

La difficulté et l'originalité de l'exercice sont notées de 1 à 3. Les exercices d'originalité 1 sont des classiques qu'il faut bien comprendre et savoir refaire sans hésitations. Les exercices d'originalité 3 sont des exercices plus éloignés du cours, dans lesquels il est nécessaire de s'adapter à la nouveauté (ou de faire face à des difficultés calculatoires).

Programme d'interrogation orale
<ul style="list-style-type: none"> <li>Démontrer que lors d'un changement de phase isotherme et isobare, l'enthalpie libre ne peut que décroître (voir chapitre 2)</li> <li>Démontrer le théorème des moments avec une grandeur extensive massique ou molaire quelconque (<math>z</math> ou <math>Z_m</math>).</li> <li>Savoir calculer une variation d'enthalpie et d'entropie lors d'un changement d'état, lorsque les <math>\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H</math> ou <math>\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S</math> sont donnés</li> <li>Savoir démontrer la relation entre <math>\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H</math> et <math>\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S</math></li> <li>Sur chaque type de diagramme abordé en cours (et les diagrammes de Mollier dans ce TD) : <ul style="list-style-type: none"> <li>Savoir placer les phases vapeur, liquide, et la zone diphasée.</li> <li>Savoir estimer la variation d'une grandeur lors du passage d'un état à un autre (en utilisant les courbes iso adéquates).</li> <li>Savoir justifier <u>par le calcul</u> l'allure dans courbes iso dans les 3 cas limites (g.p., phase condensée idéale, zone diphasée)</li> </ul> </li> </ul>

## I - CHANGEMENTS D'ÉTAT (ET CALORIMÉTRIE DE PREMIÈRE ANNÉE)

Exercice 1 – Premier principe pour une transformation monobare (rappel de 1 <sup>ère</sup> année)	Difficile 1 - Original 1
<p>Considérons un système fermé subissant une <u>transformation monobare</u>, c'est-à-dire que la pression initiale et la pression finale subie par le système est la même (imposée par la pression extérieure <math>P_{\text{ext}}</math>). Le travail des forces de pressions est noté <math>W_p</math>, et on suppose que l'<u>équilibre mécanique</u> est atteint pour les états initiaux et finaux.</p> <p>1. Démontrer que le premier principe, en l'absence d'énergie macroscopique, prend la forme : <math>\Delta H = Q</math></p>	

Exercice 2 – Refroidissement d'un thé glacé	Difficile 2 - Original 1
<p>On souhaite refroidir une carafe de thé glacé de volume <math>V = 2 \text{ L}</math> laissée à température ambiante <math>T_0 = 20^\circ \text{C}</math> en y ajoutant des glaçons sortis du congélateur à <math>T'_0 = -18^\circ \text{C}</math>. En première approximation, on considère que la carafe est calorifugée.</p> <p>1. Déterminer la masse de glace à ajouter pour obtenir une température finale de <math>4^\circ \text{C}</math>.</p> <p>2. On met deux fois plus de glace que ce qui a été trouvé à la question 1. Déterminer la masse de glace restant à l'équilibre.</p>	

Exercice 3 – Lien entre l'enthalpie et l'entropie de vaporisation	Difficile 2 - Original 1
<p>On considère la transformation d'une masse <math>dm</math> de corps pur de l'état liquide à l'état gazeux, à pression atmosphérique et à température de changement d'état <math>T_{\text{vap}}</math>. L'enthalpie de vaporisation massique de ce corps est <math>l_{\text{vap}}</math>.</p> <p>1. Exprimer la variation d'enthalpie de cette transformation infinitésimale.</p> <p>2. Utiliser une identité thermodynamique afin d'exprimer la variation d'entropie au cours de cette transformation.</p> <p>3. L'enthalpie de vaporisation de l'eau à la pression atmosphérique est <math>\Delta H_{m,\text{vap}}(\text{eau}) \simeq 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math>. En déduire son entropie massique de vaporisation <math>\Delta s_{\text{vap}}</math> (la variation d'entropie massique lors de la vaporisation).</p>	

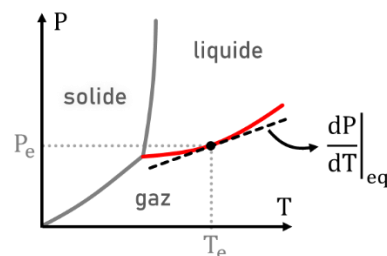
Exercice 4 – Surfusion de l'eau	Difficile 3 - Original 2									
<p>Des gouttelettes d'eau peuvent être maintenues à l'état liquide (<i>l</i>) et à pression ambiante jusqu'à une température de <math>-40^{\circ}\text{C}</math>. Cet état est dit métastable et ces gouttelettes tendent à se transformer spontanément en glace (<i>s</i>) sous l'effet de très légères perturbations.</p> <p>Soit une masse <math>m = 1\text{ g}</math> de gouttelettes métastables de température initiale <math>T_i = -40^{\circ}\text{C}</math> placées dans une enceinte calorifugée, qui se transforment spontanément en cristaux de glace.</p> <ol style="list-style-type: none"><li>Exprimer en mol la quantité de matière <math>n_0</math> comprise dans le système.</li><li>Proposer une suite de transformations virtuelles permettant de calculer les variations d'enthalpie du système lors de la solidification à <math>-40^{\circ}\text{C}</math> (sachant que <math>\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}</math> est donné pour une fusion à <math>T_{\text{fus}} = 0^{\circ}\text{C}</math>).</li></ol>	<table><tr><th></th><th><math>\text{H}_2\text{O}_{(s)}</math></th><th><math>\text{H}_2\text{O}_{(l)}</math></th></tr><tr><td><math>\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}</math> en <math>\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></td><td>6</td><td></td></tr><tr><td><math>C_{p,m}^0</math> en <math>\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}</math></td><td>38</td><td>76</td></tr></table>		$\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}$ 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
	$\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$								
$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}$ 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								

- Déterminer la température finale obtenue, en faisant l'hypothèse que toute l'eau liquide devient solide. Est-ce possible ?
- En déduire la température finale de l'eau, ainsi que le rapport  $n(l)/n(s)$ .

## II - EVOLUTION SPONTANÉE ET ENTHALPIE LIBRE

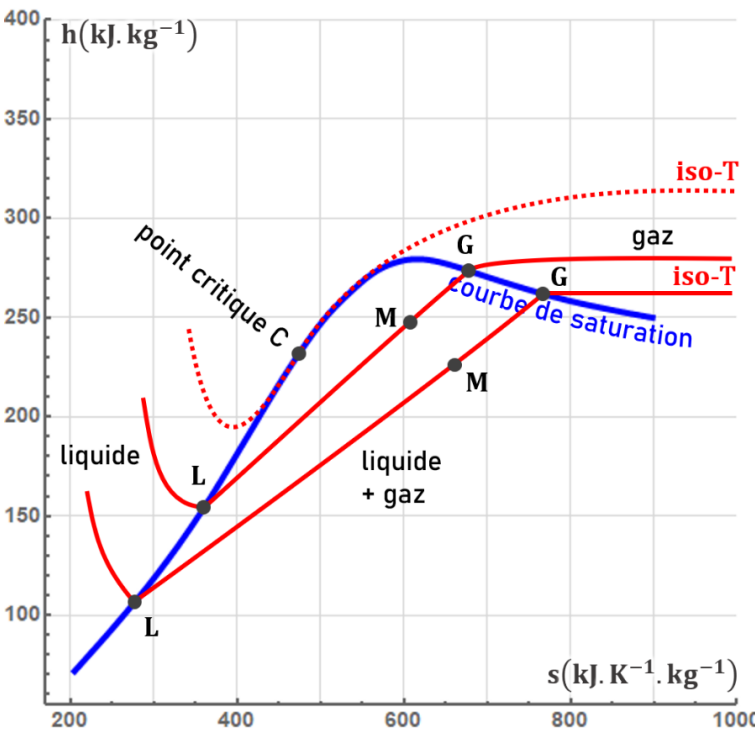
Exercice 5 – Transformation du diamant en graphite	Difficile 2 - Original 1
On donne les enthalpies libres molaires du carbone graphite $g_{\text{gra}}$ et du carbone diamant $g_{\text{dia}}$ en fonction de la température :	
$G_{\text{m,gra}} = 3,934 \cdot 10^5 - 5,694 T + 5,286 \cdot 10^{-6} (P - P^0)$ $G_{\text{m,dia}} = 3,953 \cdot 10^5 - 2,439 T + 3,416 \cdot 10^{-6} (P - P^0)$	
<ol style="list-style-type: none"> <li>Quelle est l'unité du coefficient devant <math>T</math> ? et devant <math>(P - P^0)</math> ?</li> <li>Quelle variété de carbone est plus stable à la pression de <math>P = P^0</math>, et à <math>T = 298 \text{ K}</math> ?</li> <li>Déterminer et tracer la courbe d'équilibre <math>P = f(T)</math> des deux phases, et indiquer le domaine de stabilité de chaque composé.</li> <li>La synthèse du diamant est effectuée à <math>T = 1500^\circ\text{C}</math>. Quelle pression faut-il atteindre pour effectuer la synthèse ?</li> </ol>	

Exercice 6 – Relation de Clapeyron	Difficile 2 - Original 2
On étudie l'équilibre diphasé $\text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_2\text{O}(g)$ à une température $T_e$ et une pression $P_e$ . On représente ce point sur le diagramme $(P, T)$ ci-contre.	
<ol style="list-style-type: none"> <li>Rappelez l'expression de l'identité thermodynamique donnant la variation de l'énergie libre massique, notée <math>dg</math>. Quelle inégalité doit vérifier cette grandeur ?</li> <li>Exprimez <math>dg</math> pour les phases liquide (notée <math>dg_L</math>) et vapeur (notée <math>dg_V</math>) lorsque l'équilibre est réalisé (les grandeurs introduites seront indicées L et V selon qu'elles concernent la phase liquide ou la phase vapeur).</li> <li>Exprimer alors <math>dg</math> pour ce système en simplifiant autant que possible.</li> </ol>	
<p>On considère un <b>déplacement de l'équilibre</b> du système sur la courbe d'équilibre liquide-gaz. C'est-à-dire qu'on considère une variation de pression et de température permettant de rester sur la séparation entre le domaine liquide et gazeux, à l'équilibre, sans changer le titre en vapeur ou en liquide.</p>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>En déduire une relation entre <math>dP</math> et <math>dT</math>, puis l'expression de <math>\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right _{\text{eq}}</math>, qui représente la pente de la courbe de séparation liquide-gaz indiquée sur le graphique.</li> <li>Rappelez le lien entre l'enthalpie et l'entropie massique de changement d'état (notées <math>\Delta_{\text{vap}}h</math> et <math>\Delta_{\text{vap}}s</math>).</li> <li>Déduire du résultat précédent la relation de Clapeyron qui lie <math>\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right _{\text{eq}}</math>, <math>\Delta_{\text{vap}}h</math>, <math>T_e</math> et aux volumes massiques des deux phases.</li> <li>Est-il possible que la courbe de séparation liquide-gaz soit décroissante ?</li> </ol>	

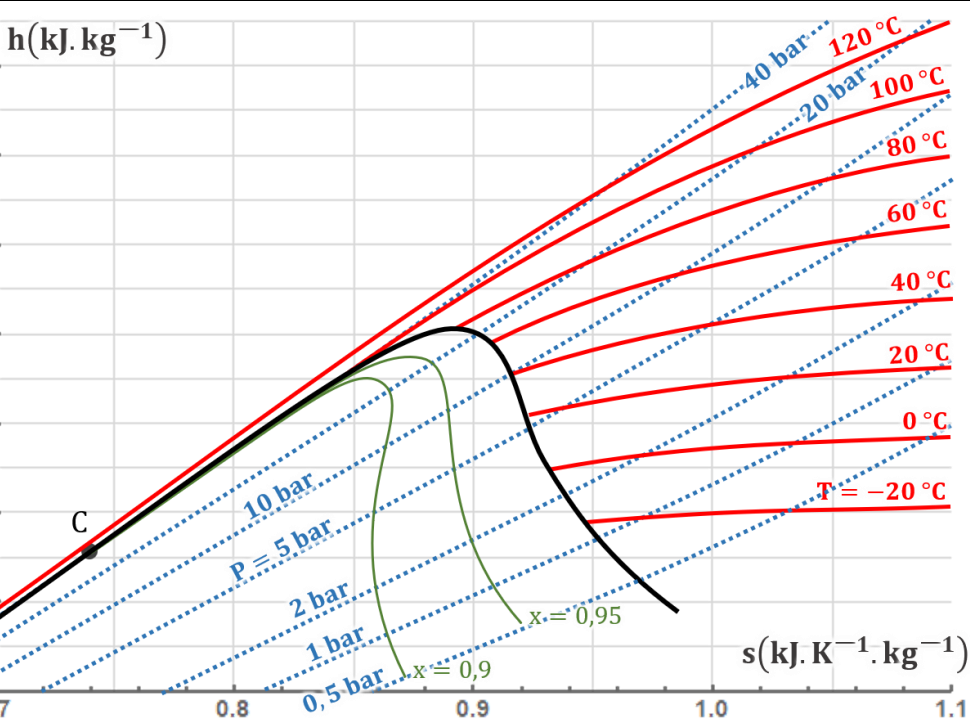


Exercice 7 – Pression de vapeur saturante de l'eau	Difficile 2 - Original 3
On considère le système fermé constitué d'eau sous forme liquide en équilibre avec sa vapeur. On donne les valeurs d'enthalpie massique de changement d'état $l_{\text{vap}}$ et de température de changement d'état $T_{\text{vap}}$ à la pression $P = P^0$ .	
<ol style="list-style-type: none"> <li>Après avoir écrit l'équation de réaction du changement d'état « vaporisation » de l'eau, établir l'expression de son enthalpie libre de réaction standard <math>\Delta_r G^0</math> en fonction de <math>l_{\text{vap}}</math>, <math>T_{\text{vap}}</math> et <math>T</math> (on utilisera les mêmes formules établies pour les réactions chimiques, mais ici appliquées à un changement d'état).</li> <li>Exprimer le quotient réactionnel <math>Q_r</math> de cette même réaction.</li> <li>En exploitant la condition d'équilibre de deux phases, exprimer la pression de vapeur saturante de l'eau à <math>T</math> en fonction de <math>P^0</math>, <math>l_{\text{vap}}</math>, <math>T_{\text{vap}}</math>, <math>R</math>, <math>M</math> la masse molaire de l'eau et <math>T</math>.</li> <li>Calculer <math>P_{\text{sat}}(T = 298 \text{ K})</math> et <math>P_{\text{sat}}(T = 373 \text{ K})</math>. Commenter.</li> </ol>	
Données : $l_{\text{vap}} = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; $T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$	

## III - DIAGRAMME DE MOLLIER (AU PROGRAMME)

Exercice 8 – Étude d'un diagramme de Mollier	Difficile 2 - Original 1
<p>Dans un diagramme de Mollier, ou diagramme <math>(h, s)</math>, on représente l'enthalpie massique <math>h</math> en ordonnée, et l'entropie massique <math>s</math> en abscisse (toutes deux en échelle linéaire).</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Dans ce type de diagrammes, quelle est l'allure des isenthalpiques et de isentropiques ?</li> <li>2. Identifier la zone liquide, gazeuse, et diphasée.</li> <li>3. Identifier les zones dans lesquelles le fluide se comporte d'une manière proche d'un gaz parfait, et proche d'un liquide idéal.</li> <li>4. Dans ces deux cas limites, déterminer par le calcul l'allure des isothermes, des isobares, et des isochores.</li> <li>5. Démontrer que dans le domaine diphasé, les isobares et les isothermes forment des droites affines, d'équation :</li> </ol> $h(s) = T \cdot s + \text{cte}$	
<p><b>Remarque :</b> le domaine liquide, situé sur la gauche, est relativement restreint, puisqu'une diminution de l'entropie massique conduit rapidement à la phase solide, qui n'est pas représentée sur ces graphiques. Il n'est pas rare que la partie supérieure gauche soit coupée, voire que seule la partie diphasée et gazeuse soit montrée (c'est le cas dans l'exercice suivant).</p>	

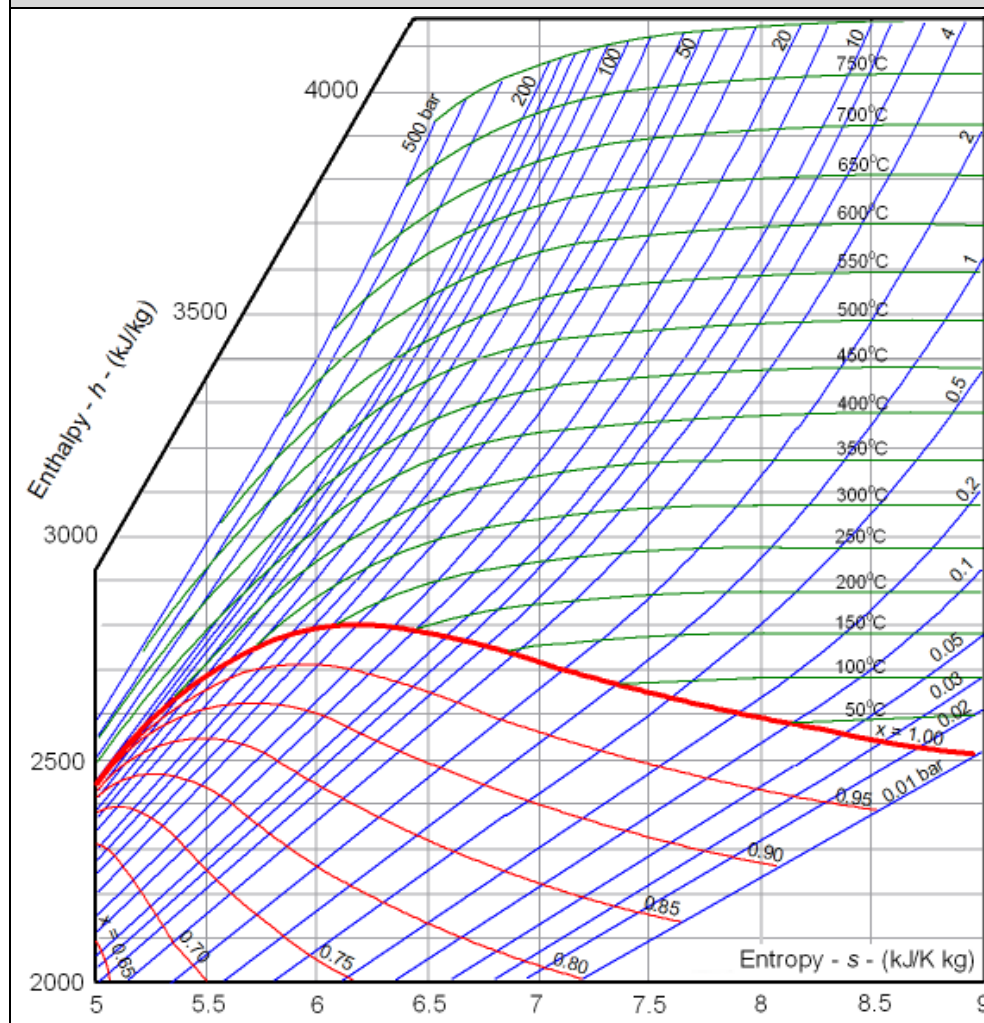
Exercice 8 bis – Isentropes, Isobares et isochores en diagramme de Mollier $(h, s)$
<p>Dans un diagramme de Mollier <math>(h, s)</math>, pour un gaz parfait, démontrer que :</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. les isobares des gaz parfaits sont des branches d'exponentielles ;</li> <li>2. les isochores des gaz parfaits sont des branches d'exponentielles (sans refaire tous les calculs).</li> </ol>

Exercice 9 – Utilisation d'un diagramme de Mollier réel	Difficile 1 - Original 1
<p>On a inclus ci-dessous le diagramme de Mollier du même fluide caloporteur R134a. Le fluide est initialement dans l'état <math>P_1 = 20 \text{ bar}</math>, <math>T_1 = 80^\circ\text{C}</math>. Il subit une détente adiabatique réversible jusqu'à une pression de <math>P_2 = 0,5 \text{ bar}</math>.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Représenter le point (1) (<math>P_1, T_1</math>) sur le diagramme, et déterminer son état physique ;</li> <li>• Représenter la transformation sur le diagramme de Mollier du R134a ;</li> <li>• Déterminer la température <math>T_2</math> et le titre en vapeur <math>x_v</math> ;</li> <li>• Estimer la surchauffe en (1).</li> </ul>	

**Rappel :** On appelle surchauffe la différence de température entre la vapeur surchauffée et la vapeur saturante sèche à la même pression.

### Exercice 10 – Vapeur d'eau surchauffée

Difficile 1 - Original 1



Une vapeur d'eau surchauffée dans un état 1 ( $P_1 = 15 \text{ bar}$ ,  $T_1 = 325^\circ\text{C}$ ) subit une détente adiabatique réversible jusqu'à la pression  $P_2 = 0,1 \text{ bar}$  (dans un état 2).

1. Représenter la transformation sur le diagramme de Mollier présent ci-dessous.
2. Déterminer  $T_2$  et le titre en vapeur  $x_2$ .
3. On appelle surchauffe la différence de température entre la vapeur surchauffée et la vapeur saturante sèche à la même pression.

Déterminer la surchauffe initiale.

## IV - DIAGRAMMES ET TABLES THERMODYNAMIQUES

### Exercice 11 – Isentropiques en diagramme des frigoristes ( $\log(P)$ , $h$ )

Dans un diagramme des frigoristes ( $\log(P)$ ,  $h$ ) :

1. Démontrer que les isentropiques des gaz parfaits sont des courbes logarithmiques dans un diagramme de Mollier.

### Exercice 12 – Chauffage isochore

Difficile 2 - Original 2

Dans un ballon indéformable de  $1 \text{ m}^3$  initialement vide, on introduit une masse d'eau sous pression de 1 bar. On chauffe le ballon jusqu'à ce que la pression intérieure atteigne 10 bar. Répondre aux questions suivantes pour  $m_1 = 10 \text{ kg}$  et  $m_2 = 2 \text{ kg}$

1. À quelle(s) température(s) la ligne « saturation » de la table de vapeur surchauffée correspond-elle ?
2. La vapeur est-elle sèche ou saturante à l'état final ?
3. Déterminer la température finale.
4. Le cas échéant, déterminer le titre en vapeur dans l'état final.
5. Déterminer l'enthalpie finale du système.

Tables de la vapeur saturante :

P(bar)	T(°C)	$v_L(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	$v_V(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	$h_L(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$h_V(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
1	99,63	$1,04 \cdot 10^{-3}$	1,694	417	2258
10	179,9	$1,13 \cdot 10^{-3}$	0,194	763	2778

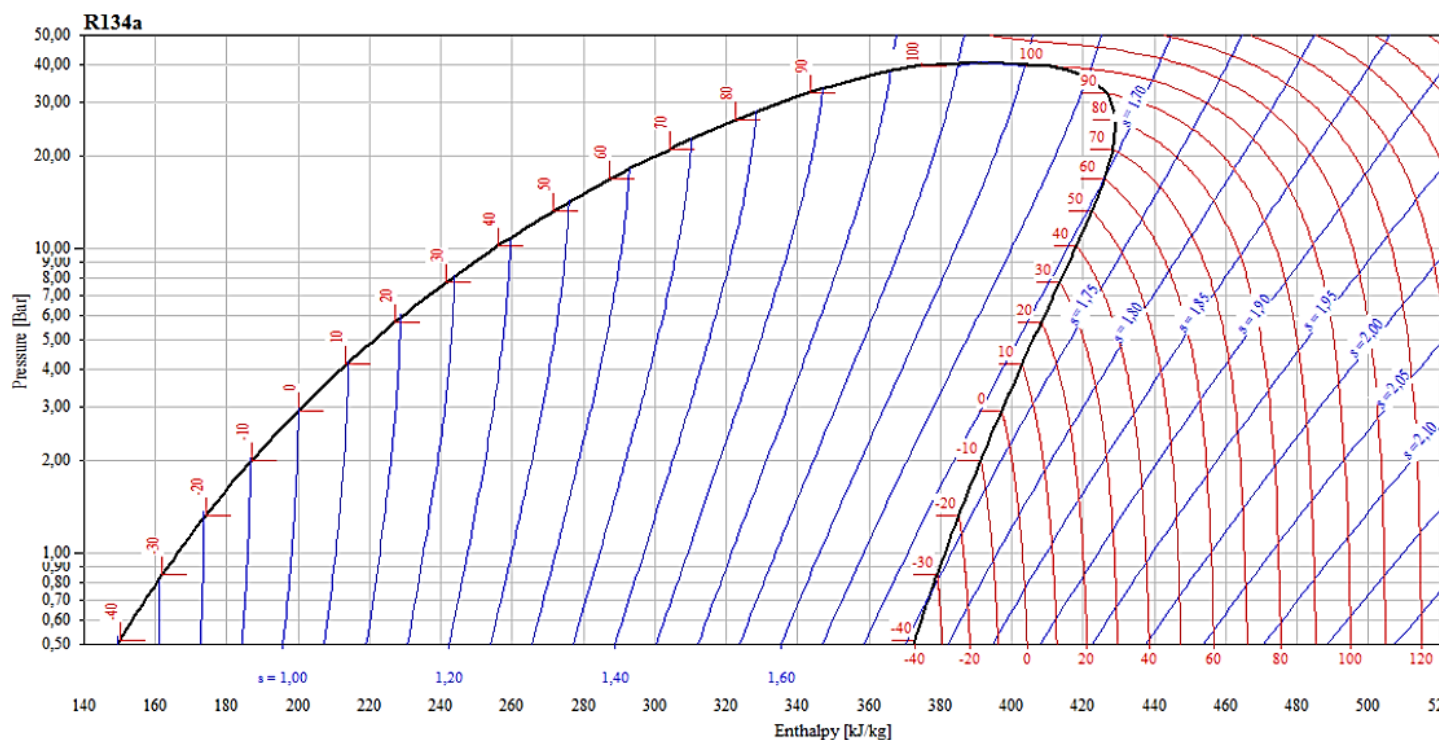
Table de la vapeur surchauffée :

	1 bar		10 bar	
T(°C)	v(m <sup>3</sup> . kg <sup>-1</sup> )	h(kJ. kg <sup>-1</sup> )	v(m <sup>3</sup> . kg <sup>-1</sup> )	h(kJ. kg <sup>-1</sup> )
Saturation	1,694	2675	0,194	2778
200	2,172	2875	0,206	2827
500	3,565	3488	0,3541	3479
800	4,952	4158	0,494	4154

## Exercice 13 – Cycle réel dans un diagramme des frigorisites (log(P), h)

Difficile 2 - Original 2

On donne ci-dessous le diagramme des frigorisites 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  $T = 40^\circ\text{C}$ . 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 (i.e. à pression constante), un évaporateur dans lequel il reçoit une grande quantité d'énergie, suffisante pour l'amener à sa température de vapeur saturante augmentée de  $10^\circ\text{C}$  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 ci-dessous.
2. Quelle est la température des points (2), (3) et (4) ?
3. Quelle est l'enthalpie du point (2), et des points correspondants au liquide saturant et à la vapeur saturante ?
4. En déduire le titre en vapeur du point (2).



Exercice 14 – Détente de la vapeur d'eau

Difficile 2 - Original 2

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 ci-dessous.

Liquide juste saturé $x_V = 0$					Vapeur saturante $x_V = 1$		
$T$ K	$p$ bar	$v_L$ $\text{m}^3\text{kg}^{-1}$	$h_L$ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$s_L$ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$v_V$ $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$h_V$ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$s_V$ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
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

- En supposant que le résultat final, noté F, est un mélange diphasé, déterminer son titre en vapeur.
- Calculez la valeur de l'énergie  $U_i$  dans les états initiaux et finaux. En déduire l'énergie thermique reçue par l'eau.
- 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.