

Exercice 1:

1) On place les glaçons dans de l'eau et on attend suffisamment longtemps pour que l'équilibre thermique soit enfin établi pour être sûr que ces glaçons soient à la même température de 0°C .
On les essie pour m'avoir que de l'eau solide et pas de liquide.

2) 1^{re} expérience: $M = \pi_{\text{calor.}} + m_0$ (1)

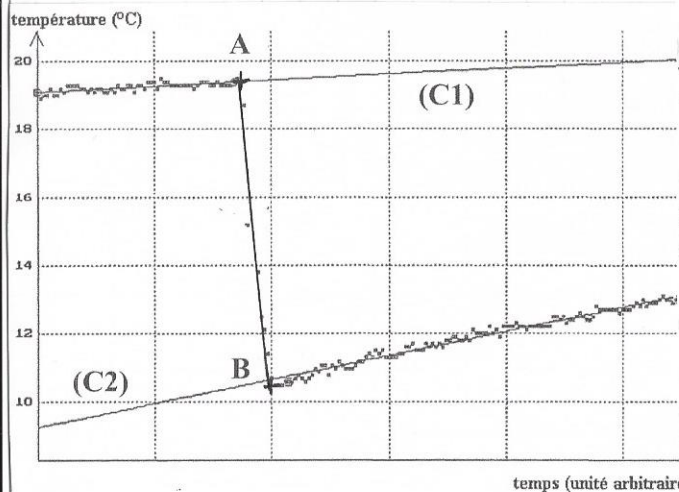
2^e expérience: $M = \pi_{\text{calorim.}} + m_e + m_1$ (2)

3^e expérience: $M = \pi_{\text{calor.}} + m_e + m_g + m_2$ (3)

Ainsi avec (1) et (2) on en déduit: $m_e = m_0 - m_1 = 91,5\text{g}$

avec (2) et (3) on en déduit: $m_g = m_1 - m_2 = 8,9\text{g}$

3) Juste avant la mélange, on lit sur la courbe au niveau du point anguleux: $T_e = 19,4^\circ\text{C}$ (point A)
A la fin de la fusion du glaçon, au niveau du 2^e point anguleux on lit: $T_f = 10,7^\circ\text{C}$ (point B)



4) les droites (c1) et (c2) ne sont pas horizontales, et montrent que le calorimètre n'est pas adiabatique puisque la température de son contenu augmente au cours du temps. On peut en conclure que T_{ext} est supérieure à celle du calorimètre: un transfert thermique entre dans le calorimètre.

La pente de (c2) est supérieure à celle de la courbe (c1): le transfert thermique entrant dans le calorimètre est proportionnel à la différence de température entre le calorimètre et l'extérieur (différence + grande, sur la courbe C2).

5) le transfert thermique s'identifie à ΔH car la transformation est monobare ($p_{\text{ext}} = p^{\text{atm}} = p_{\text{atmosphérique}}$) entre 2 états d'équilibre mécanique.
Si le calorimètre est calorifugé, alors $Q = 0$ donc $\Delta H = 0$.

6) Bilan enthalpique: $\Delta H_1 = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_f - T_e)$ (système: eau liq.)
 $\Delta H_2 = m_g l_{\text{fus}} + m_g c_{\text{eau}} (T_f - T_{\text{fus}})$ (système: eau glace)

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

$$m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_f - T_e) + m_g l_{\text{fus}} + m_g c_{\text{eau}} (T_f - T_{\text{fus}}) = 0$$

$$l_{\text{fus}} = \frac{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_e - T_f) + m_g (T_{\text{fus}} - T_f) c_{\text{eau}}}{m_g}$$

A.N. $l_{\text{fus}} = \frac{91,5 \cdot 4,18 (19,4 - 10,7) + 8,9 \cdot 4,18 (-10,7)}{8,9}$

$l_{\text{fus}} = 329 \text{ J.g}^{-1}$

7) $S_{\text{créée}} = \Delta S$ car $T_{\text{éch}} = 0$ (le calorimètre est supposé isolé)

$\Delta S_1 = m_e c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_e}$ (pour l'eau liquide)

$\Delta S_2 = m_g \frac{l_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + m_g c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_{\text{fus}}}$

$S_{\text{créée}} = \Delta S = m_e c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_e} + m_g \frac{l_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + m_g c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_{\text{fus}}}$

$S_{\text{créée}} = 91,5 \cdot 4,18 \ln \frac{(273+10,7)}{273+19,4} + 8,9 \cdot \frac{329}{273} + 8,9 \cdot 4,18 \ln \frac{(273+10,7)}{273}$

$S_{\text{créée}} = 0,60 \text{ J.K}^{-1}$

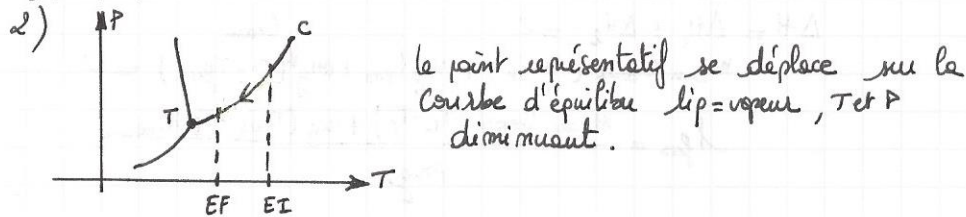
8) On peut utiliser la méthode des mélanges pour déterminer la capacité thermique du calorimètre.

Pour cela on introduit une masse m_1 d'eau froide. On laisse l'équilibre thermique se réaliser à T_1 . On ajoute rapidement une masse m_2 d'eau chaude à T_2 , et on mesure T_{finale} .
On obtient la capacité C du calorimètre et de ses accessoires par:

$\Delta H = (m_1 c_{\text{eau}} + C)(T_f - T_1) + m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2) = Q_P = 0$

Exercice 8:

1) le ballon étant fermé lors des mesures, la transformation est isochore.



3) a) - $N_v \gg N_l$ et $N_v = \frac{RT}{P_M}$ (hyp vapeur = GP)

$$l_v(T) \approx T N_v \frac{dP_s}{dT}$$

$$l_v(T) \approx T \frac{RT}{P_M} \cdot \frac{dP_s}{dT} \Rightarrow l_v(T) = \frac{RT^2}{M \cdot P_s} \cdot \frac{dP_s}{dT} \quad (2)$$

b) - le volume molaire du liquide est d'autant plus négligeable devant celui du gaz que l'on se trouve loin du point critique, c'est-à-dire à une température plus basse que la température critique.

c) - on a: $\ln P_s = -\frac{5068}{T} + 13,58 = \frac{A}{T} + B$

On dérive par rapport à la température T , l'expression précédente:

$$\frac{dP_s}{dT} \cdot \frac{1}{P_s} = -\frac{A}{T^2}$$

On réinjecte cette expression dans la relation de Clapeyron (2)

$$l_v(T) = \frac{RT^2}{M} \left(\frac{1}{P_s} \frac{dP_s}{dT} \right) \Rightarrow l_v(T) = \frac{RT^2}{M} \cdot \left(-\frac{A}{T^2} \right) = -\frac{AR}{M}$$

$$l_v(T) = +\frac{5068 \cdot 8,31}{18 \cdot 10^{-3}} = 2340 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

4) - le modèle $\ln(P) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ linéaire n'est valable que si l'on suppose que l_v est constante sur l'intervalle de températures considéré. En réalité l'enthalpie de vaporisation diminue quand T augmente et alors sur un intervalle plus large de T , $\ln P$ ne varie plus linéairement avec $\frac{1}{T}$.

(4)

5) - Sous $P_s = 1,5 \text{ bar}$ on détermine la température de vaporisation grâce à:

$$\ln P_s = -\frac{5068}{T} + 13,58 \Rightarrow T = -5068 \frac{1}{\ln P_s - 13,58} \quad T = 364,7 \text{ K} \quad \text{soit } 111,7^\circ \text{C}$$

L'intérêt de la cocotte minute est de pouvoir faire bouillir de l'eau à une température supérieure à 100°C (température de vaporisation sous P_{atm}) ce qui permet une cuisson + rapide des aliments - (cinétique augmente en T^4)

Exercice 9:

Cylindre $V = 10 \text{ L}$, initialement vide - On introduit $m = 10 \text{ g}$ d'eau
Etat initial = mélange eau lip + eau vap à $T_1 = 100^\circ \text{C}$ et $V = 10 \text{ L}$.

1) - le volume molaire de ce mélange lip-vapeur est $v = \frac{V}{m} = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
le titre en vapeur se calcule avec:

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} = \frac{1 - 1,04 \cdot 10^{-3}}{1,673 - 1,04 \cdot 10^{-3}} \quad x_v = 0,60$$

2) - $h(x_v) = h_l + x_v (h_v - h_l) = 418,42 + 0,60 (2671,44 - 418,42)$
 $h(x_v) = 1770 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$u(x_v) = h(x_v) - P v = 1770 \cdot 10^3 - 1,013 \cdot 10^5 \cdot 1 = 1669 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

3) $m \text{ liquide } T_0 \xrightarrow{\Delta S_1} m \text{ liquide à } T \xrightarrow{\Delta S_2} m \text{ lip+vap à } T$

$$S(x, T) - S(T_0) = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m c_{\text{lip}} \ln \frac{T}{T_0} + \frac{m l_{\text{vap}}(T)}{T}$$

$$S(x, T) = m c_{\text{lip}} \ln T + x m \frac{(h_v(T) - h_l(T))}{T} + \text{cte.}$$

4) adiabatique réversible donc isenthalpique $\Rightarrow \Delta S = 0$

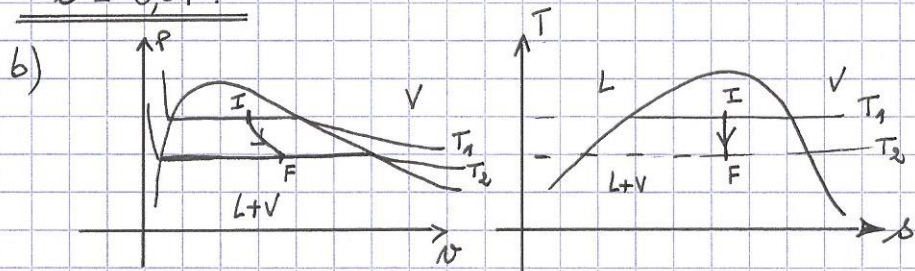
$$\Delta S = S(x', T_2) - S(x, T_1) = m c_{\text{lip}} \ln \frac{T_2}{T_1} + x' m \frac{h_v(T_2) - h_l(T_2)}{T_2} - m c_{\text{lip}} \ln T_1 - x m \frac{(h_v(T_1) - h_l(T_1))}{T_1}$$

$$\Delta S = 0 \Leftrightarrow 0 = m c_{\text{lip}} \ln \frac{T_2}{T_1} + x' m \frac{h_v(T_2) - h_l(T_2)}{T_2} - m x \frac{(h_v(T_1) - h_l(T_1))}{T_1}$$

$$x' = \left(c_{\text{lip}} \ln \frac{T_2}{T_1} + x \frac{h_v(T_1) - h_l(T_1)}{T_1} \right) \times \frac{T_2}{h_v(T_2) - h_l(T_2)}$$

$$x' = 4,18 \ln \left(\frac{373}{273+50} \right) + 0,6 \cdot \frac{2671,44 - 418,42}{373} \cdot \frac{323}{2587,42 - 208,96}$$

$$x' = 0,57$$



c)

$$h(x', T_2) = h_L(T_2) + x' (h_V(T_2) - h_L(T_2))$$

$$h(x', T_2) = 208,96 + 0,57 (2587,42 - 208,96) \quad \underline{h(x', T_2) = 1565 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$u(x', T_2) = h(x', T_2) - P_2 v(x', T_2)$$

$$u(x', T_2) = 1565 - 0,123 \cdot 10^5 \cdot 6,86$$

$$\underline{u(x', T_2) = 1481 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$v(x', T_2) = v_L(T_2) + x' (v_V - v_L)$$

$$\underline{v(x', T_2) = 6,86 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

d) $\Delta U = W$ lors de cette détente car $Q = 0$ (adiabatique)
 alors

$$W = m (u(x', T_2) - u(x, T_1))$$

$$W = 10^{-2} (1481 - 1669)$$

$$\underline{W = -1,9 \text{ kJ}}$$

↳ le mélange liquide-vapeur lors de sa détente a fourni 1,9 kJ d'énergie mécanique au milieu extérieur.

Exercice 10

1) Surfusion: le cuivre peut rester liquide (état métastable) à une température inférieure à sa température de fusion, alors qu'il devrait être solide!

2) la solidification se fait de manière adiabatique (cas rapide) et monodroie donc:

$\Delta H = Q_P = 0$
 chemin fictif pour calculer ΔH :
 $n \text{ mol de Cu à } 1078^\circ\text{C}$ liquide $\xrightarrow{\text{①}}$ $n \text{ mol de Cu liq. à } 1083^\circ\text{C}$ $\xrightarrow{\text{②}}$ $x n \text{ mol de Cu} + (1-x)n \text{ mol de Cu}$ à 1083°C

$$\Delta H_1 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = n c_{p,m} (T_f - T_0) - n x L_{\text{fus},m} (T_f) = 0$$

donc
$$x = \frac{c_{p,m} (T_f - T_0)}{L_{\text{fus},m} (T_f)}$$

$$x = \frac{31,35 \cdot 5}{12358}$$

$$\Rightarrow \underline{x = 0,012}$$

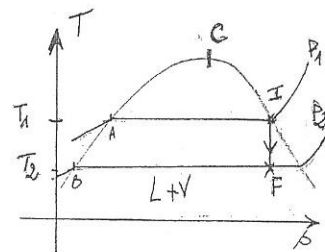
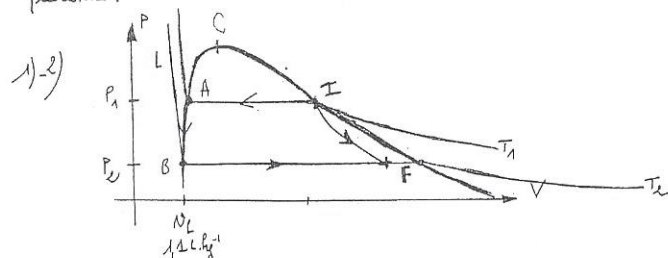
⇒ 1,2% du cuivre se solidifie

Exercice 11: G4E 2008

• 1 kg de vapeur juste saturante $\longleftrightarrow x_v = 1!$ (liquide saturant $x_l = 0$)

détente de
adiabatique
réversible.

$$\begin{cases} P_1 = 10 \text{ bar} \\ T_1 = 523 \text{ K} \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} P_2 = 15 \text{ bar} \\ T_2 = 471 \text{ K} \end{cases}$$



3) $\Delta S_{I \rightarrow J} = 0$ $\Delta S_{IJ} = \Delta S_{IA} + \Delta S_{AG} + \Delta S_{GF}$ (on suit le chemin fictif $I \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow F$)

$$0 = -m \frac{\ell_{\text{vap}}(T_1)}{T_1} + m c_l \ln \frac{T_2}{T_1} + m x_v \frac{\ell_{\text{vap}}(T_2)}{T_2}$$

$$x_v = \frac{T_2}{\ell_{\text{vap}}(T_2)} \left(\frac{\ell_{\text{vap}}(T_1)}{T_1} + c_l \ln \frac{T_1}{T_2} \right)$$

$$x_v = \frac{471}{1,95 \cdot 10^3} \left(\frac{1,81 \cdot 10^2}{523} + 4,18 \ln \frac{523}{471} \right)$$

$$x_v = 0,94 \quad (0,94)$$

$$x_l = 0,06$$

$$V = V_l + x_v (V_v - V_l) \quad \text{à } T_1 \quad \Rightarrow \quad V = 1,1 \cdot 10^{-3} + 0,942 (0,132 - 1,1 \cdot 10^{-3})$$

$$V = 0,124 \text{ m}^3$$

3)- $\Delta U_{I \rightarrow F} = W + Q$

$$W = \Delta U_{I \rightarrow F} \quad \text{car } Q = 0. \quad \text{pour } m = 1 \text{ kg.}$$

$$W = \Delta H_{I \rightarrow F} - P_F V_F + P_I V_I$$

$$W = \Delta H_{I \rightarrow A} + \Delta H_{A \rightarrow G} + \Delta H_{G \rightarrow F} - P_F V_F + P_I V_I(T_1)$$

$$W = -\ell_{\text{vap}}(T_1) + c_l (T_2 - T_1) + x_v \ell_{\text{vap}}(T_2) - P_F V_F + P_I V_I(T_1)$$

$$W = -1,81 \cdot 10^6 + 4,18 \cdot 10^3 (471 - 523) + 0,942 \cdot 1,95 \cdot 10^6 - 15 \cdot 10^5 \cdot 0,124 + 10 \cdot 10^5 \cdot 0,0011$$

$$W = -1,81 \cdot 10^6 - 0,217 \cdot 10^6 + 1,83 \cdot 10^6 - 0,186 \cdot 10^6 + 0,220 \cdot 10^6$$

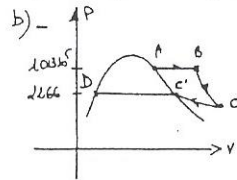
$$W = -0,18 \cdot 10^6 \text{ J.}$$

$$W = -1,8 \cdot 10^5 \text{ J}$$

$\hookrightarrow$ C'est une détente : la vapeur d'eau fournit bien un transfert mécanique au milieu extérieur.

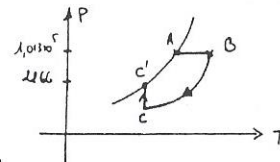
Exercice n° 12 Transformations -

a). la détente est adiabatique réversible et la vapeur superposée sèche : on applique la loi de Laplace : $T_C^{\gamma} P_C^{1-\gamma} = T_B^{\gamma} P_B^{1-\gamma} \rightarrow P_C = P_B \left(\frac{T_B}{T_C} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$



A.N. $P_B = 1,0135 \text{ Pa}$ $T_B = 173 \text{ K}$ $T_C = 293$

$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = 1,33$ $P_C = 2,091 \text{ Pa} < 2,266 \text{ Pa}$



en diagramme $P, T \rightarrow$ cela correspond à :

c) - * transformation AB isobare $W_{AB} = -P_B(V_B - V_A)$

$W_{AB} = -nRT_B + nRT_A = \frac{n}{M} R (T_A - T_B)$ A.N. : $W_{AB} = \frac{1}{18} \cdot 8,31 \cdot (373 - 173) = -185 \text{ J}$

$Q_{AB} = \Delta H_{AB} = \frac{n}{M} C_{p,m} (T_B - T_A)$ A.N. : $Q_{AB} = 743 \text{ J}$

* transformation BC adiabatique réversible

$Q_{BC} = 0$ $W_{BC} = \Delta U_{BC} = \frac{n}{M} C_{v,m} (T_C - T_B)$ A.N. : $W_{BC} = \frac{1}{18} \cdot 25,08 \cdot (293 - 173) = -669 \text{ J}$

* transformation CC' isotherme

$W_{CC'} = -\frac{n}{M} R T_C \ln \frac{V_{C'}}{V_C} = +\frac{n}{M} R T_C \ln \frac{P_C}{P_{C'}}$ A.N. : $W_{CC'} = \frac{1}{18} \cdot 8,31 \cdot 293 \ln \left(\frac{2,091}{1,266} \right) = 11 \text{ J}$

1^{re} loi de Joule $\Delta U = 0 \rightarrow Q_{CC'} = W_{CC'}$

* transformation C'D : liquéfaction de la vapeur

$W_{C'D} = -P_D (V_D - V_{C'}) = +nRT_D$ $W_{C'D} = 135 \text{ J}$

$Q_{C'D} = \Delta H_{C'D} = -\frac{n}{M} L_v$ $Q_{C'D} = -2487 \text{ J}$

Pour la transformation totale AD : $W_{tot} = -708 \text{ J}$ et $Q_{tot} = -1755 \text{ J}$ $\Delta U = -2463 \text{ J}$