

## T4 – CHANGEMENTS D'ETAT

### Travaux Dirigés

#### Exercice 1 : Vapeur sèche ou saturante

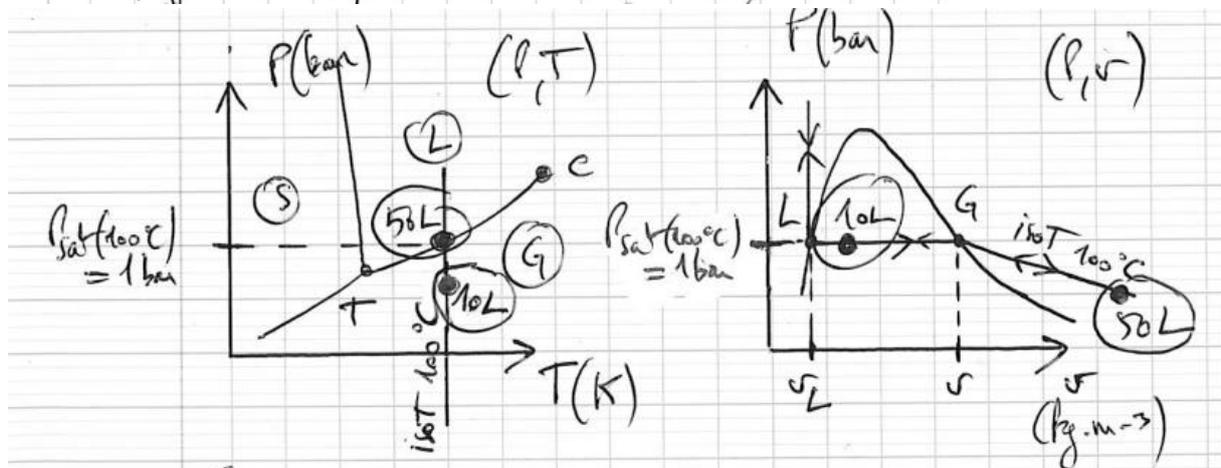
On injecte une mole d'eau dans des récipients initialement vides de volumes respectifs  $V_1 = 10 \text{ L}$  puis  $V_2 = 50 \text{ L}$ . Ces récipients sont thermostatés et maintenus à la température  $\theta = 100^\circ\text{C}$  telle que  $P_{\text{sat}}(T) = 1 \text{ bar}$ .

Décrire l'état final du système dans chacun des deux cas étudiés.

Rép. : 1)  $x_{\text{vap}} = 32\%$       2)  $P = 0,62 \text{ bar}$

1) Hypothèse : vapeur saturante.  
 $V_{\text{vap}} \leq V_{\text{tot}} \quad (+) \quad \text{Vapeur condensée comme GL.}$   
 $\Rightarrow P_{\text{sat}} \cdot V_{\text{tot}} = n_{\text{vap}} \cdot RT$   
 $\Rightarrow n_{\text{vap}} = \frac{P_{\text{sat}} \cdot V_{\text{tot}}}{RT} = \frac{1 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times (100 + 273)}$   
 $= \frac{1,032 \text{ mol}}{1,6} < n_{\text{tot}}$   
 Hypothèse vérifiée :  $x_{\text{vap}} = 0,32$

2) Même hypothèse : vapeur saturante.  
 $\Rightarrow n_{\text{vap}} = 1,6 \text{ mol} > n_{\text{tot}}$   
 Hypothèse non vérifiée.  
 Hypothèse : vapeur sèche.  
 $n_{\text{vap}} = n_{\text{tot}}$   
 $P \cdot V_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} \cdot RT$   
 $\Rightarrow P = \frac{n_{\text{tot}} \cdot RT}{V_{\text{tot}}} = \frac{1 \times 8,31 \times (100 + 273)}{50 \cdot 10^{-3}}$   
 $= 62 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,62 \text{ bar}$   
 $< P_{\text{sat}}$   
 Hypothèse vérifiée



## Exercice 2 : Vaporisation d'un liquide dans le vide

Un récipient, initialement vide, de volume  $V$ , est plongé dans un thermostat à 373 K.

a) On introduit 1 g d'eau liquide dans le récipient. Calculer  $V$  minimal pour que toute l'eau soit sous forme vapeur.

b) On prend  $V = 1$  L. Déterminer la fraction massique de la vapeur.

On donne  $P_s(373 \text{ K}) = 1,013 \text{ bars}$  et  $M(\text{eau}) = 18 \text{ g/mol}$ .

Rép :  $V_{\min} = 1,7 \text{ L}$   $x = 59 \%$

a) Hypothèse "Vapeur sèche" valable si  $P \leq P_{\text{SAT}}$

$$P_s V \geq nRT$$

$$V \geq \frac{nRT}{P_s} = \frac{\frac{m}{M} RT}{P_s} = \frac{mRT}{MP_s}$$

$$= \frac{10^{-3} \times 8,31 \times 373}{18 \cdot 10^{-3} \times 1,013 \cdot 10^5}$$

$$V \geq 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = \underline{1,7 \text{ L}}$$

b)  $P_{\text{SAT}} \cdot V_{\text{TOT}} = n_{\text{VAP}} RT$

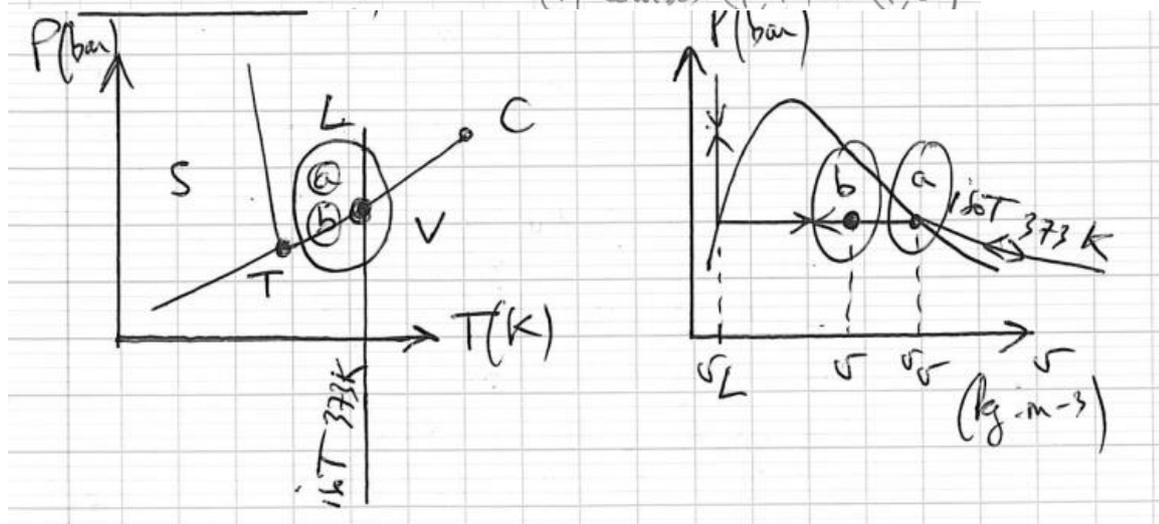
$$\Rightarrow n_{\text{VAP}} = \frac{P_{\text{SAT}} \cdot V_{\text{TOT}}}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 1 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 373}$$

$$= 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$x_{\text{VAP}} = \frac{n_{\text{VAP}}}{n_{\text{TOT}}} = \frac{n_{\text{VAP}}}{\frac{m}{M}} = \frac{n_{\text{VAP}} \times M}{m}$$

$$= \frac{3,3 \cdot 10^{-2} \times 18}{1} = \underline{0,59}$$

(\*) Combes  $(P, T)$  et  $(P, V)$



### Exercice 3 : Enthalpies de transition de phase

- 1) Quelle est la chaleur libérée par la solidification de 200 g d'eau liquide au cours d'une transformation isobare à 0°C ?
- 2) Quelle élévation de température subirait 1 kg d'eau liquide initialement à 10°C si on apportait (à pression constante) un transfert thermique égal à celui qui permettrait la fusion d'1 kg de glace ?
- 3) Quelle est l'énergie nécessaire pour, à pression atmosphérique faire passer un kilogramme d'eau de l'état liquide à l'état vapeur à 100°C ?

#### Données :

Enthalpie de fusion ou chaleur latente de fusion de l'eau à 0°C (sous 1 atm) :

$$\Delta_{fus}h(0^\circ\text{C}) = l_{fus}(0^\circ\text{C}) = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Enthalpie de vaporisation ou chaleur latente de vaporisation de l'eau à 100°C (sous 1 atm) :

$$\Delta_{vap}h(100^\circ\text{C}) = l_{vap}(100^\circ\text{C}) = 2,26 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Capacité thermique massique de l'eau liquide :

$$c_0 = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Rép. : 3)  $Q_1 = 66,6 \text{ kJ}$  ;  $T_2 = 90^\circ\text{C}$  ;  $Q_3 = 2,26 \text{ MJ}$ .

Exercice 3 : Enthalpies de transition de phase

1)  $Q_{libérée} = -Q_{reçue} = -\Delta H_{reçue} = -m \cdot \Delta_{sol}h(0^\circ\text{C})$   
 $= -(-m \cdot \Delta_{fus}h(0^\circ\text{C}))$   
 $= m \cdot \Delta_{fus}h(0^\circ\text{C})$   
 $= 200 \cdot 10^{-3} \cdot 333$   
 $= 66,6 \cdot 10^3 \text{ J} = \underline{66,6 \text{ kJ}}$

2) Système : Eau liquide.  
 $\Delta H_{glace} = Q_p$  car manobare  
 $= m \cdot \Delta_{fus}h(0^\circ\text{C})$   
 $\Delta H_{liquide} = m \cdot \Delta_{fus}h(0^\circ\text{C}) = m \cdot c_0 \cdot (T_f - T_i)$   
Donc :  
 $T_f = T_i + \frac{\Delta_{fus}h(0^\circ\text{C})}{c_0}$   
 $T_f = 10 + \frac{333}{4,18}$   
 $T_f = \underline{90^\circ\text{C}}$

3)  $\Delta H = Q_p = m \cdot \Delta_{vap}h(100^\circ\text{C})$   
 $= \underline{2,26 \text{ MJ}}$

#### Exercice 4 : Variations d'enthalpie

Une masse  $m = 100 \text{ g}$  d'eau passe de l'état solide à  $-10^\circ\text{C}$  à l'état liquide à  $+10^\circ\text{C}$  sous une pression de  $1 \text{ atm}$ .

Calculer la quantité de chaleur nécessaire pour réaliser cette transformation.

**Données :**

Chaleur latente de fusion de l'eau :  $l_f = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  à  $0^\circ\text{C}$  sous  $1 \text{ atm}$

Capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_l = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Capacité thermique massique de l'eau solide :  $c_s = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

**Rép. :**  $Q = 39,7 \text{ kJ}$

Exercice 4 : Variations d'enthalpie.

$$\begin{aligned}\Delta H = Q_p &= m \cdot l_f + m \cdot c_s \cdot \Delta T_1 + m \cdot c_l \cdot \Delta T_2 \\ &= m \cdot (l_f + c_s \cdot \Delta T_1 + c_l \cdot \Delta T_2) \\ &= 0,100 \text{ kg} \times (334 + 2,1 \times 10 + 4,2 \times 10) \cdot 10^3 \\ &= \underline{\underline{39,7 \text{ kJ}}}\end{aligned}$$

**Exercice 5 : État d'un système déterminé à partir d'un extrait de table**

Extrait d'une table donnant les grandeurs massiques pour une vapeur d'eau saturante :

**Vapeur d'eau saturante**

$$P = 10 \text{ bar}$$

$$\theta = 179,86^\circ\text{C}$$

Volume massique		Enthalpie massique	
liquide	vapeur	liquide	vapeur
$v_l(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	$v_v(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	$h_l(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$h_v(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
$1,127 \cdot 10^{-3}$	0,1947	761,2	2772

Un ballon de  $10,0 \text{ m}^3$  contient  $169 \text{ kg}$  d'eau sous  $10,0 \text{ bar}$ .

Quel est l'état de l'eau ? On précisera sa pression et sa température, son titre en vapeur et son enthalpie totale.

Exercice 5: Etat d'un système déterminé à partir d'un extrait de table.

$$v = \frac{V}{m} = \frac{10}{169} = 59,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Rightarrow v_L < v < v_V$$

$\Rightarrow$  Mélange diphasique liquide-vapeur

$$\Rightarrow P = P_{\text{SAT}} = 10 \text{ bars}$$

$$T = T_{\text{SAT}} = 179,86^\circ \text{C}$$

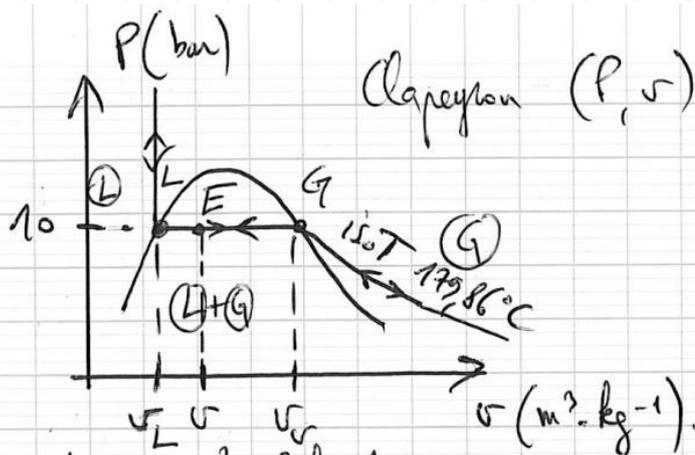
$$x = \frac{h - h_L}{h_V - h_L} \quad \dots \quad h \text{ non connue}$$

(ou)

$$(*) \quad x = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{59,2 \cdot 10^{-3} - 1,127 \cdot 10^{-3}}{0,1947 - 1,127 \cdot 10^{-3}} \approx \underline{0,30}$$

$$\begin{aligned} h &= x_L h_L + x_V h_V \\ &= (1 - x_V) h_L + x_V h_V \\ &= (1 - 0,30) \times 761,2 + 0,30 \times 2772 \\ &= 1364 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H &= m \cdot h = 169 \times 1364 \\ &= 230 \cdot 10^3 \text{ kJ} = \underline{230 \text{ MJ}} \end{aligned}$$



$$v_L = 1,127 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$v_V = 0,1947 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$v = 59,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 0,059 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

### Exercice 6 : Recherche de l'état final d'un système

1) On plonge dans 150 g d'eau liquide à 100°C contenue dans un calorimètre un bloc de glace de 40 g à -40°C. Quel est l'état du système à l'équilibre (composition et température) ?

2) Même question avec 150 g de glace.

Données : Chaleur latente massique de l'eau liquide :  $c = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; celle de l'eau solide est supposée très proche de celle de l'eau liquide.

Chaleur latente de fusion à 0°C :  $L_f = 335 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . La pression est constante et vaut 1 bar.

Rép. : 1) eau liquide à  $T_f = 53,6^\circ\text{C}$  2) mélange eau liquide / glace à 0°C, avec **262 g** d'eau liquide.

Exercice 6 : Recherche de l'état final d'un système

1) Hypothèse 1: état final = Eau liquide.  
 $T_f$  inconnue

⊕ Grande thermopne calorimétrique négligée.

⊕ Système = Eau liquide  $m_1$  ⊕ glace  $m_2$

$L_f = 335 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} = 335 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \stackrel{\text{isole adiabatique}}{=} Q_p = 0$

avec :  $\Delta H_1 = m_l \cdot c_l (T_f - T_{i1}) \rightarrow$  refroidissement eau

$\Delta H_2 = m_g \cdot c_g (0^\circ\text{C} - T_{i2}) + m_g \cdot L_f$

$+ m_g \cdot c_l (T_f - 0^\circ\text{C})$

Rechauffage glace - Rechauffage glace fondue - Fonte glace - 3

Avec :  $c_l \approx c_g$

$\Delta H_2 \approx m_g \cdot c_l (T_f - T_{i2}) + m_g \cdot L_f$

Où :

$m_l \cdot c_l (T_f - T_{i1}) + m_g \cdot c_l (T_f - T_{i2}) + m_g \cdot L_f = 0$

$\Leftrightarrow c_l (m_l + m_g) T_f = -m_g \cdot L_f + m_l \cdot c_l \cdot T_{i1} + m_g \cdot c_l \cdot T_{i2}$

$T_f = \frac{-m_g \cdot L_f + m_l \cdot c_l \cdot T_{i1} + m_g \cdot c_l \cdot T_{i2}}{(m_l + m_g) c_l}$

$T_f = \frac{-40 \times 335 + 150 \cdot 4,18 \cdot (100 + 273) + 40 \cdot 4,18 \cdot (-40 + 273)}{(150 + 40) \cdot 4,18}$

$T_f = 326,6 \text{ K} = 53,6^\circ\text{C} \quad (*)$

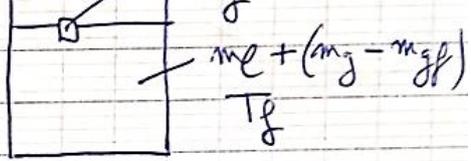
1) Hypothèse 2 : Mélange liquide + glace  
 (le glaçon n'a pas entièrement fondu).  
 $\Rightarrow T_f = T_{\text{fusion}} = 0^\circ\text{C}$  car équilibre L+S

$m_g = 40\text{g}$  Inconnue =  $m_{gf}$  (masse de glace finale).

ET:  $\begin{cases} m_g \\ T_{i2} \end{cases}$



EF:  $\begin{cases} m_{gf} \\ T_f \end{cases}$



Eau liquide de masse  $m_l$ :

$$\Delta H_1 = m_l \cdot c_l \cdot (T_f - T_{i1}) \rightarrow \text{Refroidissement eau}$$

Glaçon de masse  $m_g$ :

$$\Delta H_2 = m_g \cdot c_g \cdot (0^\circ\text{C} - T_{i2}) \rightarrow \text{Réchauffage glaçon} \\ + (m_g - m_{gf}) \cdot L_f \rightarrow \text{Fente partie du glaçon}$$

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$m_l \cdot c_l \cdot (T_f - T_{i1}) + m_g \cdot c_g \cdot (0^\circ\text{C} - T_{i2}) \\ + (m_g - m_{gf}) \cdot L_f = 0$$

$$m_l \cdot c_l \cdot (T_f - T_{i1}) + m_g \cdot c_g \cdot (0^\circ\text{C} - T_{i2}) + m_g \cdot L_f \\ = m_{gf} \cdot L_f$$

d'où:

$$m_{gf} = \frac{m_l \cdot c_l \cdot (T_f - T_{i1}) + m_g \cdot c_g \cdot (0^\circ\text{C} - T_{i2})}{L_f} + m_g$$

$$m_{gf} = \frac{150 \times 4,18 \times (0 - 100) + 40 \times 4,18 \times (0 - (-40))}{335} + 40$$

$$= -167 + 40 = \underline{\underline{-127\text{g impossible}}}$$

2) En faisant la même hypothèse 1 (Etat final = Eau liquide)  
 $T_f = 262 \text{ K} = -10^\circ\text{C}$  ... Impossible

2) Hypothèse 2: Mélange liquide + glace

$$m_g = 150 \text{ g}$$

$$m_{gf} = \frac{150 \times 4,18 \times (0 - 100) + 150 \times 4,18 \times (0 - (-40)) + 150}{335}$$

$$= \underline{38 \text{ g}} > 0 \quad \text{Possible}$$

Hypothèse validée

Donc :

$$\begin{aligned} \text{Masse d'eau finale} &= (m_e + m_g - m_{gf}) \\ &= 150 + 150 - 38 \\ &= \underline{262 \text{ g}} \end{aligned}$$