

Devoir maison du chapitre : 3.1 Expression différentielle des principes de la thermodynamique

Partie : 3 Thermodynamique appliquée aux machines thermodynamiques

Conseil : le faire dans la semaine après la fin du chapitre

Le passage de l'eau à l'état solide est un phénomène riche et complexe on en connaît d'ailleurs une multitude de manifestation via les glaçons, la grêle, le gel, le givre, les flocons de neige ... Nous pouvons d'ailleurs en admirer les détails comme pour le givre ci-dessous :



Figure : Photographie d'une fleur de givre

Dans ce Devoir Maison, nous allons étudier deux phénomènes que sont l'apparition des premiers cristaux de glaces au sein du liquide et l'évolution en température de l'eau, à l'aide modèle très simplifié de ces situations.

Pour cela nous pourrons nous appuyer sur l'exemple de la vidéo suivante où une goutte d'eau est placée dans une enceinte refroidie à très basse température.



https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Frozen_drop.webm

1 Nucléation de la glace

On s'intéresse à la formation des cristaux de glace dans de l'eau liquide. On considère donc un système constitué d'un mélange d'eau liquide et d'eau solide.

Q1 Comparez les potentiels chimiques $\mu_{\text{liq}}(T)$ et $\mu_{\text{sol}}(T)$ des phases liquides et solides, supposées ne dépendre que de la température, lorsque $T < T_{\text{fus}}$, $T = T_{\text{fus}}$, $T > T_{\text{fus}}$, avec T_{fus} la température de fusion de l'eau.

On considère maintenant l'évolution d'un cristal solide dans l'eau liquide. L'existence d'une interface de surface A entre le liquide et le solide conduit à un terme d'énergie de surface supplémentaire, σA , qu'il convient d'ajouter au potentiel thermodynamique considéré.

Le coefficient σ est une constante positive appelée tension de surface, son unité est le kg.s^{-2} .

Le système considéré contient un nombre total fixe de moles d'eau $n_{\text{tot}} = n_{\text{liq}} + n_{\text{sol}}$. Le système est maintenu à pression et température constante.

La différentielle de l'enthalpie libre peut alors s'exprimer comme :

$$dG = \{\mu_{\text{sol}}(T) - \mu_{\text{liq}}(T)\} dn_{\text{sol}} + \sigma dA$$

Q2 On suppose que la phase solide consiste à tout instant en un cristal de glace sphérique de rayon r et de masse volumique constante $\rho_0 = 0,92.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

- (a) Exprimez l'aire A et le volume V du cristal sphérique en fonction de r , puis n_{sol} en fonction de V , $M_{\text{H}_2\text{O}}$ et ρ_0 , où $M_{\text{H}_2\text{O}}$ est la masse molaire de l'eau.
- (b) Exprimez la différentielle de l'enthalpie libre G en fonction de μ_{sol} , μ_{liq} , ρ_0 , r , σ , $M_{\text{H}_2\text{O}}$ et dr .

Q3 Intégrez cette relation pour obtenir l'enthalpie libre $G(r)$ (à une constante près, qui ne joue pas de rôle dans ce qui suit). Puis tracez l'allure de $G(r)$ pour μ_{liq} et μ_{sol} fixés. On distinguera les cas $\mu_{\text{liq}} < \mu_{\text{sol}}$ et $\mu_{\text{liq}} > \mu_{\text{sol}}$.

Q4 A partir des deux graphes précédents, discutez des deux conditions pour voir la croissance d'un cristal de glace : sur la température et sur son rayon initial $r > r_c$. On déterminera le rayon initial critique r_c .

Ce phénomène qui consiste en la croissance d'une nouvelle phase uniquement sur des germes initialement présent est appelé la nucléation. En pratique l'agitation thermique et la présence de particules solides comme des poussières jouent le rôle de germes permettent la formation de glace, même sans cristaux de glace de rayon $r > r_c$ initialement présent.

2 Refroidissement de l'eau : du liquide à la glace

Considérons une goutte d'eau liquide de 1 mL initialement à 25 °C déposée dans une atmosphère à -180 °C et à pression atmosphérique. On observera alors trois étapes dans sa transformation :

1. son refroidissement à 0 ° ;
2. son changement de phase ;
3. son refroidissement à -180 °C.

Pour décrire ces trois étapes nous considérerons :

1. la capacité thermique molaire de l'eau liquide $c_{\text{liq}} = 75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, le coefficient conducto-convectif liquide/air $h = 10 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$ tel que le transfert thermique air→liquide soit donné par $Q = hS(T_{\text{air}} - T_{\text{liq}})\Delta t$ avec S la surface d'échange et Δt la durée de l'échange ;

2. l'enthalpie de fusion massique de l'eau $\Delta_{\text{fus}}H = 3,3 \cdot 10^2 \text{ J/g}$ tel que la variation d'enthalpie d'une masse m d'eau de solide à liquide soit de $\Delta H = m \times \Delta_{\text{fus}}H$, et le même coefficient conducto-convectif mélange/air $h = 10 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$;
3. la capacité thermique molaire de l'eau solide $c_{\text{sol}} = 26 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, le même coefficient conducto-convectif solide/air $h = 10 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

L'objectif de cette partie est de décrire l'évolution de la température de l'eau au cours du temps.

Q5 Sous quelles hypothèses pouvons-nous écrire sous forme différentielle les trois étapes du refroidissement ?

Écrire alors les premier et second principe différentiel, associé à chaque étape.

- Q6** (a) Pour les étapes 1. et 3. en déduire une équation différentielle sur la température T de l'eau. Et pour l'étape 2. une équation différentielle sur la masse m_{sol} de glace formée.
- (b) Résoudre ces équations différentielles afin de tracer ensuite $T(t)$, on fera apparaître les températures importantes ainsi que les durées caractéristiques de chaque étape.
- (c) Comment serez modifié cette courbe si on prenait en compte le phénomène de nucléation ?

Q7 (a) Rappelez la première identité thermodynamique et en déduire les variations d'entropie :

i. pour le changement de température d'une phase condensée $\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$

ii. pour la fusion isobare $\Delta S = m \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}}$

- (b) En déduire alors à l'aide des seconds principes différentiels, l'entropie créée lors du refroidissement total.
- (c) Quelle influence aurait la nucléation sur l'entropie créée du refroidissement ?