

TD Changement d'état d'un corps pur.

Ex1 Evaporation de l'eau.

- 1) Etat initial: Pièce de volume $V = 40 \text{ m}^3$, $\theta_0 = 20^\circ \text{C}$
 Contenant de l'air + vapeur d'eau avec $H = \frac{P_{H_2O}}{P_{\text{sat}}(\theta_0)} = 60\%$.
 P_{H_2O} est la pression partielle de l'eau $\Rightarrow$
 avec $P_{H_2O} \cdot V = n_{H_2O} \cdot R \cdot T_0 \rightarrow n_{H_2O} = \frac{0,6 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 40}{8,31 \cdot 293} = 83 \text{ moles.}$

- 2] Le verre d'eau a un volume $V_0 = 200 \text{ ml}$, de masse $m = (1 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot 0,2$
 donc contient $n'_{H_2O} = \frac{200}{18} = 11 \text{ moles}$ $[m = 0,2 \text{ kg}]$

Rq si toute l'eau s'évapore, la pression partielle doit être $< P_{\text{sat}}(\theta_0)$

$$P'_{H_2O} = \frac{(m+n')RT_0}{V} = \frac{34 \cdot 8,31 \cdot 293}{40} = 21 \text{ kPa. qui est bien inférieure à } P_{\text{sat}}(\theta_0).$$

- 3] Pour saturer la pièce, il faut que $H = 100\% \Rightarrow$

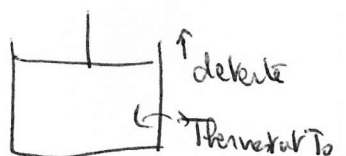
$$P_{H_2O} = P_{\text{sat}}(\theta_0) = \frac{n_s R T_0}{V} \rightarrow n_s = \frac{8,31 \cdot 10^3 \cdot 40}{8,31 \cdot 293} = 38 \text{ moles.}$$

$$\Rightarrow m_s = 38 \cdot 18 = 684 \text{ g} \rightarrow \text{volume d'eau liquide } 680 \text{ ml.}$$

Ex2 Vaporisation.

1^{ère} transformation.

Le volume $\frac{n R T_0}{M_{H_2O} \cdot P_{\text{atm}}} = \frac{1 \cdot 8,31 \cdot 373}{18 \cdot 101310^5} = 1,69 \text{ l.}$



Le changement d'état se fait à $P_{\text{sat}}(T_0) = 1 \text{ atm.}$

$$Q = \Delta H = m \cdot \Delta h_{\text{vap}} = 2250 \text{ J} \quad (\text{fournie par le thermostat}).$$

$$H = U + P \cdot V$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P_{\text{sat}}(T_0) [V_f - V_i]$$

$$\Delta U = 2250 - 9,169 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5 = \boxed{2081 \text{ J} = \Delta U.}$$

↓
négligeable

$$\Delta S = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{T_0} = \frac{2250}{373} = \boxed{6 \text{ J K}^{-1} = \Delta S}$$

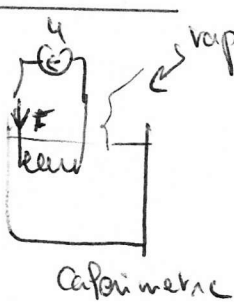
$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_0} \rightarrow \boxed{S_{\text{éch}} = 6 \text{ J K}^{-1}} \rightarrow \boxed{S_{\text{univ}} = 0.}$$

2^{ème} méthode $\hat{n}$ état initial et $\hat{n}$ état final $\Rightarrow$.

$\Delta H, \Delta U, \Delta S$ gardent les $\hat{n}$ valeurs. (le récipient a le volume $V = 1,69 \text{ L}$).
ici $W = 0 \Rightarrow Q = \Delta U$.

$$\text{d'où } S_{\text{éch}} = \frac{\Delta U}{T_0} = \frac{2081}{373} = 5,6 \text{ J K}^{-1} \rightarrow \boxed{S_{\text{univ}} = 6 - 5,6 = 0,4 \text{ J K}^{-1}}$$

3^{ème} exercice -



Système Z = résistance + eau.

La vapeur formée donne la masse d'eau qui se vaporise.

$$\Delta U_{Z,1} = W_{el} = R I^2 \Delta t = P_1 \Delta t_1 \quad (1^{\text{er}} \text{ principe}).$$

eau maintenue en ébullition $\Rightarrow \Delta U_{E,1} = m \cdot \Delta h_{\text{vap}}(T_0)$
 $\Rightarrow T = T_0$.

On a donc

$$P_1 \Delta t_1 = m_1 \Delta h_{\text{vap}}(T_0) \rightarrow \Delta h_{\text{vap}}(T_0) = \frac{12,5 \cdot 400}{2} = 2500 \text{ J g}^{-1}$$

$$P_2 \Delta t_2 = m_2 \Delta h_{\text{vap}}(T_0) \rightarrow \Delta h_{\text{vap}}(T_0) = \frac{18 \cdot 269}{2} = 2421 \text{ J g}^{-1} \neq$$

Les 2 valeurs ne sont pas égales, il faut tenir compte des fuites de puissance P_g .

donc
$$\begin{cases} P_1 \Delta t_1 = m \Delta h_{vap}(T_0) + P_g \Delta t_1 & (1) \\ P_2 \Delta t_2 = m \Delta h_{vap}(T_0) + P_g \Delta t_2 & (2) \end{cases} \rightarrow \text{2 inconnues } P_g; \Delta h_{vap}(T_0)$$

$$\frac{(2)}{\Delta t_2} - \frac{(1)}{\Delta t_1} \Rightarrow P_2 - P_1 = m \cdot \Delta h_{vap}(T_0) \left[\frac{1}{\Delta t_2} - \frac{1}{\Delta t_1} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta h_{vap}(T_0) = \frac{(P_2 - P_1) \Delta t_1 \Delta t_2}{m (\Delta t_1 - \Delta t_2)}$$

AN
$$\Delta h_{vap}(T_0) = 2260 \text{ J g}^{-1} = 2260 \text{ kJ kg}^{-1}$$

(1) - (2)
$$P_g = \frac{P_1 \Delta t_1 - P_2 \Delta t_2}{\Delta t_1 - \Delta t_2} = 1,2 \text{ W}$$

mise en contact avec l'air (Thermobar à T_2)

Ex 4 $\Sigma =$ $m = 1 \text{ g glace } T_1 = 250 \text{ K} \rightarrow m = 1 \text{ g glace } T_0 = 273 \text{ K} \xrightarrow{\text{fusion}} m = 1 \text{ g d'eau } T_0 = 273 \text{ K} \rightarrow m = 1 \text{ g eau } T_2 = 300 \text{ K}$

$$\Delta H_\Sigma = m c_g (T_0 - T_1) + m \cdot \Delta h_{fusion} + m c_e (T_2 - T_0)$$

$$\Delta S_\Sigma = m c_g \ln \frac{T_0}{T_1} + \frac{m \cdot \Delta h_{fusion}}{T_0} + m c_e \ln \frac{T_2}{T_0}$$

avec $\Delta H_\Sigma = Q/\Sigma$ $\Delta S = S_{eau} + S_{glace}$ et $\Delta H_\Sigma = Q/\Sigma$ et $S_{eau} = \frac{Q/\Sigma}{T_2}$

AN $\Delta H = 496 \text{ J}$ $\Delta S = 1,8 \text{ J K}^{-1}$ $S_{eau} = 1,65 \text{ J K}^{-1}$; $\boxed{S_{glace} = 0,15 \text{ J K}^{-1}}$

605 J

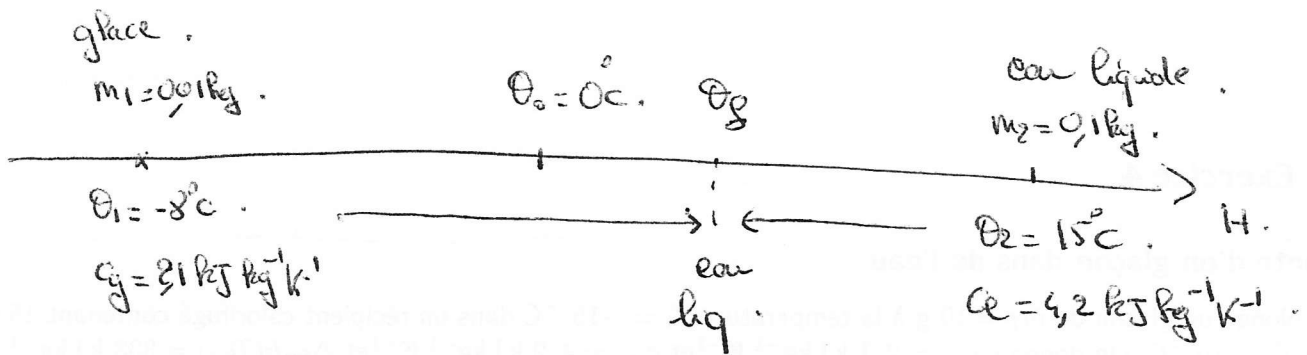
3 la J
glace $m_1 = 0,01 \text{ kg}$
 $\theta_1 = -8^\circ \text{C}$
 $c_g = 2,1 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
+
eau
liq $m_2 = 0,1 \text{ kg}$
 $\theta_2 = 15^\circ \text{C}$
 $c_e = 4,2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Composition finale ?

$\theta_g = ?$

$$\boxed{P_g \text{ kJ kg}^{-1} = 1 \text{ J g}^{-1}}$$

état initial.



Etat final possible :

- en glace à $\theta_1 < \theta_g < \theta_2$
- en liq à $\theta_1 < \theta_g < \theta_2$
- mélange eau-glace à $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$.

θ_g à déterminer.

Composition à déterminer.

Système (glace - eau liquide) isolé.

glace $\xrightarrow{1}$ glace

m_1 m_1

$\theta_1 = -8^\circ\text{C}$ $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$

$$\Delta H_1 = m_1 c_g (\theta_0 - \theta_1)$$

$$= 10.3 \cdot 21 \cdot 8 = 168 \text{ J}$$

eau liq $\xrightarrow{3}$ eau liquide

m_2 m_2

θ_0 $\theta_2 = 15^\circ\text{C}$

$$\Delta H_2 = m_2 c_l (\theta_0 - \theta_2)$$

$$= -10.4 \cdot 18 \cdot 15 = -6270 \text{ J}$$

glace $\xrightarrow{2}$ eau liq

m_1 m_1

$\theta_0 = 0^\circ\text{C}$ $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$

$$\Delta H_3 = m_1 \cdot h_{g \rightarrow l}$$

$$= 10.334.4 = 3344 \text{ J}$$

Donc la transformation 3 libère
trop d'énergie comparée à
la transformation 1+2.

Donc l'état final probable est
de l'eau liquide à une température $\theta_1 < \theta_g < \theta_2$

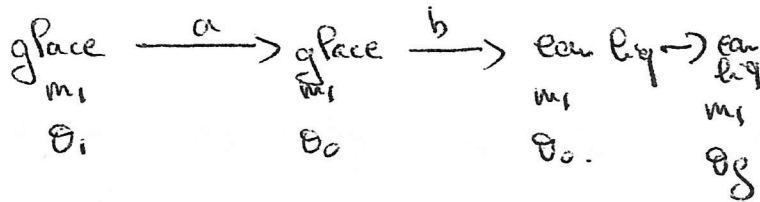
Calcul de θ_g

$\Sigma = \text{glace} + \text{eau liquide} = \text{système isolé} \Rightarrow \Delta H_{\Sigma} = Q = 0$

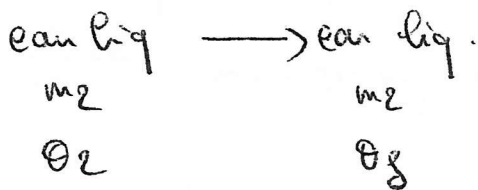
Transformations
homobare

↑
Système isolé.

$$\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_{\text{glace}} + \Delta H_{\text{eau liq.}}$$



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{glace}} &= \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c \\ &= m_1 c_g (\theta_0 - \theta_g) + m_1 h_{g \rightarrow l} \\ &\quad + m_1 c_e (\theta_g - \theta_0) \end{aligned}$$



$$\Delta H_{\text{eau liq.}} = m_2 c_e (\theta_g - \theta_2)$$

$$\Delta H_{\text{glace}} + \Delta H_{\text{eau}} = m_1 c_g (\theta_0 - \theta_g) + m_1 h_{g \rightarrow l} + m_1 c_e (\theta_g - \theta_0) + m_2 c_e (\theta_g - \theta_2) = 0$$

$$(-m_1 c_g + m_1 c_e + m_2 c_e) \theta_g + m_1 c_g \theta_0 + m_1 h_{g \rightarrow l} - m_1 c_g \theta_0 - m_2 c_e \theta_2 = 0$$

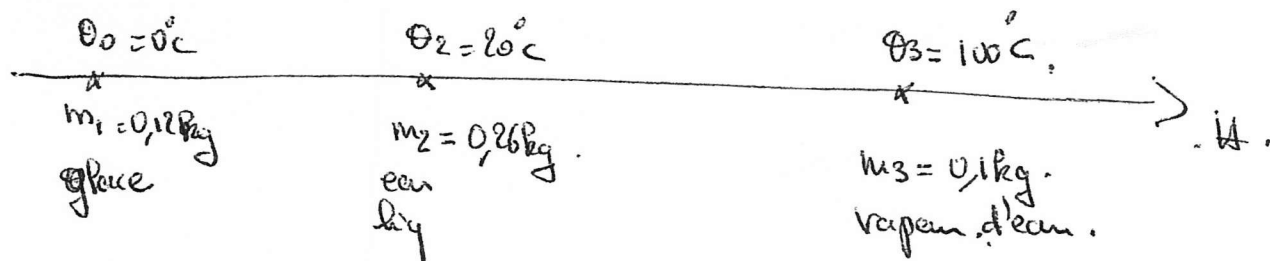
$$\Rightarrow \boxed{\theta_g = 6^\circ \text{C}}$$

$$\Delta S_{\Sigma} = S_{\text{ech}} + S_{\text{créé}} \quad \text{et} \quad S_{\text{ech}} = 0 \quad (Q = 0)$$

$$\Delta S_{\Sigma} = m_1 c_g \ln \frac{T_0}{T_1} + m_1 \frac{\Delta h_{\text{fusion}}}{T_0} + m_1 c_e \ln \frac{T_F}{T_0} + m_2 c_e \ln \frac{T_F}{T_2} = \underline{\underline{0,45 \text{ J K}^{-1} = S_{\text{créé}}}}$$

Transformation irréversible

Etat final d'un système $P = 1 \text{ bar}$.



$$h_{g \rightarrow l} = 334,3 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$h_{l \rightarrow v} = 2257,2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$c_e = 4,2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Etat final possible

- melange eau liq - vap à θ_3
- eau liq à θ_3
- melange eau liq - glace à θ_0

vapeur. $m_3 = 0,1 \text{ kg}$ $\theta_3 = 100^\circ\text{C}$

$$\Delta H_{e1} = -0,1 \cdot 2257,2 = -225,7 \text{ kJ}$$

eau liq. $m_2 = 0,26 \text{ kg}$ $\theta_2 = 20^\circ\text{C}$

$$C_e m_e c_e = 0,26 \cdot 4,2 \text{ kJ K}^{-1} = 1,092 \text{ kJ K}^{-1}$$

glace. $m_1 = 0,12 \text{ kg}$ $\theta_1 = 0^\circ\text{C}$

$$\Delta H_{g1} = 0,12 \cdot 334,3 = 40,116 \text{ kJ}$$

Les autres de grandeurs sont tels que l'état final est probablement un mélange eau liq - vapeur à $\theta_g = 100^\circ\text{C} = \theta_3$.
Une partie de la vapeur s'estait liquifiée.

$$\Delta H = \underbrace{m_1 \cdot h_{g \rightarrow l} + m_1 c_e (\theta_3 - \theta_0)}_{\text{glace ayant fondue et portée à } \theta_3} + m_2 c_e (\theta_3 - \theta_2) + m' \cdot h_{l \rightarrow v} = 0$$

$$\Rightarrow m' = 0,0785 \text{ kg}$$

Etat final

- eau liq $m_e = m_1 + m_2 + m' = 0,4585 \text{ g}$

vapeur. $m_v = 0,0215 \text{ g}$

$$\Delta S = \frac{m_1 h_{g \rightarrow l}}{T_0} + m_1 c_e \ln \frac{T_3}{T_0} + m_2 c_e \ln \frac{T_3}{T_2} - m' \frac{h_{l \rightarrow v}}{T_3} = 92,8 \text{ JK}^{-1} = S_{\text{créé}}$$

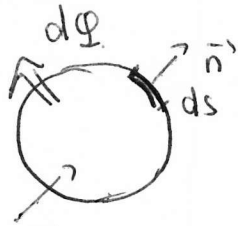
$$\text{Cm Sech} = 0$$

Phénomène de surfusion :

- 1) Il est parfois possible d'observer un corps à l'état liquide à une température T inférieure à sa température de fusion, si le refroidissement a été effectué avec précautions : il ne doit pas y avoir de rayures sur la paroi, ni d'impuretés, ni de vibrations $\rightarrow$ C'est le phénomène de surfusion.
- 2) C'est un état non stable, une très petite perturbation (choc ou introduction d'une baguette) provoque la solidification totale ou partielle du liquide $\rightarrow$ ainsi la propagation du phénomène de solidification est très rapide, donc considéré comme adiabatique, il n'y a pas de transfert thermique vers l'extérieur : le transfert thermique dégagé par la solidification sert à augmenter la température du liquide.
- 3) Si la température initiale T_0 n'est pas suffisamment basse, seule une fraction du liquide se solidifie, la température d'équilibre final étant dans ce cas égale à la température de fusion.

Application : neige artificielle.

1]



Ambiant $T_e = -15^\circ\text{C}$.

goutte d'eau de rayon $R = 0.2 \text{ mm}$, à $T_i = 10^\circ\text{C}$.

L'énoncé donne le flux thermique $d\Phi = h(T(t) - T_e) ds$.

où $T(t)$ est la température de la goutte qui varie en fonction du temps.

- Physiquement $T(t) > T_e$, donc le transfert thermique se fait de la goutte d'eau vers l'extérieur.

- Dimension de $d\Phi$: $[h(T(t) - T_e)] \cdot ds = \frac{\text{Puissance}}{\text{L}^2 \cdot \text{Température}} \cdot \text{Température} \cdot \text{L}^2$

donc $d\Phi$ est une puissance. $\Rightarrow$

Le transfert thermique pendant dt est $|Q| = |d\Phi| dt$.

1° principe pour la goutte d'eau $dU_{\text{eau}} = -h(T(t) - T_e) \cdot ds dt$ car $dU < 0$

et $dU_{\text{eau}} = \rho \cdot V \cdot c_e dT$ avec

$$\begin{cases} \rho = \text{masse volumique de l'eau} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \\ V = \frac{4}{3} \pi R^3 \text{ volume de la goutte.} \\ c_e = \text{capacité thermique massique.} \\ S = 4\pi R^2. \end{cases}$$

Capacité de ds

$dU = d(\rho \cdot V \cdot c_e \cdot T)$

d'où l'équation différentielle.

$$\rho \cdot c_e \frac{4}{3} \pi R^3 dT = -h(T - T_e) 4\pi R^2 dt.$$

$$\rho \cdot c_e \cdot \frac{R}{3} \frac{dT}{dt} + h \cdot T = h T_e.$$

$$\frac{dT}{dt} + \frac{3Rh}{\rho c R} T = \frac{3Rh}{\rho c R} T_e \Rightarrow T(t) = A e^{-\frac{t}{\tau}} + T_e.$$

et $\tau = \frac{\rho c R}{3Rh}$ à $t=0$ $T = T_i \rightarrow T_i = A + T_e.$

$$T(t) = (T_i - T_e) e^{-\frac{t}{\tau}} + T_e.$$

AN $\tau = 4,3s$

2°] $T(t_0) = T_0$ $T_0 = (T_i - T_e) e^{-\frac{t_0}{\tau}} + T_e.$

$$e^{-\frac{t_0}{\tau}} = \frac{T_0 - T_e}{T_i - T_e} \rightarrow t_0 = \tau \ln \frac{T_i - T_e}{T_0 - T_e}.$$

AN $t_0 = 3,9s$

3°]. x = fraction de liquide restant à solidifier après la rupture de la surface. - $P = P_0 = \text{cte} \rightarrow T_{\text{transfusion}}$ constante et $(1-x)$ se solidifie.

$\Delta H = Q = 0$ = $m c_e (T_{\text{fusion}} - T_0) = m(1-x) \Delta H_{\text{fusion}} = 0$
 ↑
 Transfusion
 adiabatique

$$1-x = \frac{c_e (T_{\text{fusion}} - T_0)}{\Delta H_{\text{fusion}}} \rightarrow x = 1 - \frac{c_e (T_{\text{fusion}} - T_0)}{\Delta H_{\text{fusion}}}.$$

AN $x = 1 - \frac{4,2 \cdot 5}{333} = 0,94.$

Bilan entropique. $\Delta S = S_{\text{eau}} + S_{\text{ech}}$ avec $S_{\text{ech}} = 0$ car $Q = 0$.

$$\Delta S = m c_e \ln \frac{T_{\text{fusée}}}{T_0} - m (1-x) \frac{\Delta h_{\text{fusée}}}{T_{\text{fusée}}}$$

avec $\Delta h_{\text{fusée}} \cdot (1-x) = c_e (T_{\text{fusée}} - T_0)$ (1^{er} principe).

d'où
$$\Delta S = m c_e \left[\ln \frac{T_{\text{fusée}}}{T_0} - \left(\frac{T_{\text{fusée}} - T_0}{T_{\text{fusée}}} \right) \right]$$

$$= m c_e \left[\ln \frac{T_{\text{fusée}}}{T_0} - \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{fusée}}} \right) \right] = m c_e \left[\left(\frac{T_0}{T_{\text{fusée}}} - 1 \right) - \ln \frac{T_0}{T_{\text{fusée}}} \right]$$

$x = \frac{T_0}{T_{\text{fusée}}} \Rightarrow \Delta S = m c_e [(x-1) - \ln x] > 0$ (Sens > 0!).

40] Le reste de l'eau liquide se solidifie en dégageant de l'énergie thermique qui est évacuée vers l'extérieur en un temps Δt

$$\rho \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot x \Delta h_{\text{fusée}} = 4 \pi R^2 \cdot h [T_{\text{fusée}} - T_e] \cdot \Delta t \rightarrow \boxed{\Delta t = 21,4 \text{ s}}$$