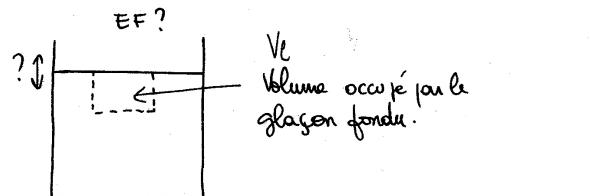


Statique de fluide :

$$\text{glacon à l'équil} : \vec{\sigma} = \vec{P} + \vec{F}_A$$

$$\vec{\sigma} = m\vec{g} - m_f\vec{g}$$

$$0 = g(p_s V - p_L V_L)$$



V_L
Volume occupé par le
glaçon fondu.

$$p_s V = p_L V_L$$

où p_s = masse volumique du glacon (eau solide)
 p_L = _____ de l'eau liquide
 V = volume du glacon
 V_L = volume d'eau déplacée (volume hachuré)

lorsque le glacon fond ⑤ → ⑥

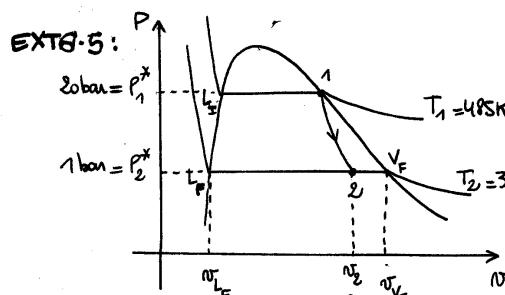
$$V \rightarrow V_F$$

$$p_s \rightarrow p_L$$

Il y a conservation de la masse

$$\text{soit } p_s V = p_L V_F$$

d'où $V_F = V_L \Rightarrow$ le niveau de l'eau dans le vase ne varie pas ! (ceci parce qu'il s'agit d'un unique corps pur sans 2 phases)



1) le tableau fournit les entropies marquées → utilisons le diagramme (T,S) pour illustrer la transformat° qui est une isentropique (1→2) (adiabatique ↔ isentropique)

$$S_F = S_g = S_{F \text{ liquide}} + S_{F \text{ vapeur}} = S_{L_F} \cdot M_L + S_{V_F} \cdot M_V \rightarrow S_g = \alpha_{L_F} S_L(T_2) + \alpha_{V_F} S_V(T_2)$$

$$\text{Or } S_2 = S_1 = S_V(T_1) \quad \text{d'où} \quad \alpha_V(T_1) = (1 - \alpha_{V_F}) \alpha_L(T_2) + \alpha_{V_F} \alpha_V(T_2)$$

$$\alpha_{V_F} = 1 - \alpha_{V_F}$$

d'où

$$\alpha_{V_F} = \frac{\alpha_V(T_1) - \alpha_L(T_2)}{\alpha_V(T_2) - \alpha_L(T_2)} = \frac{L_F E}{L_F V_F} = 0,833$$

2) Sans utiliser les données du Tableau, il faut adapter la méthode du cours et considérer le cycle $1 \rightarrow 2 \rightarrow L_F \rightarrow L_I \rightarrow 1$.

sur le cycle $\Delta s = 0$

$$= \Delta s_{1 \rightarrow 2} + \Delta s_{2 \rightarrow L_F} + \Delta s_{L_F \rightarrow L_I} + \Delta s_{L_I \rightarrow 1}$$

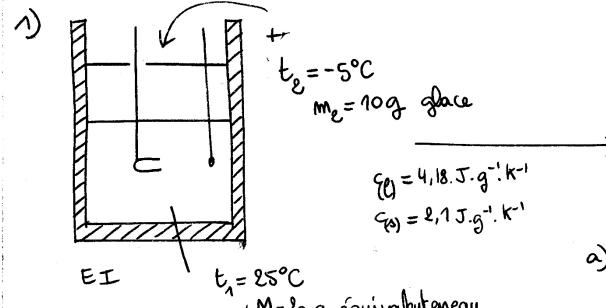
$$= - \frac{\alpha_{V_F} L_{\text{vap}}(T_2)}{T_2} + c \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{\alpha_{V_I} L_{\text{vap}}(T_1)}{T_1} \quad \text{où } \alpha_{V_I} = 1$$

$$\text{d'où : } \alpha_{V_F} = \frac{T_2}{L_{\text{vap}}(T_2)} \left(c \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{L_{\text{vap}}(T_1)}{T_1} \right) \approx 0,826$$

Rappel : le calcul 1) est plus rigoureux car en 2) pour calculer la variation d'entropie le long de la courbe d'ébullition $\Delta_{L_F \rightarrow L_I} s = c \ln \frac{T_1}{T_2}$ on a fait l'approximation d'un fluide incompressible ou le volume marqué de la phase liquide n'est pas tenu constant.

EXT 6 : Distinct° entre Vapeur sèche ou Vapeur Saturante : cf COURS T8.

EXT 7 : Méthode Simple de détermination de l'Enthalpie de Fusion de l'Eau



$$\Delta H_m + \Delta H_{m_1} = (m_1 + M) c_E(t_f - t_1)$$

a) la transformat° est monotone d'où :
 $\Delta H = Q_p = 0 = \Delta H_m + \Delta H_{m_1} + \Delta H_{m_2}$
 adiabatique
 puisqu'on néglige les pertes

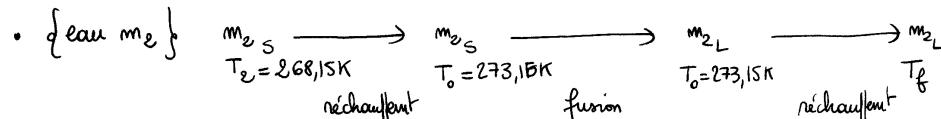
$$\Delta H_{m_2} = \Delta H_{\text{réchauffant du glacon}} + \Delta H_{\text{fusion}} + \Delta H_{\text{réchauffant de l'eau jusqu'à } t_f \text{ à } t_0 = 0^\circ\text{C}}$$

$$= m_2 c_E(t_f - t_2) + m_2 L_{\text{fus}}(t_0) + m_2 c_E(t_f - t_0)$$

d'où

$$L_{\text{fus}}(T=273K) = \frac{m_1 + M}{m_2} c_E(t_1 - t_f) + c_E(t_2 - t_0) + c_E(t_f - t_0) = 327 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

- b) • { eau liquide m_1 + calorimètre se comportant à une masse M d'eau } isolé une évolution isobare
- $$\Delta S_1 = \Delta S_{\text{neut}} = \int \frac{dS_{\text{neut}}}{T} = \int \frac{\delta Q_{\text{heat}}}{T} = \int \frac{dT + \delta P}{T} = \int \frac{(m_1 + M) c_p(T) dT}{T}$$
- $$\boxed{\Delta S_1 = (m_1 + M) c_p \ln \frac{T_f}{T_1} = -14,3 \text{ J.K}^{-1} < 0} \quad \Delta S_1 < 0 : \text{c'est normal car le refroidissement s'accompagne par une augmentation de l'ordre du système (de l'informat° sur le système).}$$



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

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

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

$$\begin{aligned} \Delta S &= \cancel{S} + S \\ &= \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta H &= Q_p = \text{chaleur perdue par le système} \quad (\text{algébriquement nulle pour le système et } 0) \\ &= -P_{\text{perd}} \Delta t \quad \text{en prenant } P_{\text{perd}} > 0. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

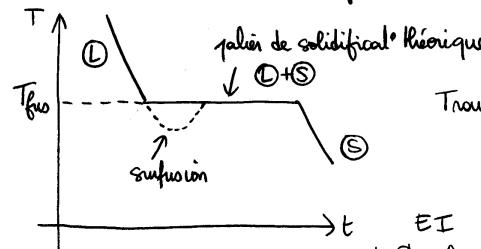
Expérience 2: $m'_2 c_{(s)} (t_0 - t_2) + m'_2 L_{\text{fus}}(T_0) + m'_2 c_p(t_f' - t_0) + (m_1 + M) c_p(t_f' - t_1) = -P_{\text{perd}} \Delta t \quad (2)$

$$(1) - (2) \quad m_2 c_{(s)} (t_0 - t_2) + L_{\text{fus}} (m_2 - m'_2) + c_p [m_2 (t_f - t_0) - m'_2 (t_f' - t_0)] + (m_1 + M) c_p (t_f - t_f') = 0$$

$$\rightarrow L_{\text{fus}} (T_0 = 273,15 \text{ K}) \approx 337 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

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

EXT6-B: Surfusion du Phosphore:



{ phosphore; m }

Transformation ISOBARE et ADIABATIQUE
 $\rightarrow \Delta H = Q_p = 0$.

- On cherche
 m_L et m_S .

- le chemin imaginaire moins permet de calculer facilement ΔH

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

d'où

d'où $\Delta H = 0 = m c_p(T_f - T) + m_s L_{\text{solidif}}(T_f) \quad \text{avec } L_{\text{solidif}}(T_f) = -L_{\text{fus}}(T_f)$

$$\text{soit } m_s = \frac{m c_p(T_f - T)}{L_{\text{fus}}(T_f)} = \frac{10 \cdot 0,795 \cdot (317 - 273 - 34)}{20,3 \cdot 10^3} \approx 3,8 \text{ g}$$

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

$$\begin{array}{ccc} \text{EI} & \xrightarrow[\text{adiab + isobare}]{\text{transfo réelle}} & \text{EF} \\ \text{Phosphore liquide en surfusion} & & \text{Phosphore diffusé} \\ m, T=t+273,15 & & \rightarrow T_f = T_{\text{fus}} \\ & & \text{Phase liquide } m_L = z_L m \\ & & \text{Phase solide } m_S = z_S m \\ & & m_S = 1 - z_L \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{réchauffant} & & \text{solidific° partiel} \\ \text{réversible} & & (\text{chgt d'état} \Rightarrow \text{réversible}) \\ \text{isobare} & & \text{isotherme} \\ \text{Chemin imaginaire} & & \text{Phosphore liquide} \\ m, T_f & & \end{array}$$

2) Pour calculer la variation d'entropie correspondante, on utilise le \ln chemin emprunté:

$$\Delta S = \Delta_{T \rightarrow T_f} S + \Delta_{solidif.} S = m c_p(T) \ln \frac{T_f}{T} + \frac{m_s L_{sol.}(T_f)}{T_f}$$

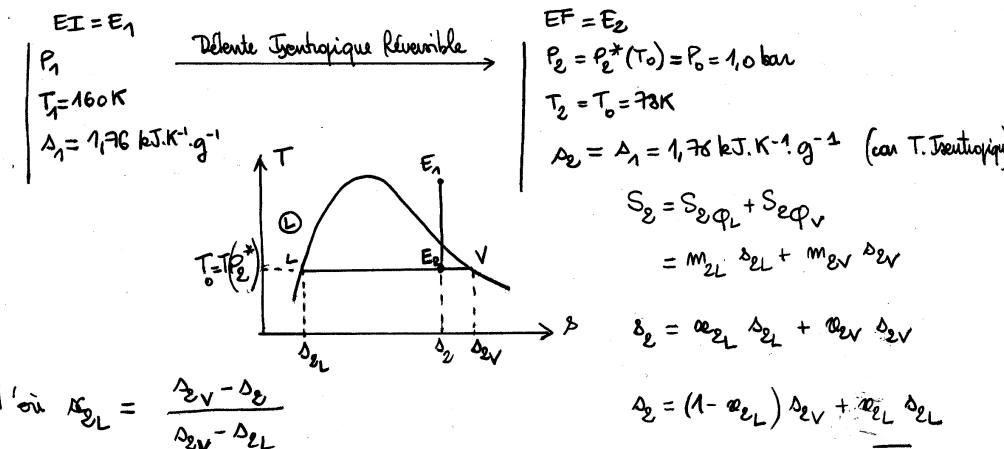
soit $\Delta S = m c_p(T) \ln \frac{T_f}{T} - \frac{m_s L_{fus.}(T_f)}{T_f} = 0,256 - 0,851 \approx +0,0041 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$\uparrow \quad \uparrow \quad =$
 $>0 \quad <0$
car il y a
réchauffant
donc \uparrow du débordé
à la phase solide

$\uparrow \quad \uparrow$
 <0
car parage
de la phase liquide

Le système (m phosphore) est thermiquement isolé et on vérifie bien le 2^e principe $\Delta S = \cancel{c}S + \cancel{\lambda}S = 4 \text{ mJ.K}^{-1} > 0$.

EXERCICE 9: Liquéfaction du Diazote par une détente isentropique



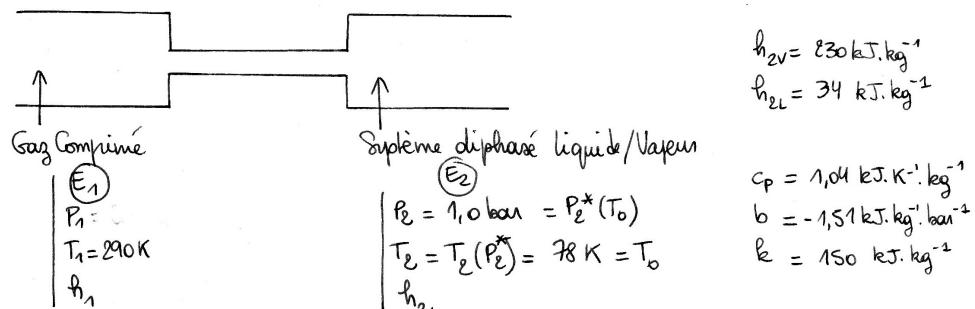
On retrouva ce résultat en appliquant le "thm de Monin": $\alpha_{2L} = \frac{E_2 V}{L V}$.

d'où $\alpha_{2L} = \frac{\delta_{2V} - \delta_2}{\delta_{2V} - \delta_{2L}} = \frac{2,96 - 1,76}{2,96 - 0,44} \approx 0,48$

La détente isentropique de la machine de Claude permet d'obtenir $m_L = 1480 \text{ g}$ de diazote liquide à 78 K.

EXERCICE 10: Liquéfaction du Diazote par détente de Joule-Kelvin:

On fait passer le diazote gazeux à travers une canalisation contenant un "obstacle" (pour faire un goulet) qui provoque une détente des gaz, avec baisse de la température → changement d'état (liquefaction)



Hyp: on adopte le modèle: $h_2 = c_p T + b P + k$ on peut donc calculer, pour la phase vapeur dans l'état 1: $h_1 = c_p T_1 + b P_1 + k$ (si on connaît P_1 !)

Or la détente de Joule-Kelvin est une détente isenthalpique: donc $h_2 = h_1$.

Or $h_2 = \text{enthalpie d'1 kg de corps pur diphasé} = \frac{H_2}{m} = \alpha_{2V} h_{2V} + \alpha_{2L} h_{2L}$
avec $h_{2L} < h_2 < h_{2V}$ pour avoir 2 phases (D)V

soit $h_{2L} < c_p T_1 + b P_1 + k < h_{2V}$ soit $\frac{h_{2L} - c_p T_1 - k}{b} > P_1 > \frac{h_{2V} - c_p T_1 - k}{b}$

$P_{1m} < P_1 < P_{1M}$ avec $P_{1min} : P_{1m} = 147 \text{ bars}$
 $P_{1M} = 277 \text{ bars}$

Si $P_1 < P_{1m}$ on n'arrivera pas, avec une détente de Joule-Kelvin, à obtenir un mélange diphasé.

L'énoncé donne $P_1 = 200 \text{ bars}$ (on vérifie $P_1 > P_{1m}$).

le Titre en vapeur est $\alpha_{2V} = \frac{h_2 - h_{2L}}{h_{2V} - h_{2L}} = \frac{c_p T_1 + b P_1 + k - h_{2L}}{h_{2V} - h_{2L}} \approx 0,59$

$\alpha_{2V} = 0,59 \rightarrow 59\% \text{ de gaz a été liquéfié.}$

2) On souhaite la détente de Joule-Kelvin suivante:

La DJK est toujours isenthalpique

donc $h_1 = h_2 \leq h_{2L}$

$c_p T_1 + b P_1 + k \leq h_{2L}$

d'où $T_1 \leq T_{1m}$ $T_{1m} = \frac{h_{2L} - b P_1 - k}{c_p} = 179 \text{ K}$

E_1 E_2
 $P_2^* = P_0 = 1,0 \text{ bar}$
 T_1 TOTALE
 h_1
 $h_2 \leq h_{2L}$ car

100% de diazote liquide à la sortie du détendeur