

b) { eau liquide m_1 + calorimètre se comportant c une masse M d'eau } subit une évolution isochore

$$\Delta S_1 = \Delta S_{1, \text{rev}} = \int dS_{1, \text{rev}} = \int \frac{\delta Q_{1, \text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dH + V \delta P}{T} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{(m_1 + M) c_{(l)} dT}{T}$$

$$\Delta S_1 = (m_1 + M) c_{(l)} \ln \frac{T_f}{T_1} = -14,3 \text{ J.K}^{-1} < 0$$

$\Delta S_1 < 0$: c'est normal car le refroidissement s'accompagne par une augmentation de l'ordre du système (de l'informal° sur le système).

• { eau m_2 }

$m_{2,S} \xrightarrow[\text{réchauffement}]{T_2 = 268,15\text{K}} m_{2,S} \xrightarrow[\text{fusion}]{T_0 = 273,15\text{K}} m_{2,L} \xrightarrow[\text{réchauffement}]{T_0 = 273,15\text{K}} m_{2,L} \xrightarrow{T_f}$

$$\Delta S_2 = m_2 \left[c_{(s)} \ln \frac{T_0}{T_2} + \frac{L_{\text{fus}}(T_0)}{T_0} + c_{(l)} \ln \frac{T_f}{T_0} \right] = 0,4 + 12 + 3,0 = 15,4 \text{ J.K}^{-1}$$

les 3 termes de ΔS_2 sont positifs puisqu'ils correspondent à une augmentat° du désordre (à une baisse de l'informal° sur le système). le terme le plus important est le terme relatif au changement d'état: c'est la fusion qui provoque la plus grosse perte d'informal° sur le système

On remarque qu'au cours de cette évolution pour le système isolé { calorimètre + m_1 + m_2 } on vérifie le deuxième principe bien entendu:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

2) a) Pour une transformat° identique à la précédente, mais en tenant compte des pertes et en maintenant la durée Δt nécessaire à l'établissement de l'équilibre final

$$\Delta H = Q_p = \text{chaleur perdue par le système} \quad (\text{algebraiquement reçue par le système et } < 0)$$

$$= -P_{\text{pertes}} \Delta t \quad \text{en prenant } P_{\text{pertes}} > 0.$$

d'où $m_2 c_{(s)} (t_0 - t_2) + m_2 L_{\text{fus}}(t_0) + m_2 c_{(l)} (t_f - t_0) + (m_1 + M) c_{(l)} (t_f - t_1) = -P_{\text{pertes}} \Delta t$

Il n'y a pas besoin de calculer P_{pertes} : il suffit de faire une 2^{de} expérience (avec m_2 ou/et t_2 différents) pour aboutir à une 2^{de} égalité équivalente

→ 2 égalités à 2 inconnues P_{pertes} et $L_{\text{fus}}(T_0 = 273,15\text{K})$

On peut donc facilement éliminer P_{pertes} puis calculer $L_{\text{fus}}(T_0)$!

b) Expérience 1: $m_2 c_{(s)} (t_0 - t_2) + m_2 L_{\text{fus}}(T_0) + m_2 c_{(l)} (t_f - t_0) + (m_1 + M) c_{(l)} (t_f - t_1) = -P_{\text{pertes}} \Delta t$ (1)

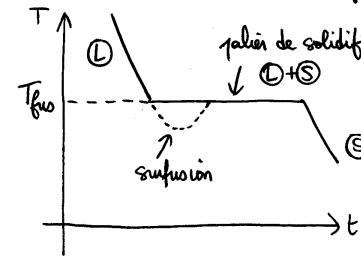
Expérience 2: $m_2' c_{(s)} (t_0' - t_2') + m_2' L_{\text{fus}}(T_0) + m_2' c_{(l)} (t_f' - t_0') + (m_1 + M) c_{(l)} (t_f' - t_1) = -P_{\text{pertes}} \Delta t$ (2)

(1)-(2) $m_2 c_{(s)} (t_0 - t_2) + L_{\text{fus}} (m_2 - m_2') + c_{(l)} [m_2 (t_f - t_0) - m_2' (t_f' - t_0')] + (m_1 + M) c_{(l)} (t_f - t_f') = 0$

→ $L_{\text{fus}}(T_0 = 273,15\text{K}) \approx 33,8 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$\frac{\Delta L_{\text{fus}}}{L_{\text{fus}}} \approx 3\%$ d'erreur
 → on peut négliger, effectivement, les pertes en 1)

EXTR-B: Surfusioin du Phosphore:

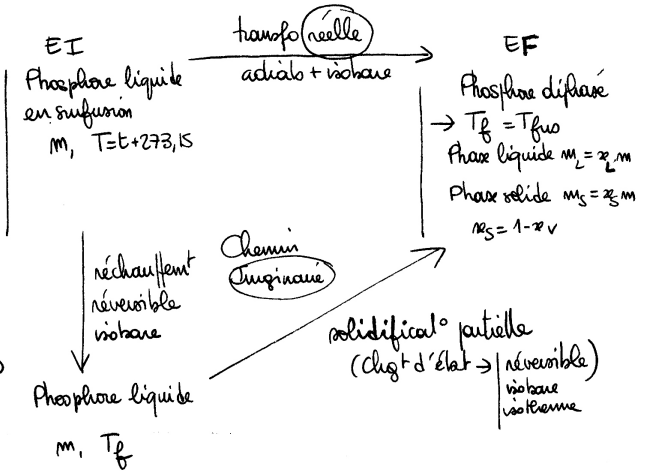


{ phosphore; m }

Transformations ISOBARE et ADIABATIQUE

→ $\Delta H = Q_p = 0.$

- On cherche m_L et m_S .
- le chemin imaginaire nous permet de calculer facilement ΔH



$\Delta H = \Delta H_{\text{rev}} = \Delta_{T \rightarrow T_f} H + \Delta_{\text{sol.}} H = 0$

d'où

d'où $\Delta H = 0 = m c_{(l)} (T_f - T) + m_S L_{\text{solidif}}(T_f)$ avec $L_{\text{solidif}}(T_f) = -L_{\text{fus}}(T_f)$

soit $m_S = \frac{m c_{(l)} (T_f - T)}{L_{\text{fus}}(T_f)} = \frac{10,0795 \cdot (317 - 273 - 34)}{20,9 \cdot 10^3} \approx 3,8 \text{ g}$

soit $m_L = m - m_S = 6,2 \text{ g}$