

## Feuille d'exercices n°2 : Changements d'état du corps pur

Donnée :  
 $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

### Pour maîtriser le cours :

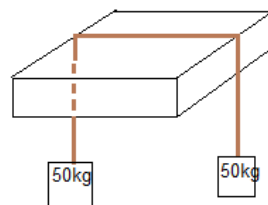
#### Exercice 1 : Enthalpie et entropie

- 1) Donner la définition de l'enthalpie. Quand a-t-on  $\Delta H = Q$  ? Démontrer. Donner l'expression de  $\Delta H$  pour la transformation d'un gaz parfait. Donner l'expression de  $\Delta H$  lors de la fusion d'une masse  $m$  d'un corps pur. Donner l'expression de  $\Delta S$  lors de cette fusion.
- 2) On chauffe 1g de glace pris à la température  $T_1 = 250 \text{ K}$ , sous pression extérieure constante, pour le transformer en eau à la température  $T_2 = 300 \text{ K}$ . Calculer les variations d'enthalpie  $\Delta H$  et d'entropie  $\Delta S$ .

On donne : la capacité thermique massique de la glace  $c_g = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ , celle de l'eau  $c_l = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  et l'enthalpie massique de fusion de la glace à  $273 \text{ K}$   $\ell_f = 335 \text{ kJ/kg}$ .

#### Exercice 2 : Changements d'état de l'eau

- Dessiner le diagramme (T,P) dans le cas général et dans le cas de l'eau.
- Donner le nom des courbes, des domaines et des points particuliers.
- Diagramme (v, P) de l'eau pour l'équilibre liquide-vapeur : définir les différents domaines et les différentes courbes. Donner le théorème des moments avec v et démontrer. Comment appelle-t-on la pression sur la droite d'équilibre liquide-vapeur ?



- On a un bloc de glace. Un filin est posé dessus avec une masse de 50 kg à chaque extrémité du filin. Le filin traverse la glace en quelques heures sans que le bloc soit coupé en deux. Justifier pourquoi.

#### Exercice 3 : Transpiration

- 1) A quel taux devez-vous transpirer pour débarrasser votre corps des 75 W de puissance thermique, qu'engendre votre métabolisme, lorsque vous êtes au repos ? On supposera une température de la peau de  $33^\circ\text{C}$  et pour l'eau à  $33^\circ\text{C}$   $\ell_{\text{vap}} = 2420 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .
- 2) Normalement, nous transpirons environ 0,5 litres par jour. Comparer avec le calcul précédent et commenter.
- 3) Un athlète, en activité intense, peut perdre plusieurs litres d'eau en transpirant. Que lui arrive-t-il s'il essuie sa sueur avec une serviette ?

#### Exercice 4 : Vaporisation de l'eau

On vaporise complètement une masse  $m = 2,0 \text{ kg}$  d'eau à la température de  $100^\circ\text{C}$  sous la pression  $P = 1,01 \text{ bar}$ . On assimilera la vapeur d'eau à un gaz parfait. Calculer la variation d'enthalpie, d'énergie interne, d'entropie de ce système. Quels sont les transferts thermique et mécanique reçus par l'eau ?

Données : enthalpie massique de vaporisation de l'eau :  $\ell_{\text{vap}} = 2260 \text{ kJ.kg}^{-1}$

#### Exercice 5 : Variation d'entropie au cours de la fusion d'un glaçon

Dans un récipient calorifugé, contenant une masse  $M = 1 \text{ kg}$  d'eau, à  $T_1 = 293 \text{ K}$ , on place un bloc de glace de masse  $m = 100 \text{ g}$  à  $T_0 = 263 \text{ K}$ .

- a) Quelles sont la température et la composition du mélange à l'équilibre ?
- b) Calculer la variation d'entropie de la masse d'eau initialement liquide et de celle initialement solide. Conclure.

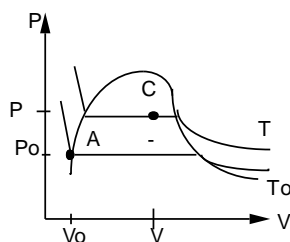
Données :

- capacité thermique massique de la glace  $c_g = 2,1 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- la capacité thermique massique de l'eau  $c = 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,
- et l'enthalpie massique de fusion de la glace à  $273 \text{ K}$ ,  $\ell_{\text{fus}} = 336 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .

## Exercice 6 : Variations des grandeurs thermodynamiques

On a une masse  $m$  d'eau en A (la masse de vapeur en A est négligeable). En C la masse de vapeur est  $mx_v$ . On connaît  $\ell_{\text{vap}}$  l'enthalpie de vaporisation, les volumes massiques du liquide et du solide  $v_l$  et  $v_s$ , et la capacité thermique massique de l'eau liquide ( $c_l$ ).

Calculer les variations de fonctions d'état entre A et C :  $\Delta H_{AC}$ ,  $\Delta U_{AC}$  et  $\Delta S_{AC}$ .



Pour aller un peu plus loin :

## Exercice 7 : Mesure de la chaleur latente de fusion (Extrait Agro 2004)

Dans un calorimètre, on place une masse  $m_e$  d'eau à la température  $T_e$  puis à un instant  $t_1 > 0$ , on rajoute une masse  $m_g$  de glace à la température  $T_g = 0^\circ\text{C}$ . On enregistre la température en  $^\circ\text{C}$  en fonction du temps (voir courbe ci-dessous, sur la figure 1) :

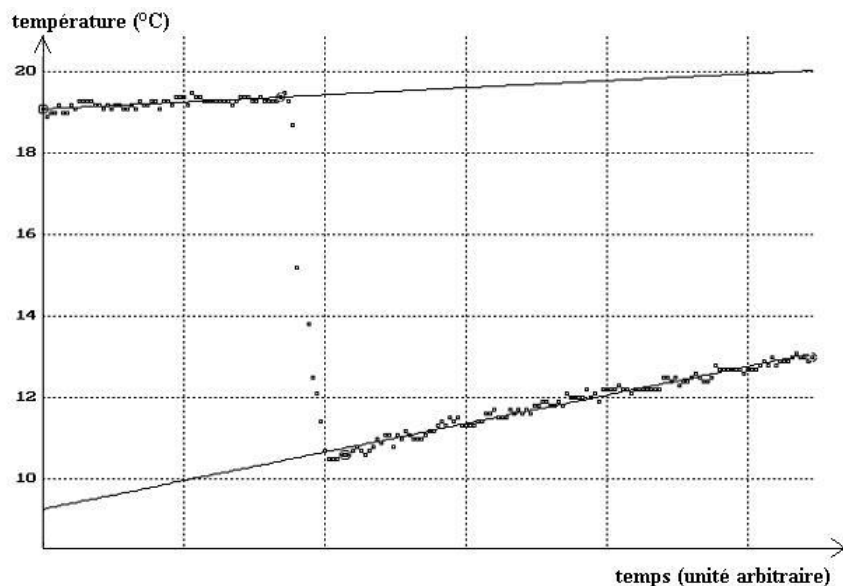
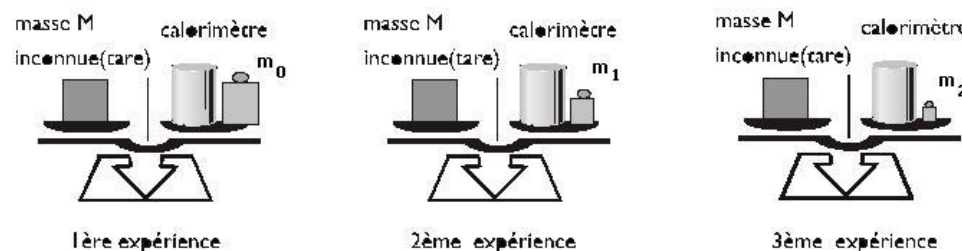


figure 1

- 1) Pour avoir de la glace à  $0^\circ\text{C}$ , on place des glaçons dans de l'eau puis on les essuie avant de les placer dans le calorimètre. Justifier ce protocole.
- 2) Pour mesurer les masses, on place le calorimètre sur la balance et on réalise les mesures suivantes :



- Dans une première expérience, le calorimètre, vide, est seul sur le plateau de la balance. On mesure la masse  $m_0$  qu'il faut ajouter sur le plateau contenant le calorimètre pour équilibrer la balance. On obtient :  $m_0 = 140,3 \text{ g}$  ;
- Dans une deuxième expérience, on enlève la masse  $m_0$ , on ajoute l'eau liquide dans le calorimètre et on mesure la masse  $m_1$  qu'il faut ajouter sur le plateau contenant le calorimètre pour équilibrer la balance. On obtient :  $m_1 = 48,8 \text{ g}$  ;
- Dans une troisième expérience, en partant de la situation de la deuxième expérience, on enlève la masse  $m_1$ , on ajoute la glace et on mesure la masse  $m_2$  qu'il faut ajouter sur le plateau contenant le calorimètre pour équilibrer la balance. On obtient :  $m_2 = 39,9 \text{ g}$ .

En déduire la masse d'eau liquide  $m_e$  et la masse de glace  $m_g$ .

- 3) On admettra qu'une agitation efficace fait fondre les glaçons assez rapidement. Déduire de la courbe de la figure 1 les valeurs de la température initiale  $T_e$  (avant ajout des glaçons) et de la température finale  $T_f$  (après fusion des glaçons). On justifiera en quelques mots la lecture de ces deux valeurs sur la courbe.
- 4) Commenter l'allure des deux courbes C1 et C2 : pourquoi la température varie-t-elle ?
- 5) À quelle variation de fonction s'identifie le transfert thermique  $Q$  reçu par le système contenu dans le calorimètre ?

On suppose que l'enthalpie massique  $\ell_{\text{fus}}$  de fusion de la glace est une constante (indépendante de la température).

- 6) Déterminer littéralement puis numériquement  $\ell_{\text{fus}}$ . On néglige la capacité thermique du calorimètre. On notera  $c_{\text{eau}}$  la capacité thermique massique de l'eau liquide, dont la valeur numérique est indiquée à la fin.
- 7) En déduire la création d'entropie  $S_c$  lors du mélange.
- 8) Pour une détermination plus précise de la chaleur latente de fusion, il faudrait prendre en compte la capacité thermique du calorimètre. Proposer un protocole expérimental de mesure de la capacité thermique du calorimètre.

On donne :  $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J.K}^{-1}\text{g}^{-1}$  ;  $T(\text{K}) = 273,15 + t (\text{°C})$

### Exercice 8 : Mesure de la chaleur latente de vaporisation (Extrait Agro 2004)

On utilise pour cela le montage ci-dessous (figure 1). On fait bouillir l'eau suffisamment longtemps dans le tricol, bouchon gauche ôté pour chasser l'air, puis on ferme et on enregistre la température  $T$  et la pression  $P$  en fonction du temps. On en déduit alors la courbe  $\ln(P)=f(1/T)$ , représentée ci-dessous, où  $P$  est en bars et  $T$  en K (figure 2)

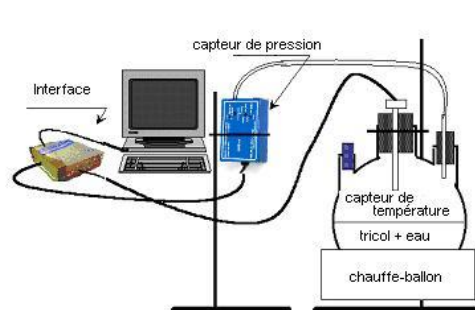


figure 1

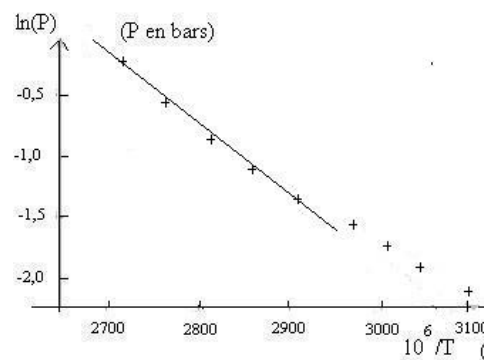


figure 2

- 1) Comment pourrait-on qualifier la transformation ?
- 2) Représenter la transformation dans le diagramme (T,P).
- 3) Une régression linéaire donne  $\ln(P) = \frac{-5068}{T} + 13,58$ ,  
où  $P$  est en bars et  $T$  en K.

La relation de Clapeyron est donnée ci-dessous :

$$\ell_v(T) = T (v_v(T, P_s) - v_l(T, P_s)) \frac{dP_s}{dT}$$

$T$  est une température donnée,

$\ell_v$  est l'enthalpie massique de vaporisation à la température  $T$ ,

$v_v(T, P_s)$  et  $v_l(T, P_s)$  sont les volumes massiques respectivement des phases vapeur et liquide en un point  $M$  de la courbe  $P_s = f(T)$ ,

$\frac{dP_s}{dT}$  est le coefficient directeur de la tangente à la courbe d'équation  $P_s = f(T)$  au point  $M$  de coordonnées  $(T, P_s)$ .

- a- En assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait et en négligeant le volume massique du liquide devant celui du gaz, montrer que la relation de Clapeyron s'écrit :

$$\ell_v(T) = \frac{RT^2}{MP_s} \frac{dP_s}{dT}$$

- b- Peut-on toujours négliger le volume massique du liquide devant celui du gaz ?
- c- En déduire la valeur de l'enthalpie de vaporisation,  $\ell_v$ .

On donne  $M = 18 \text{ g/mol}$ ,  $R = 8,315 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$ .

- 4) L'expérience montre que la courbe s'écarte de la droite pour les plus faibles températures (voir la figure 2). Proposer une explication qualitative de ce phénomène (on se limitera à quelques lignes).

Dans la suite, on limite donc la modélisation entre  $70^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ .

- 5) Une cocotte-minute est un récipient contenant de l'eau qui bout sous une pression de 1,5 bar.
- Quelle est la température d'ébullition ?
  - Quel est l'intérêt de la cocotte-minute ?

### Exercice 9 : Bilan d'entropie lors d'un changement d'état

On dispose d'un cylindre indéformable muni d'un piston. Le cylindre et le piston ont des parois calorifugées.

Le piston est initialement fixé dans une position qui délimite un volume  $V = 10 \text{ L}$  dans le cylindre. Le cylindre est initialement vide.

L'introduction d'une masse  $m = 10 \text{ g}$  d'eau dans le cylindre permet d'obtenir un système liquide-vapeur en équilibre à la température  $T_1 = 100^\circ\text{C}$ .

Données :

T (°C)	P <sub>s</sub> (bar)	Liquide saturant		Vapeur saturante	
		v <sub>liq</sub> (m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> )	h <sub>liq</sub> (kJ.kg <sup>-1</sup> )	v <sub>vap</sub> (m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> )	h <sub>vap</sub> (kJ.kg <sup>-1</sup> )
50	0,123	1,01.10 <sup>-3</sup>	208,96	12,04	2587,42
100	1,013	1,04.10 <sup>-3</sup>	418,42	1,673	2671,44

T est la température, P<sub>s</sub> la pression de vapeur saturante, v<sub>liq</sub> et v<sub>vap</sub> les volumes massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante, h<sub>liq</sub> et h<sub>vap</sub> les enthalpies massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante.

- Calculer le titre massique  $x$  en vapeur de ce système.
- Calculer l'enthalpie massique  $h$  et l'énergie interne massique  $u$  de ce système.

On souhaite exprimer l'entropie du système liquide-vapeur en équilibre à la température  $T = 100^\circ\text{C}$ .

Pour cela, on s'intéresse à la transformation suivante; une masse  $m$  de liquide saturant est chauffée d'une température  $T_0$  à une température  $T$  au cours de laquelle elle subit une vaporisation partielle jusqu'à l'état où le système est décrit par une fraction massique en vapeur  $x$ . On note  $c_{liq}$  la capacité thermique massique du liquide saturant supposée constante.

- Exprimer la variation d'entropie du système au cours des deux transformations. Montrer que l'entropie du système liquide-vapeur en équilibre à la température  $T$  peut s'écrire :

$$S(x, T) = mc_{liq} \ln(T) + mx \frac{h_{vap}(T) - h_{liq}(T)}{T} + Cste$$

Où Cste est une constante dépendant des caractéristiques du liquide saturant à  $T_0$ .

- On fait subir au système liquide-vapeur (question 1) en équilibre à la température  $T_1 = 100^\circ\text{C}$  une détente adiabatique réversible de la température  $T_1$  à la température  $T_2 = 50^\circ\text{C}$ .

- Exprimer puis calculer le titre massique en vapeur  $x'$  du système liquide-vapeur à la fin de la détente.

On prendra  $c_{liq} = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

- Représenter la transformation dans le diagramme de Clapeyron.
- Calculer l'enthalpie massique  $h$  et l'énergie interne massique  $u$  de ce système à l'état final.
- Calculer le transfert mécanique échangé au cours de cette détente.

### Exercice 10 : Solidification partielle d'un liquide en surfusion

- Qu'est-ce que le phénomène de surfusion ?

- Un bain de cuivre est maintenu en surfusion jusqu'à  $5^\circ\text{C}$  en dessous de son point de fusion normal. On admettra que la solidification lorsqu'elle se produit a lieu dans des conditions adiabatiques et monobares. Déterminer le pourcentage du bain qui se solidifie à partir de  $T = 1078^\circ\text{C}$ .

On donne la température de fusion normale  $T_f = 1083^\circ\text{C}$  sous la pression atmosphérique, l'enthalpie de fusion molaire à  $1083^\circ\text{C}$  :  $L_{m,fus} = 12958 \text{ J.mol}^{-1}$ , la capacité thermique molaire de Cu à pression cste :  $c_{pM} = 31,35 \text{ J.mol}^{-1}$ .

### Exercice 11 : Changement d'état (oral G2E 2008)

On détend de façon adiabatique et réversible 1 kg de vapeur d'eau juste saturante (quantité de liquide négligeable) de  $(P_1, T_1)$  à  $(P_2, T_2)$ . On constate l'apparition d'un peu de liquide.

On donne :

Capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_L = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;

$T_1 = 523 \text{ K}$  ;  $T_2 = 471 \text{ K}$  ;  $P_1 = 40 \text{ bar}$  ;  $P_2 = 15 \text{ bar}$

Enthalpie massique de vaporisation :

$$\ell_v(T_1) = 1,81.10^3 \text{ J.g}^{-1} ; \ell_v(T_2) = 1,95.10^3 \text{ J.g}^{-1}$$

Volumes massiques de la vapeur saturante :

$$v_1(T_1) = 0,050 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1} ; v_2(T_2) = 0,132 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$$

Volume massique du liquide saturant, supposé indépendant de la température :

$$v_L = 1,1.10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$$

- 1) Tracer, dans un diagramme de Clapeyron, les isothermes  $T_1$ ,  $T_2$  et la courbe de saturation. Y placer les points I et F correspondant à l'état initial et l'état final.
- 2) A l'aide du second Principe, calculer la fraction massique d'eau liquéfiée dans l'état final. En déduire le volume final.
- 3) A l'aide du premier Principe, calculer le travail reçu par l'eau.

### Exercice 12 : Échanges énergétiques au cours d'un cycle pour une vapeur saturante

On considère un gramme de vapeur juste saturante à 373 K. Elle subit les transformations suivantes : on élève la température à pression constante jusqu'à 773 K, on fait une détente adiabatique réversible jusqu'à 293 K, on termine par une compression isotherme réversible jusqu'à condensation complète. On demande :

- a) l'état de la vapeur après la détente adiabatique. Dans ce dessein, on la supposera sèche et on comparera la pression obtenue à la pression de vapeur saturante à 293 K.
- b) de représenter la série d'opérations simultanément en diagrammes (V, P) et (T, P).
- c) les transferts thermique et mécanique échangés au cours de la série d'opérations.

On donne : les capacités thermiques molaires :

$$C_{pm} = 33,44 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; C_{vm} = 25,08 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ;$$

- les pressions de vapeur saturante :  $P_v(293 \text{ K}) = 2266 \text{ Pa}$ ,  $P_v(373 \text{ K}) = 1,013 \text{ bar}$ ,
- la chaleur latente de vaporisation de l'eau :  $L_{m, \text{vap}} = 60192 - 52,67 T$  (où T est en K et L en  $\text{J.mol}^{-1}$ ).

### Exercice 13 : Création d'entropie lors d'une vaporisation dans le vide.

Dans une enceinte vide de volume 1 L, placée dans un thermostat à la température de 20°C, on introduit 1 gramme d'eau liquide.

- a) Calculer la masse  $m_v$  d'eau vapeur formée.
- b) Quelle est la nature de la transformation ? Calculer le travail reçu par l'eau et sa variation d'énergie interne (on considèrera l'énergie interne du liquide pratiquement indépendante de sa pression). En déduire le transfert thermique reçu par l'eau.
- c) Calculer la variation d'entropie de l'eau et l'entropie créée. Conclusion ?

On donne :

la pression de vapeur saturante à 20°C :  $P_v(20^\circ\text{C}) = 2352 \text{ Pa}$  ;

la chaleur latente de vaporisation à 20°C :  $L_v(20^\circ\text{C}) = 2454 \text{ J.g}^{-1}$  ;

la masse molaire de l'eau :  $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ .