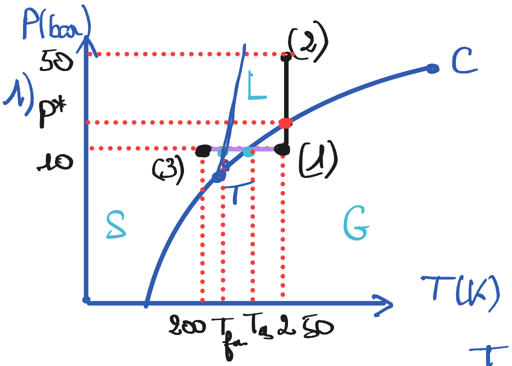
TD21

Exercice 1

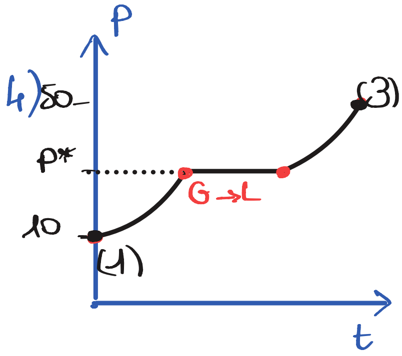
1)



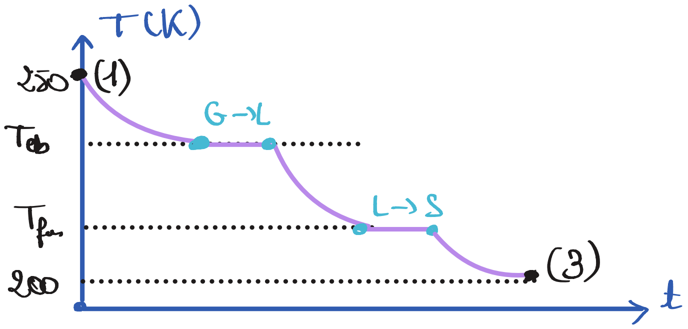
2) (1) : état gazeux

3) (2) : état liquide

4)



5) (3) : état solide



Exercice 2

1) $V = Cte \to \alpha \Delta T = \chi_T \Delta P \Rightarrow \Delta P = \frac{\alpha}{\chi_T} \Delta T = 2,64 \times 10^8$ Pa

Il est dangereux de stocker uniquement sous forme liquide.

2) a) $v_1 = \frac{V_0}{m_1} = 4 \times 10^{-3}\ m^3.kg^{-1}$ T_0 : $v_{l_1} < v_1 < v_{v_1}$ équilibre liquide vapeur

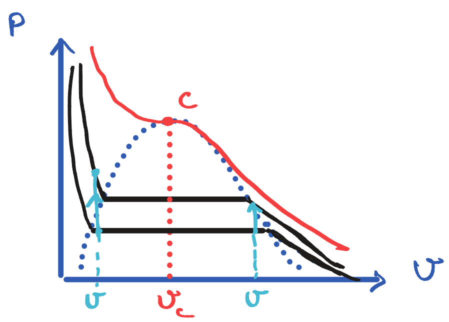
T_1 : $T_1 > T_C$ (374°C) $P_1 > P_C$ (~ 200 bar) fluide supercritique

b) $x_{v_1} = \frac{v_1 - v_{l_1}}{v_{v_1} - v_{l_1}} = \frac{0,004 - 0,001}{8 - 0,001} = 0,04\%$

c) $P_1 = 50$ MPa

3) $v_2 = \frac{0,2}{0,4} = 0,5\ m^3.kg^{-1}$ à T_0 : équilibre liquide-vapeur $x_{v_2} = \frac{0,5 - 0,001}{8 - 0,001} = 6,2\%$

à T_1 : vapeur sèche $P_2 = 7$ bars

4) 

$v < v_c$ si $T \nearrow$ $P \nearrow$ plus que si $v > v_c$

Il vaut mieux que $v < v_c$.

Exercice 3

1) Système : {12 glaçons} $T_{ent} = T_2 = Cte$ $P_{ent} = 1 bar = Cte$

EI État (1)	$\xrightarrow[\text{monotherme monobare}]{T \searrow}$	État (2)	$\xrightarrow[\text{monotherme monobare}]{\text{solidification}}$	État (3)	$\xrightarrow[\text{monotherme monobare}]{T \searrow}$	EF État (4)
état liquide T_1		état liquide T		état solide T		état solide T_2

2) $\Delta S = \Delta S_{1-2} + \Delta S_{2-3} + \Delta S_{3-4}$

$$\Delta S = 12m \left(c_l \ln \frac{T}{T_1} + \frac{-\Delta_{fusion} h}{T} + c_s \ln \frac{T_2}{T} \right) = -0{,}311 \text{ kJ.K}^{-1}$$

$\Delta S < 0$: solidification "le désordre diminue" donc S aussi

3) $$S^e = \frac{Q}{T_2} = 12m \frac{c_l(T-T_1) - \Delta_{fusion} h + c_s(T_2 - T)}{T_2}$$

$S^e = -0{,}335 \text{ kJ.K}^{-1}$

$S^c = \Delta S - S^e = 24 \text{ J.K}^{-1} > 0$ irréversible (refroidissement au contact d'1 thermostat)

Exercice 4

$v = \frac{V}{m} = 0{,}059 \ m^3 . kg^{-1}$

$v_\ell < v < v_v \rightarrow$ équilibre liquide vapeur

$x_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} = 29{,}8\%$

$h = x_v h_v + (1 - x_v) h_\ell = 1{,}36 \times 10^3 J . kg^{-1}$

$H = m h = 230 \ kJ$

Exercice 5

1) 3 possibilités :
① toute la glace fond et $T_f > 0°C$
② tout est solide et $T_f < 0°C$
③ équilibre liquide $\rightleftharpoons$ solide $T_f = 0°C$

<u>Hypothèse retenue</u> : toute la glace fond donc $T_f > 0°C$

m_1 : liquide $T_1 \xrightarrow{T \searrow}$ liquide T_f

m_2 : glace $T_2 \xrightarrow{T \nearrow}$ glace $T_F = 0°C \xrightarrow[\text{à } T_F]{\text{fusion}}$ liquide $T_F \xrightarrow{T \nearrow}$ liquide T_f

monobare $Q = \Delta H = 0$ (dans un calorimètre)

$P_i = P_f = P_{ext}$

$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

$m_1 c_\ell (T_f - T_1) + m_2 \left(c_s (T_F - T_2) + \Delta_{fusion} h + c_\ell (T_f - T_F) \right) =$

$$T_f = \frac{m_1 c_\ell T_1 - m_2 (c_s (T_F - T_2) + \Delta_{fusion} h - c_\ell T_F)}{(m_1 + m_2) c_\ell} = 331 K$$

$T_f > 0°C$ Toute la glace a bien fondue et $T_f = 331 K$

2) m̂ chose $T_f = 259K < 0°C$ hypothèse fausse

<u>hypothèse</u> : l'état final est un état d'équilibre liquide-solide

à $T_F = 0°C$.

On peut envisager 2 cas : soit 1 partie de la glace fond, soit une partie du liquide se solidifie. <u>Supposons qu'une partie de la glace fonde.</u>

Cherchons la masse de glace qui a fondu (m_ℓ) : il faut trouver $m_\ell < m_2$

m_1 : liquide, $T_1 \xrightarrow{T \searrow}$ liquide $T_f = T_F$

m_2 : solide, $T_2 \xrightarrow{T \nearrow}$ solide, T_F (m_2) $\xrightarrow[\text{partielle à } T_F]{\text{fusion}}$ m_ℓ liquide $T_f = T_F$
$m_2 - m_\ell$ toujours solide

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = m_1 c_\ell (T_f - T_1) + m_2 c_S (T_f - T_2) + m_\ell \Delta_{fusion} h$$

$m_\ell = 138 g < m_2 \rightarrow$ hypothèse correcte

<u>Remarque</u> : on pourrait aussi envisager que la glace reste solide mais qu'une partie de l'eau liquide se solidifie (m_s).

Dans ce cas : $m_2 c_s (T_F - T_2) + m_1 c_\ell (T_F - T_1) - m_s \Delta_{fus} h = 0$.

↑ seul ce signe change

<u>Cas général</u> (fusion ou solidification)

$$m_2 c_s (T_F - T_2) + m_1 c_\ell (T_F - T_1) + \Delta m \, \Delta_{fus} h = 0.$$

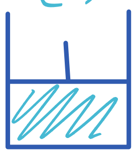
- $\Delta m > 0$: Δm représente la masse de glace fondue (il faut $\Delta m < m_2$)
- $\Delta m < 0$: $|\Delta m|$ représente la masse de liquide solidifiée (il faut $|\Delta m| < m_1$)

Exercice 6

1) **1er processus :**

Système : {1g d'eau}

EI (1)



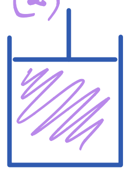
eau liquide

$T_i = 373K$

$T_{ext} = Cte = 373K$ ⟶

$P_{ext} = P_0 = 1\,bar$

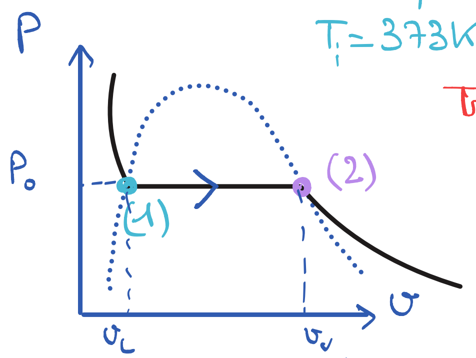
EF (2)



Vapeur saturante

$P_2 = P_0 = 1\,bar$

$T_2 = 373K$ $V_2 = 1{,}7L$



Transformation monobare

$Q = \Delta H = m\,L_{vap}$

$Q = 2{,}25\,kJ$ ⟶ $S^e = \dfrac{Q}{T_{ext}} = 6{,}03\,J.K^{-1}$

$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = m\,L_{vap} - P_0\,\underbrace{(V_2 - V_1)}_{\sim V_2}$

$\Delta U = 2{,}08\,kJ$

$\Delta S = \dfrac{m\,L_{vap}}{T_{ext}} = 6{,}03\,J.K^{-1}$

$S^c = 0$ réversible

2° processus :

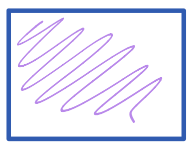
1g d'eau liquide

$T = 373K$

EI

$T_{ext} = Cte = 373K$ ⟶

EF



eau vapeur $V_2 = 1{,}7L$

$T_2 = 373K$

$P_2 = P_0 = 1\,bar$

Système : {eau + vide}

$V = Cte = V_2$

Transformation isochore

$\Delta U = \Delta U_{eau} = 2{,}08\,kJ$

comme dans le 1er processus

puisque même EI et EF

$\Delta H = \Delta H_{eau} = m\,L_{vap} = 2{,}25\,kJ$

$Q = \Delta U = 2{,}08\,kJ$

$S^e = \dfrac{Q}{T_{ext}} = 5{,}6\,J.K^{-1}$

$\Delta S = \dfrac{m\,L_{vap}}{T_{vap}} = 6{,}03\,J.K^{-1}$

$S^c = 0{,}43\,J.K^{-1}$

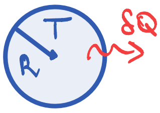
irréversible

2) Si $\underset{\sim 1mL}{V_L} < V < \underset{1{,}7L}{V_v}$ ⟶ diphasique $x_v = \dfrac{V - V_L}{V_v - V_L} \simeq \dfrac{V}{V_v} = \dfrac{1}{1{,}7} = 59\,\%$

Exercice 7

1) Système : {goutte} goutte d'eau liquide T $\longrightarrow$ goutte d'eau liquide $T+dT$

1er principe appliqué à une transformation infinitésimale : $dU = \delta W + \delta Q$



$T_{ext} < T$

dU : $mc\,dT$

δW : $=0$ car goutte supposée indéformable

δQ : $\hookrightarrow -\Phi\,dt$ perdue par la goutte

Φ calculé sur toute la surface de la goutte

$$mc_\ell\,dT = -h(T-T_{ext})\,4\pi R^2\,dt$$

$$\rho\,\frac{4\pi}{3}R^3 c_\ell\,dT = -h(T-T_{ext})\,4\pi R^2\,dt$$

$$\frac{dT}{dt} + \frac{3h}{\rho R c_\ell}T = \frac{3h}{\rho R c_\ell}T_{ext} \qquad \tau = \frac{\rho R c_\ell}{3h}$$

2) $T(t) = A\exp(-t/\tau) + T_{ext}$ $T(0) = T_i$ $T(t) = (T_i - T_{ext})\exp(-t/\tau) + T_{ext}$

$$t_0 = -\tau\ln\left(\frac{T_0 - T_{ext}}{T_i - T_{ext}}\right) = 4\,s$$

3) On imagine 2 étapes (fictives) successives :

goutte liquide T_0 (m) $\xrightarrow{①}$ goutte liquide T_{fusion} (m) $\xrightarrow{②}$ goutte partiellement solidifiée T_{fusion}
$(1-x)\,m$ solide
$x\,m$ liquide

hyp : $Q=0$
monobare
$\Big\}$ $\Delta H = 0$

$$mc_\ell(T_{fusion} - T_0) + (1-x)m(-\Delta_{fusion}h) = 0 \qquad x = 1 - \frac{c_\ell(T_{fusion}-T_0)}{\Delta_{fusion}h} = 0,94$$

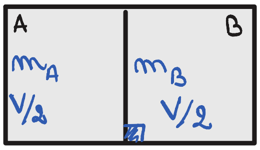
4) Il faut que la goutte perde une énergie $x\Delta_{fusion}H$ pour être totalement solidifiée.

$$\underbrace{x m\,\Delta_{fusion}h = \overbrace{h(T_{fusion} - T_{ext})4\pi R^2}^{\Phi}\,\Delta t}_{\text{énergie perdue par transfert thermique vers l'extérieur}} \quad \rightarrow \Delta t = \frac{x\Delta_{fusion}h\,m}{h(T_{fusion}-T_{ext})4\pi R^2}$$

$$\Delta t = \frac{x\Delta_{fusion}h\,\rho R}{h(T_{fusion}-T_{ext})\,3} = 17\,s$$

Exercice 8

$T_{ext} = C^{te} = 373K$



EI

1) • <u>Compartiment A</u> : $v_A = \dfrac{V_A}{m_A} = 2{,}5\ m^3.kg^{-1} > v_v$

Vapeur sèche $\qquad P_A = \dfrac{nRT_A}{V_A} \qquad n = \dfrac{m_A}{M}$

$P_A = 0{,}667$ bar

<u>Compartiment B</u> : $v_B = \dfrac{V_B}{m_B} = 1\ m^3.kg^{-1} < v_v$ et $v_B > v_\ell$ ($\simeq 10^{-3} m^3.kg^{-1}$)

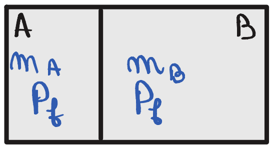
non donné

Equilibre liquide-vapeur $\qquad P_B = P_{sat} = 1$ bar $\qquad x_v = \dfrac{v_B - v_\ell}{v_v - v_\ell} \simeq \dfrac{v_B}{v_v}$

$x_{v_B} = 0{,}6$ $\quad$ (3g de vapeur saturante et 2g de liquide)

2) $P_B > P_A \Rightarrow$ le piston se déplace vers la gauche

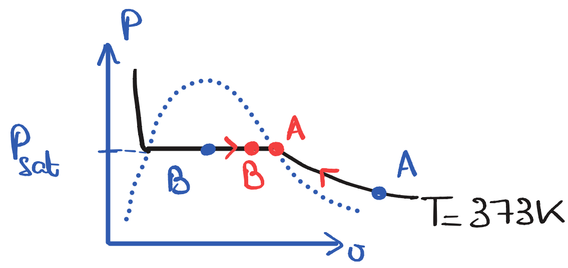
jusqu'à qu'il y ait même pression de part et d'autre



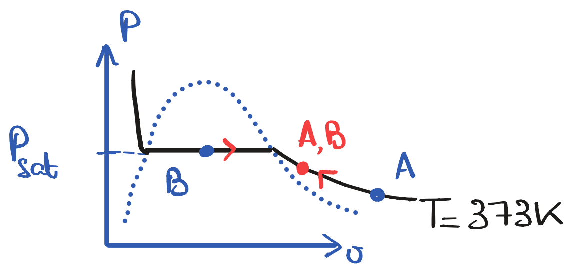
$T_{ext} = C^{te} = 373K$

EF

<u>2 possibilités</u>



ou



$P_f = 1$ bar

B : $L \rightleftarrows V$ $\qquad$ A : vapeur saturante

$v_B < v_v \qquad v_A = v_v \rightarrow V_A = 3{,}33L$

$\Downarrow$

$v_B = 1{,}33 m^3.kg^{-1} \leftarrow V_B = 6{,}67L$

On a bien $v_B < v_v$: hypothèse correcte

Dans ce cas : $x_{v_B} \simeq \dfrac{v_B}{v_v} = 0{,}8$

$P_A = P_B < 1$ bar $\qquad v_A = v_B > v_v$

A et B : vapeur sèche

$$\frac{m_A RT}{M V_A} = \frac{m_B RT}{M V_B} \qquad V_B = V - V_A$$

$$\frac{V_A}{m_A} = \frac{V - V_A}{m_B} \rightarrow V_A = \frac{V/m_B}{\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}} = 2{,}85L$$

$v_A = 1{,}43\ m^3.kg^{-1} > v_v$

<u>hypothèse incorrecte</u>

3) $S^c = \Delta S - S^e$

Si on raisonne sur le système $\{A+B\}$:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_{Af}}{V_{Ai}} \qquad \Delta S_B = \frac{m_B \Delta x_{v_B} L_{vap}}{T_{eb}}$$

$\rightarrow \Delta S = 5{,}66\ J.K^{-1}$

$W = 0$ car $V = Cte$

$$S^e = \frac{Q}{T_{ext}} = \frac{\Delta U}{T_{ext}} = \frac{\Delta U_A + \Delta U_B}{T_{ext}}$$

$\Delta U_A = 0$ car GP et $\Delta T = 0$

$$\Delta U_B = \Delta H_B - \underbrace{\Delta(PV)}_{\rightarrow P_{sat} \Delta V_B}$$

$\Delta H_B = m_B \Delta x_{v_B} L_{vap}$

$\rightarrow S^e = 5{,}58\ J.K^{-1}$

$S^c = \Delta S - S^e = 0{,}08\ J.K^{-1}$