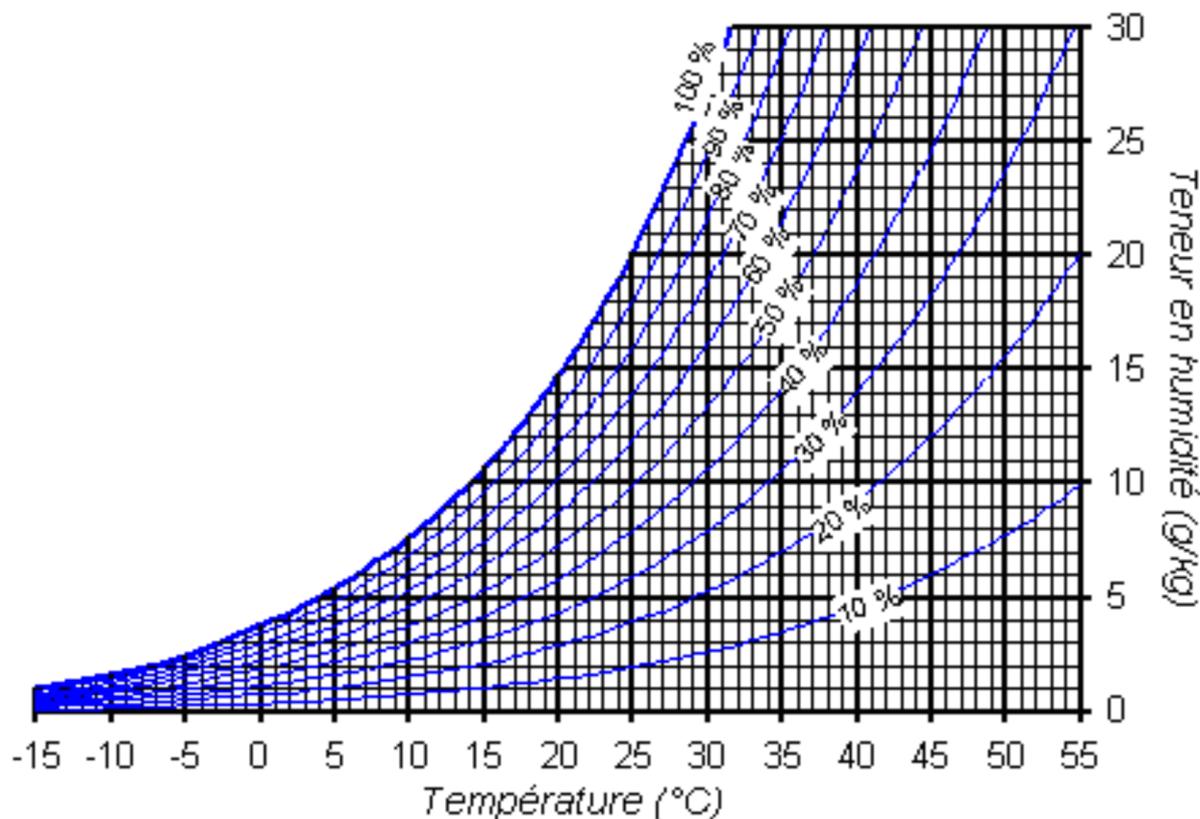


Fig. 5.4 – Taux d'humidité

1. Sachant que le taux d'humidité relative moyen est de 60% en été, calculer H_A à partir des données fournies en fin d'énoncé. Vérifier cette valeur sur le diagramme de l'air humide fourni en figure 5.4.
2. Sur ce même diagramme déterminer la température du point de rosée, température en dessous de laquelle la vapeur d'eau présente dans l'air humide se condense.
3. Calculer la perte de puissance, \mathcal{P}_{eau} , que représente la condensation totale à l'état solide de la vapeur d'eau présente dans l'air ambiant l'été? On fera le calcul en prenant la valeur de la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 0°C. (On rappelle que le compartiment du congélateur est à moitié rempli).

Données :

- dimensions : 20 cm × 50 cm × 50 cm ;
- pression atmosphérique $P_{\text{atm}} = 1013 \text{ mbar}$;
- pression saturante de l'eau à 30°C : $P_{\text{sat}} = 4000 \text{ Pa}$;
- chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à 0°C : $l_v = 2500 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_l = 4200 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- capacité thermique massique de la glace : $c_s = 2100 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

5.5.2 Obtention de la grenaille de plomb**[2017 CCP MP]**

La grenaille de plomb a été produite de manière artisanale puis industriellement, à partir de la fin du XIX^e siècle jusqu'à très récemment, dans des « tours à plomb ». La surfusion du plomb, comme celle de nombreux métaux, est facile à obtenir : le plomb peut rester liquide jusqu'à 50 degrés en dessous de sa température de fusion.

Document N°1

Le plomb était monté au sommet de la tour sous forme de lingots, puis fondu sur place dans un petit four (mélangé, pour le durcir, à une certaine quantité d'arsenic et d'antimoine ; en général 8 % environ de la masse). On le faisait s'écouler du haut de la tour à travers une grille calibrée, ce qui permettait d'obtenir de fines gouttelettes de plomb qui s'arrondissaient et pré-durcissaient durant leur chute. Elles terminaient leur course dans un bassin d'eau de refroidissement.



Fig. 5.5 – Tour à plomb de l'Usine Métaeurop-Nord (démolie en 2006) où ont été fabriquées des dizaines de milliards de billes de grenaille de plomb de chasse.

Selon Georges MARTINEAU (l'un des derniers fondeurs de plomb de chasse en France), les ouvriers commençaient leur journée à 4 h 30 du matin, en allumant un grand feu sous une cuve métallique pouvant contenir une tonne de plomb. Ce plomb était monté jusqu'au sommet de la tour sous forme de lingots ou « saumons » (à Angers, il s'agissait de saumons de 50 kg provenant de la Société minière métallurgique PENARROYA), mais des déchets de plomb (tuyauteries récupérées) étaient parfois ajoutés. A une température supérieure à 300 °C environ, le plomb fondait (en produisant des vapeurs nocives, dispersées par l'aération de la tour) surmonté d'une "peau" flottante d'oxydes.

G. MARTINEAU précise que le plomb liquide virait au blanc, puis au bleu. On pouvait alors y ajouter de la poudre d'antimoine puis d'arsenic pour le durcir. Le plomb était alors versé à la louche sur des tamis (passoires) correspondant au diamètre de grain souhaité (12 tailles de grains possibles à Angers où 6 tonnes de grenaille étaient ainsi produites par jour).

Des fenêtres et un fort courant d'air ascendant permettaient l'évacuation de la chaleur et une aération de l'air vicié contenant les vapeurs nocives de plomb. En bas, des employés (à la main au début, puis à l'aide de machines) triaient ensuite les billes de plomb (parfois sur un miroir pour mieux distinguer d'éventuelles imperfections), les malaxaient avec du graphite dans un tonneau pour les noircir et limiter leur vitesse d'oxydation (ou le risque que les billes en vieillissant s'agglomèrent entre elles dans la cartouche). Le graphite pouvant en outre jouer un rôle de lubrifiant dans le canon du fusil.

La grenaille de plomb était ensuite mise en colis pour être utilisée à l'encartouchage chez un fabricant de cartouches ou un armurier, ou directement vendu à des chasseurs (on fabriquait autrefois souvent ses cartouches soi-même). Les tours à plomb industrielles sont hautes de plusieurs dizaines de mètres, de section ronde ou carrée.

On étudie ici cet ancien procédé dont s'inspire largement le procédé contemporain.

1. Commenter la valeur de la température à laquelle sont portés les lingots et les déchets de plomb.

2. On incorpore au plomb de l'antimoine et de l'arsenic. Quel est le rôle de ces éléments? Quel est l'état physique des deux éléments ajoutés dans le plomb fondu?

Ces éléments, introduits en poudre, servent également de germes de cristallisation. En effet le plomb fondu pur ne peut recristalliser sans la présence d'une graine solide qui peut être une graine solide de plomb ou une impureté solide. C'est ce point que nous allons examiner.

Considérons le système D , de masse m , constitué d'une graine solide sphérique de plomb de rayon r , entourée d'une pellicule sphérique de plomb liquide, à la température $T < T_{\text{fusion}}$ et à la pression $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$, représenté sur la figure 5.6.

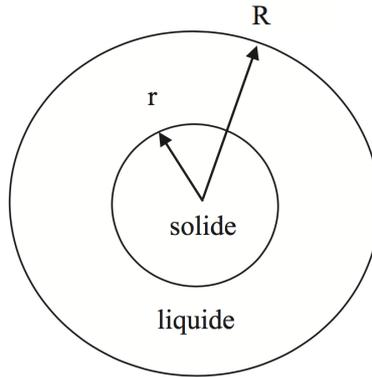


Fig. 5.6 – Système diphasé D

L'enthalpie libre d'un tel système peut se mettre sous la forme :

$$G = g_s^\circ \times \frac{4}{3}\pi r^3 \rho + g_l^\circ \times \left(m - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho\right) + \sigma_{sl} 4\pi r^2$$

où g_s° et g_l° sont respectivement les enthalpies libres standard massiques du plomb solide et du plomb liquide, r est le rayon de la graine solide et R est le rayon du système. On note σ_{sl} l'énergie interfaciale (ou tension superficielle) de l'interface solide/liquide. Cela signifie qu'à la température T et à la pression P , un opérateur qui augmente réversiblement d'une valeur ds l'aire de l'interface solide/liquide doit fournir au système un travail $\delta W_{op} = \sigma_{sl} \cdot ds$. On néglige la variation éventuelle du rayon R , c'est-à-dire que l'on considère les masses volumiques des deux phases quasiment égales et on néglige la différence de pression entre le système et l'extérieur et entre les différentes parties du système.

Critère d'évolution

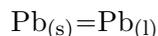
3. Rappeler les expressions du premier et deuxième principe de la thermodynamique sous forme intégrale, puis infinitésimale pour un système fermé immobile.

On considère un système (Σ) fermé qui peut échanger de l'énergie avec l'extérieur E . L'extérieur constitue un thermostat de température T et impose sa pression P . On suppose que les causes d'irréversibilité ne proviennent ni d'un déséquilibre thermique ni d'un déséquilibre mécanique entre Σ et E ($T(\Sigma) = T = \text{cste}$ et $P(\Sigma) = P = \text{cste}$). Pour s'adapter à ces contraintes, on a défini la fonction d'état enthalpie libre G .

4. Rappeler sa définition et exprimer sa différentielle dG en faisant figurer le travail δW^* autre que celui de pression et le terme d'entropie δS^{cr} de création.
En déduire que le critère d'évolution spontanée (c'est à dire sans travail autre que celui de forces de pression) de ce système, qui évolue de manière isobare et isotherme, entre deux états d'équilibre voisins, est $dG \leq 0$.

Équilibre entre le plomb solide et le plomb liquide

On considère l'équilibre entre phases condensées liquide et solide :



5. On suppose que $T = T_f$ (T_f température de fusion). Quelle relation existe-t-il entre les enthalpies libres standard massiques g_s° et g_l° à cette température? En déduire l'expression de l'entropie standard de fusion. La calculer numériquement.
6. On suppose que $T < T_f$. Donner l'expression littérale puis numérique de $g_s^\circ - g_l^\circ$ fonction de T en supposant que l'enthalpie standard de changement d'état et l'entropie standard de changement d'état ne dépendent pas de la température dans le domaine de températures considérées. Tracer l'allure de la courbe $g_s^\circ - g_l^\circ$ en fonction de T , notée courbe (1).

Évolution du système : germination

7. Donner l'allure de $G(r)$ pour $T = T_f$. Exprimer dG . Commenter.
8. Donner l'allure de $G(r)$ pour $T < T_f$. La fonction est-elle monotone? Exprimer dG .
9. En utilisant le critère (obtenu en 4) $dG = \frac{\partial G}{\partial r} dr \leq 0$, montrer que la cristallisation ne va avoir lieu que si $T < T_f$ et si le rayon du germe solide est supérieur à une valeur minimale critique que l'on calculera en fonction de g_s° , g_l° , σ_{sl} et ρ .
10. Application numérique : évaluer le rayon critique de la graine solide à 285 °C, 300 °C, et 323 °C.
11. Expliquer pourquoi il ne peut y avoir cristallisation sans germe solide. Quel est alors le rôle de l'antimoine et de l'arsenic, outre le rôle de durcisseur?
12. En utilisant la courbe (1), montrer que la cristallisation sera d'autant plus facile que la température T est inférieure à T_f (situation dite de « surfusion »). Commenter la courbe de solidification du plomb de la figure 5.7.

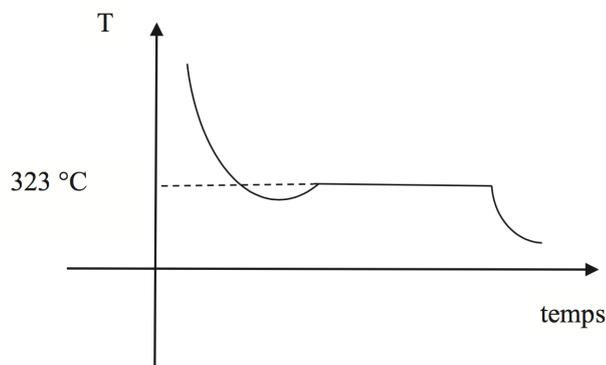


Fig. 5.7 – Courbe de solidification du plomb

Données

On suppose l'accélération de la pesanteur égale à $\vec{g} = -g\vec{k}$ avec $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$.
Le référentiel terrestre est supposé galiléen.

Masse molaire du plomb atomique :	$M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse volumique du plomb solide :	$\rho = 11\,350 \text{ kg.m}^{-3}$
Température de fusion du plomb sous une pression de 1 bar :	$T_f(\text{Pb}) = 323 \text{ °C}$
Température de fusion de l'antimoine sous une pression de 1 bar :	$T_f(\text{Sb}) = 630 \text{ °C}$
Température de sublimation de l'arsenic sous une pression de 1 bar :	$T_s(\text{As}) = 614 \text{ °C}$
Enthalpie standard de fusion du plomb à 323 °C :	$\Delta_{\text{fus}} H^0 = 4,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Tension superficielle d'une interface plomb solide/plomb liquide :	$\sigma_{sl} = 460 \text{ mN.m}^{-1}$