

Expériences avec les changements d'état

Texte grisé = n'apparaît pas sur la version élève.

I Ébullition de l'eau à température ambiante sous pression réduite

Expérience

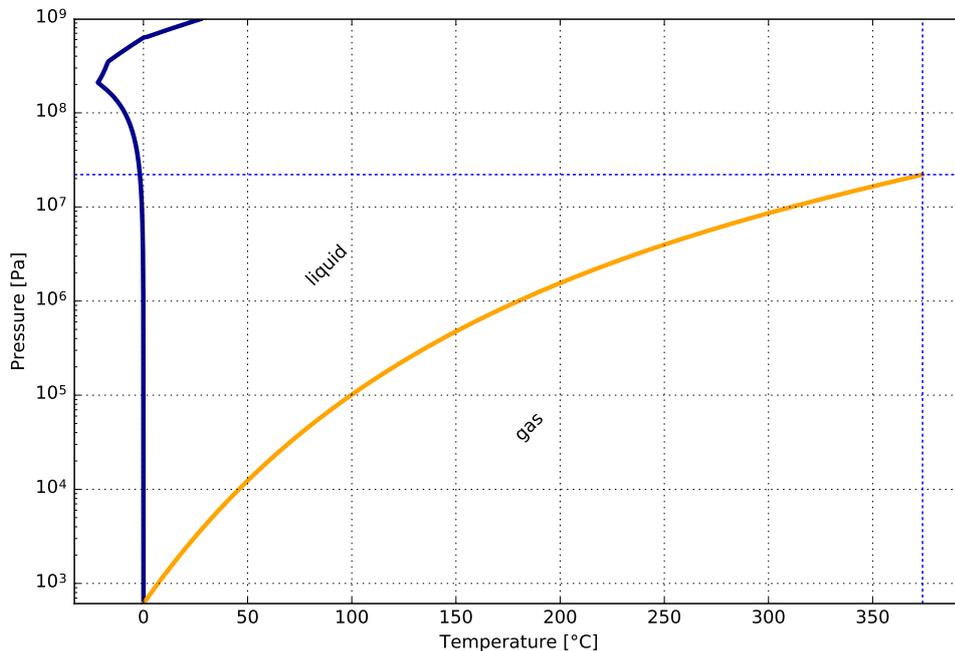
On place un bécber d'eau sous une cloche de verre fermée hermétiquement. Une pompe permet de faire diminuer la pression sous la cloche. Un capteur de température et un de pression permettent d'obtenir p et T .



Observations

L'eau entre en ébullition lorsque la pression descend assez bas (vers 35 hPa). La température reste autour de 20°C.

Interprétation



La pression p fini par atteindre la pression de saturation $p_{\text{sat}}(20^\circ\text{C})$ (qui est de 23 hPa, l'indication de 30 hPa du manomètre est donc probablement fautive, ce qui est normal car ces manomètres ont toujours un léger offset)

On peut tracer l'évolution sur le diagramme p - T .

Remarque : Si on laisse l'ébullition se poursuivre, on constate que la température diminue (elle atteint 15°C ou moins). Ceci est dû au fait que la vaporisation est un changement d'état endothermique. Il "prélève de la chaleur", ce qui fait s'abaisser la température sous la cloche.

On remarque aussi que la pression sous la cloche ne diminue plus significativement une fois l'ébullition en cours.

Ceci est dû au fait que la vaporisation augmente la quantité de gaz sous la cloche ($\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$), ce qui empêche la pression de diminuer.

II Refroidissement en dessous de 0°C par fusion de la glace

Expérience

Dans un récipient on dispose de la glace avec un peu d'eau. On suit l'évolution de la température à l'aide d'un thermomètre.

Celui-ci indique 0°C (ce qui est normal puisqu'il s'agit d'eau à l'équilibre liquide-solide sous 1 bar).

On verse ensuite du sel dans ce mélange eau-glace.

Observations

On constate qu'à mesure que l'on verse le sel et que l'on mélange, la température décroît. Elle atteint les -18°C.

Interprétation

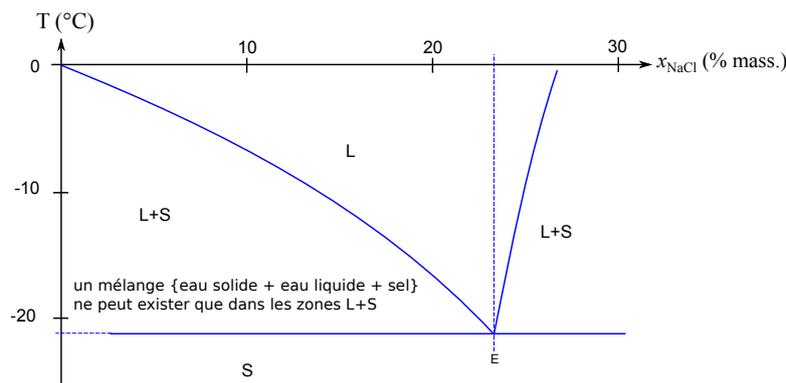


Diagramme de phase pour un mélange eau-sel. (source : Wikipedia)

Le sel abaisse la température de fusion de l'eau. L'équilibre eau-glace-sel a donc lieu à une température inférieure à 0°C.

Le fait que la température diminue est expliqué par la fonte de la glace : le changement d'état solide → liquide est endothermique, donc le fait de faire fondre la glace abaisse la température du milieu.

Remarque : L'eutectique eau-glace-sel est à -23°C.

III Courbe de température lors de la solidification de l'eau

Expérience

On place le mélange eau-glace-sel précédent dans un vase Dewar afin que celui-ci reste à une température faible (moins de -10°C) le plus longtemps possible. On continue de surveiller sa température.

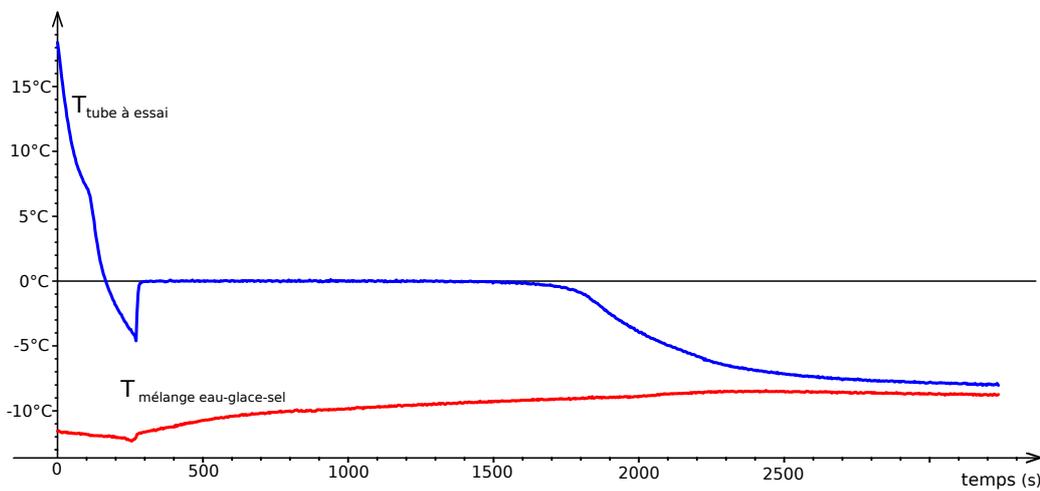
On met un peu d'eau à température ambiante dans un tube à essai, et on place ce tube à essai dans le vase Dewar. On suit l'évolution de la température de l'eau dans le tube à essai.

Remarque : prendre 5 cm de mélange dans le Dewar, gros tube à essai, 2 ou 3 cm d'eau dans le tube.



Observations

On obtient les courbes suivantes :



Interprétation

Il y a d'abord une simple phase de refroidissement.

Puis on constate qu'il y a surfusion pendant un certain temps : on a de l'eau liquide sous 1 bar en dessous de 0°C. C'est un état dit métastable, qui n'est pas un état d'équilibre thermodynamique. (Il peut être nécessaire de secouer un peu pour déclencher la solidification, et d'utiliser de l'eau du robinet qui est un peu moins pure et moins sujette à surfusion)

L'état de surfusion n'étant pas stable, la solidification finit par se déclencher : on a alors deux phases qui coexistent (le solide et le liquide), et pour l'eau sous 1 bar ceci impose une température de 0°C.

On a donc un palier de changement d'état, comme avec tout changement d'état monobare ($p_{\text{ext}} = \text{cst}$) suffisamment lent (pour avoir $p = p_{\text{ext}}$) : il y a deux phases donc p et T sont liés par $p = p_{\text{sat}}(T)$, et p étant fixé à 1 bar ici, T l'est aussi.

Ce qui explique que la température ne descend plus est le fait que la solidification est exothermique.

Enfin, une fois tout le liquide solidifié, on a refroidissement de la glace. La température finit par rejoindre celle du milieu extérieur.

IV Bouillant de Franklin

Expérience

On porte à ébullition un ballon d'eau à moitié rempli. On laisse l'ébullition avoir lieu quelques minutes.

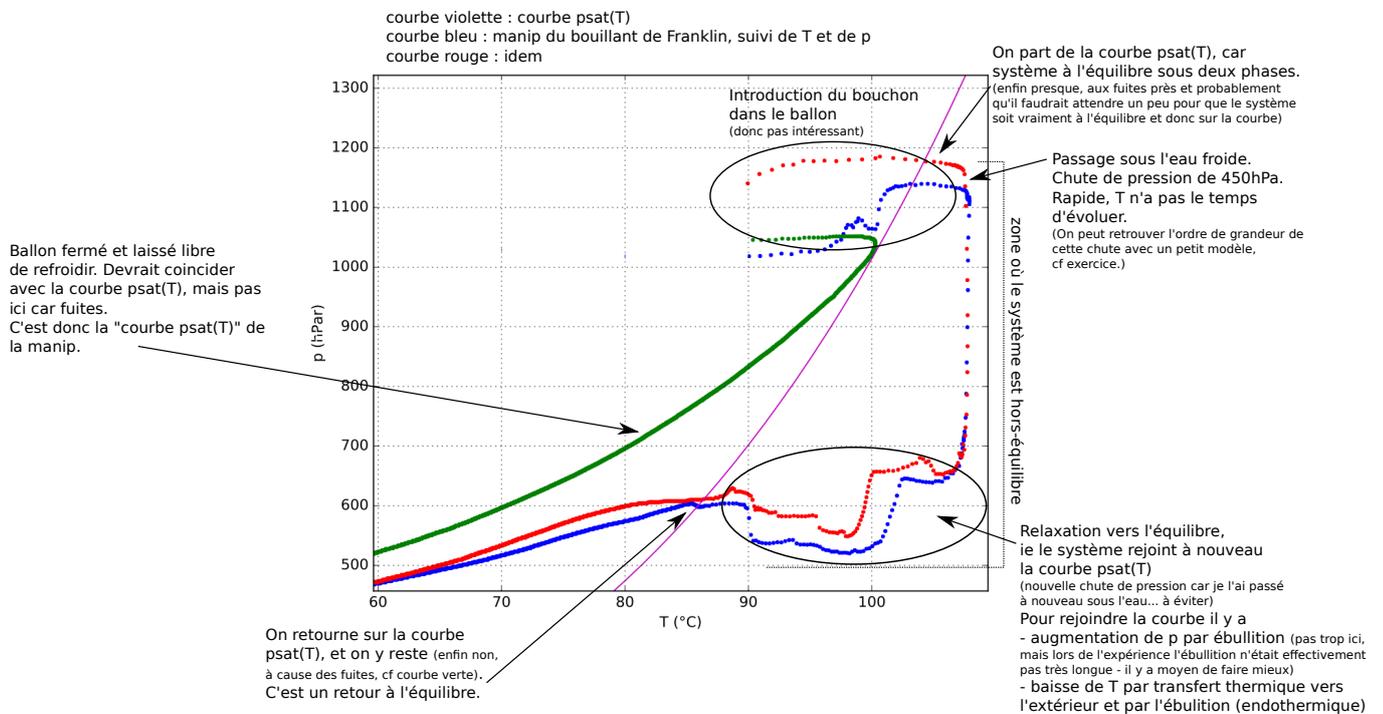
On coupe le chauffage et on bouche le ballon. On retourne le ballon.

On passe le ballon sous l'eau froide du robinet.

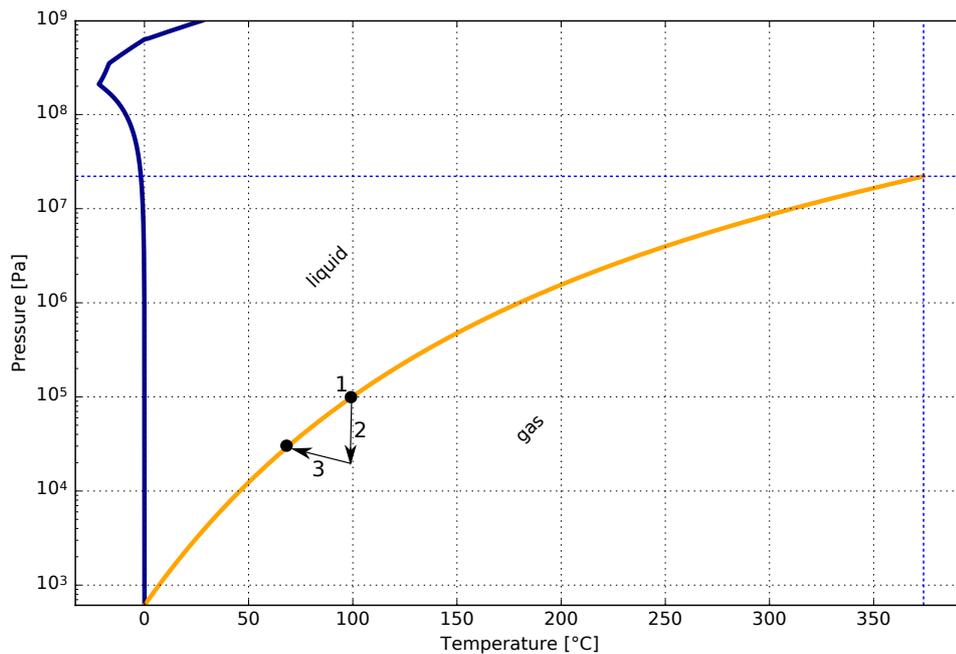


Observations

Lors du passage sous l'eau du robinet, l'ébullition reprend.



Interprétation



L'interprétation habituelle est la suivante (les chiffres font référence au diagramme p-T) :

- 1- Lorsque le ballon est bouché et retourné, il y a une phase liquide, et au dessus une phase riche en vapeur d'eau. Le système est donc à l'équilibre liquide-vapeur, quelque part sur la courbe $p_{sat}(T)$.
- On verse de l'eau froide du coté du gaz : ceci refroidit la vapeur, et elle se liquéfie en partie.
- 2- Comme la vapeur se liquéfie, ceci fait diminuer la pression dans le ballon. On a alors un état qui n'est pas à l'équilibre : on a du liquide et de la vapeur mais on est en dehors de la courbe $p = p_{sat}(T)$.
- 3- Le système doit rejoindre la courbe $p = p_{sat}(T)$. Pour cela, il faut qu'il augmente sa pression : ceci se fait à l'aide de l'ébullition, qui refait passer de l'eau liquide à l'état gazeux et augmente ainsi le nombre de mole de gaz, et donc la pression dans le ballon.

L'ébullition étant endothermique, ceci fait diminuer la température et aide donc également à rejoindre la courbe de saturation.

Le système retourne donc sur la courbe $p = p_{\text{sat}}(T)$ et l'ébullition cesse.

Complément : exercice sur le bouillant de Franklin

On souhaite ici vérifier que ce raisonnement est plausible. On va pour cela chercher à estimer la masse d'eau qui se liquéfie lors du refroidissement du ballon par l'eau du robinet et la chute de pression engendrée dans le ballon. Si cette masse d'eau et cette chute de pression sont ridiculement petites, c'est que cette explication ne tient pas.

On donne les éléments suivants :

- Masse molaire de l'eau $M = 18 \text{ g/mol}$, constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $r = R/M = 462 \text{ J/K/kg}$, enthalpie de vaporisation de l'eau à 100°C $h_{\text{vap}} = h_v - h_l = 2.26 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, énergie interne de vaporisation de l'eau à 100°C $u_{\text{vap}} = u_v - u_l = 2.09 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, volume massique de la vapeur saturée à 100°C $v_v = 1.68 \text{ m}^3/\text{kg}$ et du liquide saturé $v_l = 1.04 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, capacité thermique massique de l'eau $c_l = 4.2 \times 10^3 \text{ J/K/kg}$.
- Lorsque le verre du ballon est en contact avec un milieu à la température T_{int} d'un côté et T_{ext} de l'autre, il y a un transfert thermique de l'intérieur vers l'extérieur, que l'on note Φ_{th} (unité : Watt), et qu'on modélise par la formule suivante :

$$\Phi_{\text{th}} = \frac{T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}}{R_{\text{th}}},$$

où R_{th} est la résistance thermique du verre, que l'on prendra égale à 1 K/W . On admet ici cette formule et cette valeur, que l'on démontrera dans le chapitre 7.

- 1– Donner l'expression de la masse dm d'eau qui se liquéfie pendant un temps dt lorsqu'on verse de l'eau froide sur le ballon. Faire l'application numérique pour $\frac{dm}{dt}$.
- 2 – En déduire la chute de pression par unité de temps, $\frac{dp}{dt}$, dans le ballon. Faire l'application numérique.
- 3 – Conclure sur la plausibilité de l'explication.

Correction :

Remarquons d'abord qu'on étudie ici un changement d'état qui n'est pas isobare-isotherme-réversible, mais qui est à volume constant : la pression et la température évoluent, et il y a irréversibilité.

Ceci complique légèrement les choses. En particulier on doit utiliser l'énergie interne u à la place de l'enthalpie h . On a la relation $h_{\text{vap}}(T) = u_{\text{vap}}(T) + p(v_v - v_l)$.

Pour simplifier, nous allons partir des hypothèses suivantes :

- (i) La variation d'énergie interne lors de la chute de pression est essentiellement due à la liquéfaction de la vapeur, et non pas au changement de température de l'eau liquide et vapeur.
- (ii) La chute de pression est essentiellement due à la disparition de la vapeur, et non pas au changement de température.

Ceci est justifié par les ordres de grandeurs (cf après), et par le fait que l'on observe sur le relevé expérimental que la chute de pression s'accompagne d'une variation très faible de T (cette chute se faisant d'ailleurs hors-équilibre, en dehors de la courbe $p_{\text{sat}}(T)$).

Vue les approximations effectuées (sur la valeur de R_{th} notamment, mais aussi sur l'utilisation de la thermodynamique infinitésimale pour étudier la phase de chute de pression alors que le système n'est pas à l'équilibre), (i) et (ii) sont largement justifiées.

Premier principe au système {eau dans le ballon} entre t et $t + dt$, correspondant à l'évolution ci-dessous :

$$0 \left\{ \begin{array}{l} \text{liquide } m_l, T = 100^\circ\text{C} \\ \text{vapeur } m_v, T = 100^\circ\text{C} \\ p = p_{\text{sat}}(T) = 1.0 \text{ bar} \\ V_0 = V_l + V_v \end{array} \right. \rightarrow 2 \left\{ \begin{array}{l} \text{liquide } m_l - dm, T + dT \\ \text{vapeur } m_v + dm, T + dT \\ p + dp \\ V_0 \end{array} \right.$$

On a donc $dU = \delta Q + \delta W$, avec $\delta W = 0$ car le volume du système est constant, et $\delta Q = -\Phi dt$. Donc

$$dU = -\frac{T - T_{\text{ext}}}{R_{\text{th}}} dt. \quad (1)$$

Il reste à évaluer dU .

On peut passer par un état fictif où p et T n'ont pas changés :

$$1 \left\{ \begin{array}{l} \text{liquide } m_l + dm, T \\ \text{vapeur } m_v - dm, T \\ p = p_{\text{sat}}(T) \\ V_0 \end{array} \right.$$

On a alors

$$dU = -dm \times u_{\text{vap}}(T) + (m_l + dm)[u_l(T + dT) - u_l(T)] + (m_v - dm)[u_v(T + dT) - u_v(T)]. \quad (2)$$

On prend ici $dT = 0$ (hypothèse (i) ci-dessus).

On a donc uniquement $dU = -dm u_{\text{vap}}$. D'où

$$dm = \frac{T - T_{\text{ext}}}{R_{\text{th}} u_{\text{vap}}} dt. \quad (3)$$

Pour obtenir la chute de pression on utilise $pV = nRT$ avec $n = m/M$ constant, V (de la vapeur) quasi-constant (le peu d'eau liquéfié ne change quasiment pas le volume). On a donc

$$\frac{dp}{p} = \frac{-dm}{m_v} + \frac{dT}{T}. \quad (4)$$

(signe moins devant dm car la masse de vapeur passe de m_v à $m_v - dm$ selon nos conventions.)

On prend ici $dT = 0$ (hypothèse (ii) ci-dessus).

Finalement :

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{m_v} \frac{T - T_{\text{ext}}}{R_{\text{th}} u_{\text{vap}}}, \quad (5)$$

soit encore

$$\boxed{\frac{dp}{dt} = -\frac{rT}{V_v} \frac{T - T_{\text{ext}}}{R_{\text{th}} u_{\text{vap}}}}. \quad (6)$$

Avec $V_v = 250 \text{ mL}$, et les valeurs ci-dessus, on obtient $\boxed{\frac{dp}{dt} = 260 \text{ hPa/s}}$, ce qui est très raisonnable vu le relevé expérimental.

Discussion des approximations pour l'analyse du bouillant de Franklin :

- Si on reprend l'équation 2, les termes en dm donnent de l'ordre deux, donc on les enlève. On peut utiliser le modèle du gaz parfait pour la phase vapeur et le modèle de la phase condensée incompressible indilatable pour la phase liquide, et obtenir :

$$dU = -dm \times u_{\text{vap}}(T) + \left(m_l c_l + m_v \frac{r}{\gamma - 1} \right) dT. \quad (7)$$

On peut estimer $dT \sim 2 \text{ K}$ sur le relevé, $dm = -\frac{m_v}{p} dp = -\frac{V_v}{rT} dp$, et voir que le terme en dT est bien négligeable.

On peut aussi lier dp et dT par la formule de Clapeyron en supposant que le système reste sur la courbe $p_{\text{sat}}(T)$ (ce qui est faux mais donne une borne supérieure), et trouver aussi que le terme en dT est négligeable.

- Enfin concernant l'équation 4 même méthode : soit on estime les paramètres avec le relevé, soit on utilise le lien $\frac{dp}{dT} = p'_{\text{sat}}(T) = \frac{h_{\text{vap}}(T)}{T(v_v - v_l)}$, et dans les deux cas on trouve une contribution faible du terme en dT .
- On peut également discuter du choix de la valeur $R_{\text{th}} = 1 \text{ K/W}$.

On a en série en partant de l'extérieur du ballon : une couche conducto-convective verre-air de résistance $\frac{1}{h_{\text{air ext-verre}}S}$ avec S la surface de contact ; une épaisseur e de verre de résistance thermique $\frac{e}{\lambda_{\text{verre}}S}$; une couche conducto-convective verre-vapeur d'eau de résistance $\frac{1}{h_{\text{vapeur eau-verre}}S}$.

Les ordres de grandeur montrent que c'est cette dernière couche qui domine largement la résistance totale. La valeur de $h_{\text{vapeur eau-verre}}$ n'est pas du tout évidente à obtenir. Avec $S = 10 \text{ cm}^2$ et $h =$ on trouve $R_{\text{th}} = 1 \text{ K/W}$.