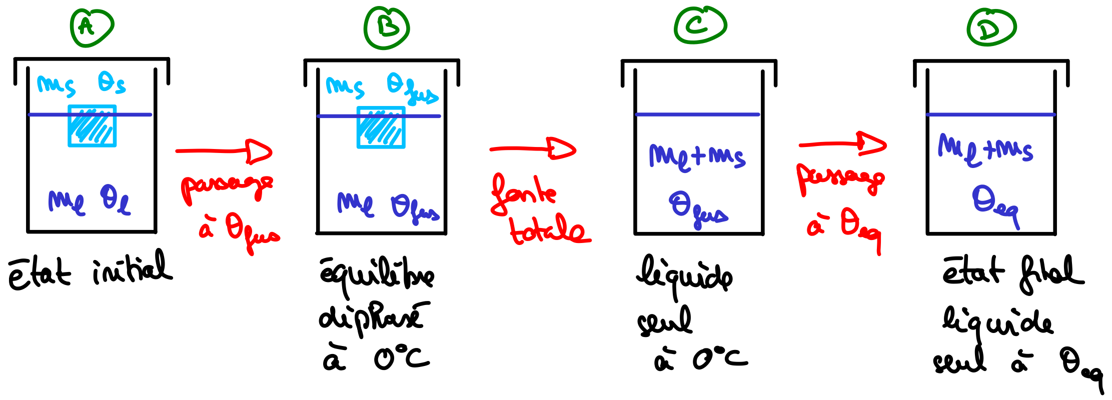
Etat final d'un mélange eau-glace

1] 1ère hypothèse : fonte totale

Imaginons le chemin fictif :



Pour estimer ΔH, on peut employer un chemin fictif car la variation d'une fonction d'état (H, U, S, ...) ne dépend pas du chemin suivi.

→ Il reste à déterminer θ_{eq}.

D'après le 1er principe appliqué au contenu du calorimètre :

$$\Delta H = W_{autres} + Q$$

$$\Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CD} = 0 + 0$$

Or

$$\left\{\begin{array}{l}
\Delta H_{AB} = \underbrace{m_s c_s (T_{fus} - T_s)}_{\text{réchauffement du glaçon à } \theta_{fus}} + \underbrace{m_\ell c_\ell (T_{fus} - T_\ell)}_{\text{refroidissement de l'eau liquide à } \theta_{fus}} \\[2ex]
\Delta H_{BC} = m_s \Delta h_{fus} \quad \leftarrow \text{Fonte totale du glaçon} \\[2ex]
\Delta H_{CD} = (m_s + m_\ell) c_\ell (T_{eq} - T_{fus}) \quad \leftarrow \text{l'eau totalement liquide se réchauffe jusqu'à } \theta_{eq}
\end{array}\right.$$

Après simplification, on obtient :

$\rightarrow m_s c_s (T_{fus} - T_s) + m_s \Delta h_{fus} + m_s c_\ell (T_{eq} - T_{fus}) + m_\ell c_\ell (T_{eq} - T_\ell) = 0$

D'où : $(m_s + m_\ell)\, c_\ell\, T_{eq} = - m_s \Delta h_{fus} + m_s c_s (T_s - T_{fus}) + m_s c_\ell T_{fus} + m_\ell c_\ell T_\ell$

$$\boxed{T_{eq} = \frac{m_s T_{fus} + m_\ell T_\ell - m_s \frac{\Delta h_{fus}}{c_\ell} + m_s \frac{c_s}{c_\ell}(T_s - T_{fus})}{m_s + m_\ell}}$$

⚠ Températures à exprimer en K

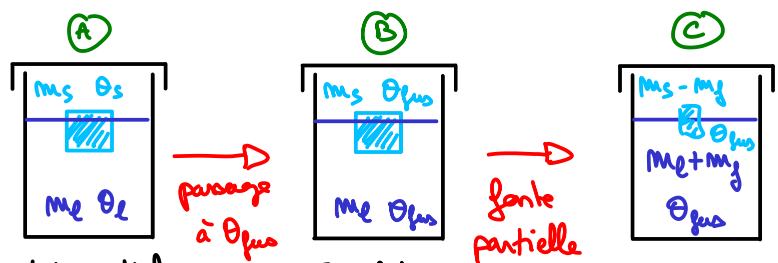
AN : $T_{eq} = 263\ \mathrm{K} \Rightarrow \theta_{eq} = -10°\mathrm{C}$!!!

Il est impossible que l'eau soit à l'état liquide à −10°C sous pression atmosphérique (d'après le diagramme (P,T) de l'eau)

⇒ L'hypothèse de départ est fausse !

2ème hypothèse : fonte partielle d'une masse m_f

Voici le chemin fictif que l'on peut envisager :



état initial — équilibre déplacé à 0°C — équilibre déplacé à 0°C

→ Que vaut la masse m_f qui a fondu ?

Désormais $\Delta H_{BC} = m_f \Delta h_{fus}$

Le 1er principe donne alors :

$$m_s c_s (T_{fus} - T_s) + m_e c_e (T_{fus} - T_e) + m_g \Delta h_{fus} = 0$$

$$\boxed{m_g = \frac{m_e c_e (T_e - T_{fus}) + m_s c_s (T_s - T_{fus})}{\Delta h_{fus}}}$$

AN : $m_g = 0{,}23$ kg

⇒ L'état final correspond donc à un état liquide-glace à 0°C avec 1,23 kg de liquide et 0,17 kg de glace

(Rmq : si on avait trouvé $m_g < 0$
alors $\Delta H_{BC} = m_g \Delta h_{fus}$

$$= m_g \cdot (-\Delta h_{sol})$$

$$= \underbrace{-m_g}_{>0} \Delta h_{sol}$$

Cela signifie qu'une masse $m_{sol} = -m_g$ d'eau liquide a été solidifiée)

3ème hypothèse : solidification totale

Désormais :

$$\Delta H_{AB} = \underbrace{m_s c_s (T_{fus} - T_s)}_{\text{réchauffement du glaçon à } \theta_{fus}} + \underbrace{m_e c_e (T_{fus} - T_e)}_{\text{refroidissement de l'eau liquide à } \theta_{fus}}$$

$$\Delta H_{BC} = m_e \Delta h_{sol} = -m_e \Delta h_{fus}$$

$$\Delta H_{CD} = (m_s + m_e) c_s (T_{eq} - T_{fus})$$

← l'eau totalement solide se refroidit jusqu'à θ_{eq}

Avec le 1er principe, on obtient alors :

$$m_\ell c_\ell (T_{fus} - T_\ell) - m_\ell \Delta h_{fus} + m_\ell c_s (T_{eq} - T_{fus}) + m_s c_s (T_{eq} - T_s) = 0$$

D'où :
$$(m_s + m_\ell)\, c_s T_{eq} = - m_s \Delta h_{fus} + m_\ell c_\ell (T_\ell - T_{fus}) + m_\ell c_s T_{fus} + m_s c_s T_s$$

$$\boxed{T_{eq} = \frac{m_\ell T_{fus} + m_s T_s + m_\ell \frac{\Delta h_{fus}}{c_s} + m_\ell \frac{c_\ell}{c_s} (T_\ell - T_{fus})}{m_s + m_\ell}}$$

⚠ Températures à exprimer en K

AN : $T_{eq} = 412\ K \Rightarrow \theta_{eq} = 139°C$!!!

Or l'eau à l'état solide sous pression atmosphérique n'existe que pour $\theta < 0\ °C$!!

L'hypothèse de départ est fausse

Finalement, c'est bien la 2ème hypothèse qu'il fallait retenir.

2] D'après le chemin fictif : $\Delta S = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC}$

$$\boxed{\Delta S = \underbrace{m_s c_s \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_s}\right)}_{\text{réchauffement du glaçon à } \theta_{fus}} + \underbrace{m_\ell c_\ell \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_\ell}\right)}_{\text{refroidissement de l'eau liquide à } \theta_{fus}} + \underbrace{\frac{m_g \Delta h_{fus}}{T_{fus}}}_{\text{Fonte partielle du glaçon}}}$$

AN : $\Delta S = 17\ J.K^{-1} > 0$

Or, d'après le second principe : $\Delta S = S_e + S_c$
où $S_e = 0$ (pas de transfert thermique)

Donc $S_c = \Delta S \Rightarrow \boxed{S_c = 17\ J.K^{-1} > 0}$ ce qui est cohérent avec l'irréversibilité de la transformation (contact thermique entre 2 corps de températures différentes)