

## Le corps pur sous plusieurs phases

### ✿ Exercice 1

Il s'agit juste ici d'appliquer une définition, celle de la pression partielle de l'eau vapeur. Il s'agit de la pression qu'aurait l'eau vapeur dans les mêmes conditions de volume et de température si elle était seule.

La pression partielle de l'eau dans la pièce est de  $P_{\text{eau}} = 0,80 P_s = 1,86 \text{ kPa}$ .

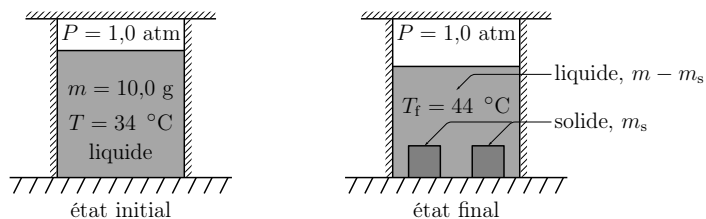
En considérant raisonnablement que la vapeur d'eau se comporte comme un GP, nous avons  $P_{\text{eau}} V = n R T$  ce qui donne une quantité de vapeur d'eau de  $n = \frac{P_{\text{eau}} V}{R T}$ .

Ensuite, comme  $m = n M$  avec  $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ , nous obtenons :  $m = 8,26403 \times 10^2 \text{ g}$ .

☛ Remarque : la pression partielle n'est pas tellement utilisée en physique puisqu'elle sous-entend l'étude d'un corps non pur, ce qui est un peu hors-programme.

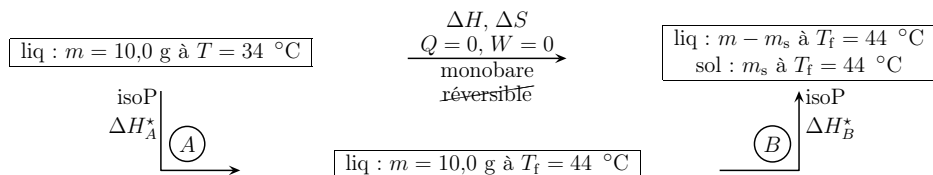
### ✿ Exercice 2

1. Commençons par représenter ce qu'il se passe. N'oublions pas que du liquide surfondu c'est du liquide qui devrait être solide, c'est-à-dire du liquide à une température inférieure à la température de fusion pour la pression d'étude. Pour mieux voir la situation, n'hésitons pas à parler en degrés celsius mais à faire les calculs en kelvins.



Analyse physique. Il s'agit ici de déterminer un état d'équilibre final, ie. qui fait suite à une certaine transformation. Nous n'avons pas, ici, à faire d'hypothèse sur la nature du phosphore à la fin car il est bien précisé qu'il s'agit d'un état de coexistence liquide - solide. Comme il s'agit uniquement de phase condensée, nous allons négliger la dilatation, donc le travail sera nul. Et comme l'ensemble de l'évolution se déroule dans un calorimètre, le transfert thermique sera nul aussi (le calorimètre est considéré comme idéal) et nous allons faire un bilan enthalpique. Les grandeurs qui vont intervenir ici sont les grandeurs d'extensivités  $m$ , caractéristiques des aspects thermiques  $c_{P,\text{liq}}$ ,  $c_{P,\text{sol}}$  et  $\ell_f$ , ainsi que  $T_i$  en tant que condition initiale. Ici  $P$  ne va pas intervenir directement car la pression est constante tout au long de la transformation. Ceci dit,  $P$  intervient de manière implicite car  $T_f$  est fonction de  $P$ .

Analyse technique. Nous allons inventer un chemin fictif sur lequel nous pourrions calculer le  $\Delta H$ . Nous passerons par une étape où il y a uniquement un changement de phase.



Comme il est dit que le nouvel état d'équilibre est un équilibre diphasé, c'est que le phosphore est à la température  $T_f$ .

Pour déterminer  $m_s$ , comme  $H$  est une fonction d'état, considérons le chemin fictif suivant : (A) élévation de la température de l'ensemble du phosphore liquide de  $T$  à  $T_f$  puis (B) solidification de la masse  $m_s$  de phosphore.

Comme toutes ces transformations ont lieu dans un récipient calorifugé, ie. à pression constante, la variation d'enthalpie totale est nulle, ce qui donne  $\Delta H = \Delta H_A^* + \Delta H_B^* = 0$ .

Le réchauffement du phosphore liquide correspond à une variation d'enthalpie de :

$$\Delta H_A^* = m c_{P,\text{liq}}(T_f - T)$$

La variation d'enthalpie due à la solidification d'une partie du phosphore vaut :

$$\Delta H_B^* = m_s \ell_s = -m_s \ell_f$$

Finalement nous obtenons  $m_s = \frac{m c_{P,\text{liq}}(T_f - T)}{\ell_f} = 3,80383 \text{ g}$ .

☛ Remarque : nous pouvons aisément vérifier que  $m_s < m$ .

2. En décomposant la transformation suivant les deux mêmes étapes que précédemment, nous obtenons (toujours parce que l'entropie est une fonction d'état) :  $\Delta S = \Delta S_A^* + \Delta S_B^*$  soit

$$\Delta S = m c_{P,\text{liq}} \ln \frac{T_f}{T} - \frac{m_s \ell_f}{T_f} = 4,0409 \times 10^{-3} \text{ J.K}^{-1}$$

Comme le système étudié est calorifugé, nous avons  $S_{\text{éch}} = 0$  et donc  $S_c = \Delta S > 0$ , la transformation est irréversible.

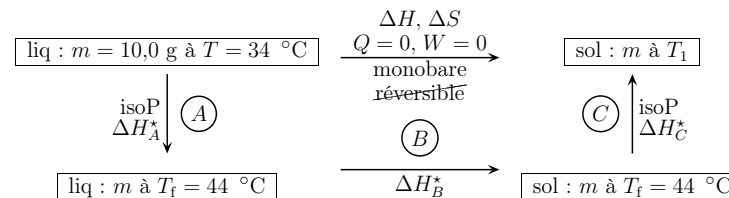
☛ Remarque : le calcul de la variation d'entropie pour une phase condensée se fait à partir de l'identité thermodynamique et celle pour un changement de phase, à partir de la définition. Notez, au passage, la perte de chiffres significatifs pour la valeur de  $\Delta S$ .

3. Ici l'état final n'est pas connu, c'est à nous de le trouver. Commençons par le plus simple, celui pour lequel nous avons déjà des résultats, à savoir la coexistence des deux phases liquide et solide.

Refaisons la même hypothèse qu'à la question 1 (coexistence phosphore liquide / phosphore solide). La formule obtenue précédemment est encore juste et donc nous obtenons une masse de phosphore solide de  $m'_s = \frac{m c_{P,\text{liq}}(T_f - T')}{\ell_f} = 10,0801 \text{ g}$ , ce qui n'est pas possible étant donné qu'il n'y a que 10,0 g de phosphore.

Nous pouvons donc en conclure qu'à l'équilibre, tout le phosphore s'est donc solidifié et est à une température finale  $T_1 < T_f$  (cf. domaine de stabilité de la phase solide dans le diagramme  $P,T^*$ ).

Considérons les étapes fictives (ne jamais oublier que  $H$  est une fonction d'état) : (A) réchauffement du phosphore liquide jusqu'à  $T_f$  puis (B) solidification de l'ensemble du phosphore à  $T_f$  puis (C) refroidissement de l'ensemble du phosphore jusqu'à  $T_1$ .



L'enthalpie étant une fonction d'état, nous pouvons écrire sa variation sous la forme :

$$\Delta H = \Delta H_A^* + \Delta H_B^* + \Delta H_C^* = m c_{P,liq}(T_f - T_i) - m \ell_v + m c_{P,sol}(T_1 - T_f) = 0$$

Nous trouvons alors  $T_1 = 316,801 \text{ K}$ .

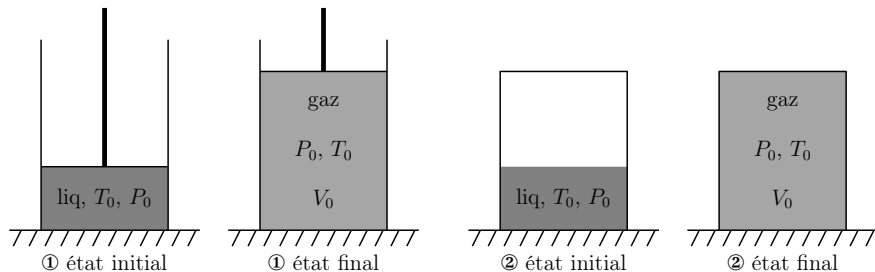
À la précision des mesures près, nous ne pouvons pas dire si le phosphore s'est refroidi ou non.

❖ **Exercice 3**

1. *Analyse physique.* Pour la première expérience, la transformation est lente : il y a toujours équilibre thermique et mécanique, il s'agit d'une transformation isotherme, isobare, quasistatique et réversible.

Pour la deuxième transformation, en revanche, elle n'est pas quasistatique, elle est seulement mono-therme. Elle est a priori irréversible. À la fin de cette transformation, toute l'eau est sous forme vapeur. En effet, deux des trois paramètres  $P$ ,  $V$  et  $T$  sont contraints par l'expérimentateur (ici  $V_0$  et  $T_0$ ), il n'y a donc qu'un seul état possible. Et par comparaison avec la première expérience, nous pouvons voir qu'il s'agit de l'état  $(P_0, V_0, T_0)$  où toute l'eau est sous forme vapeur.

Les paramètres pertinents sont  $m$  (pour l'extensivité),  $P_0$ ,  $T_0$  et  $V_0$  en tant que conditions expérimentales et  $\ell_v$  pour le comportement thermique.



*Analyse technique.* En ce qui concerne les variations de fonctions d'état, les résultats seront les mêmes pour les deux transformations car les états initial et final sont les mêmes.

$$\text{liq : } m = 1,0 \text{ g à } T_0, P_0 \xrightarrow{\Delta H, \Delta S, \Delta U} \text{gaz : } m = 1,0 \text{ g à } T_0, P_0$$

→ *Variation d'enthalpie.* Lors d'un changement d'état à  $T$  et  $P$  constants, nous savons que  $\Delta H = L_v$ . Cela donne ici  $\Delta H = m \ell_v = 2,25 \text{ kJ}$ .

→ *Variation d'entropie.* Comme  $dH = T dS + V dP$  et qu'ici nous avons  $dP = 0$  et  $T = T_0 = C^{te}$ , nous en déduisons  $\Delta H = T_0 \Delta S$  puis  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0} = 6,03217 \text{ J.K}^{-1}$ .

→ *Variation d'énergie interne.* L'identité thermodynamique nous donne  $dU = T dS - P dV$  soit, comme  $T = T_0 = C^{te}$  et  $P = P_0 = C^{te}$ , puis  $\Delta U = T_0 \Delta S - P \Delta V$ .

En négligeant le volume de l'eau liquide devant celui de l'eau vapeur nous arrivons à :

$$\Delta U = m \ell_v - P_0 V_0 = 2,083 \text{ kJ}$$

2. Les transformations étant différentes, le travail reçu, le transfert thermique reçu et l'entropie créée seront différents dans chaque cas.

► **Première transformation.**

$$\text{liq : } m = 1,0 \text{ g à } T_0, P_0 \xrightarrow{Q \neq 0, W \neq 0} \text{gaz : } m = 1,0 \text{ g à } T_0, P_0$$

isoT, isoP, rév

→ *Transfert thermique reçu.* Comme la transformation est isobare, elle est en particulier monobare avec équilibre dans les états initial et final, d'où  $\Delta H = Q_P$ , ie.  $Q = 2,25 \text{ kJ}$ .

→ *Travail reçu.* Le premier principe s'écrit  $\Delta U = Q + W$  et ainsi, avec les résultats précédents, nous arrivons à  $W = -P_0 V_0 = -1,67 \times 10^2 \text{ J}$ .

→ *Entropie créée.* Étant donné qu'ici la transformation est telle que le système soit toujours en équilibre thermodynamique interne et externe, elle est réversible. Nous avons donc immédiatement  $S_c = 0$ . Si on repassait le film de cette transformation à l'envers, nous verrions une compression lente d'une vapeur qui se condenserait alors peu à peu en liquide. C'est bien plausible.

► *Remarque :* nous pouvons « vérifier » ce résultat en calculant  $S_{ech} = \int \frac{\delta Q}{T_0}$  car la température de surface est fixée par le thermostat  $T_0$ . Nous avons ainsi  $S_{ech} = \frac{Q}{T_0} = \frac{\Delta H}{T_0} = \Delta S$ , ce qui donne finalement  $S_c = \Delta S - S_{ech} = 0$ .

► **Deuxième transformation.**

$$\text{liq + vide : } m = 1,0 \text{ g à } T_0, V_0 \xrightarrow{W = 0, Q \neq 0} \text{gaz : } m = 1,0 \text{ g à } T_0, P_0, V_0$$

isoV, monoT, quasistat, rév

→ *Travail reçu.* Considérons comme système non l'eau seule, mais l'ensemble de l'enceinte. Comme la transformation est isochore, nous avons tout de suite  $W = 0$ .

→ *Transfert thermique reçu.* Le premier principe donne directement  $Q = \Delta U = 2,083 \text{ kJ}$ .

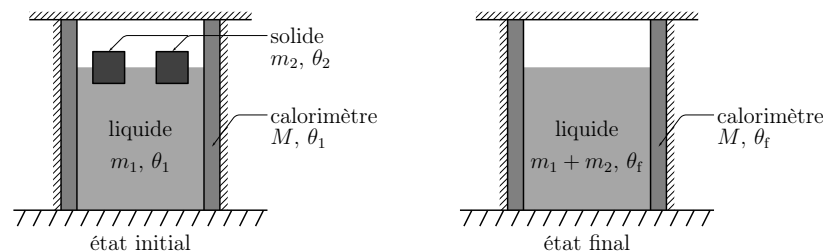
→ *Entropie créée.* Le second principe donne d'abord  $S_c = \Delta S - S_{ech}$  puis, comme les échanges thermiques se font avec un thermostat,  $S_{ech} = \int \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0} = \frac{\Delta U}{T_0}$ .

$$\text{Avec les résultats précédents nous arrivons finalement à } S_c = \frac{P_0 V_0}{T_0} = 0,447721 \text{ J.K}^{-1} > 0.$$

Le résultat strictement positif était prévisible étant donné l'irréversibilité de la transformation. Le film, à l'envers de cette transformation, montrerait de la vapeur d'eau dans une enceinte qui se condenserait spontanément en une goutte d'eau liquide laissant toute l'enceinte vide. Cette évolution n'étant pas physiquement envisageable, le processus utilisé est bien irréversible.

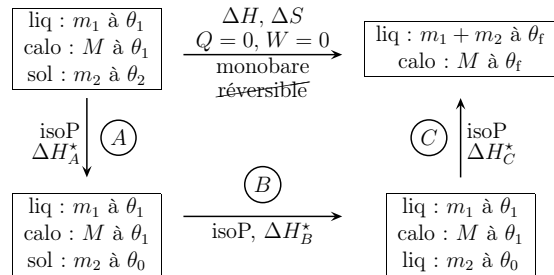
❖ **Exercice 4**

1. (a) *Analyse physique.* Les glaçons vont fondre dans l'eau chaude. Étant donné que l'énoncé parle de la masse en eau du calorimètre, cela signifie qu'il a un effet thermique non nul. Il s'agit d'un calorimètre donc les transformation se font à pression constante. Les grandeurs pertinentes seront ici  $m_1$ ,  $m_2$  et  $M$  pour l'extensivité,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_f$  pour les conditions initiales et finale et  $\ell_f$ ,  $c_l$  et  $c_s$  pour les effets thermiques. La pression n'interviendra pas de manière explicite car elle reste constante tout au long de la transformation.



☛ *Remarque* : en représentant les parois du calorimètre sous forme d'un trait épais, nous nous forçons à voir que de l'énergie puisse y être stockée, *ie.* que le calorimètre n'est pas neutre au niveau thermique.

*Analyse technique.* C'est de la calorimétrie qui se déroule à pression constante, nous allons donc réaliser un bilan enthalpique. Comme le calorimètre n'a pas un effet thermique négligeable, nous allons l'inclure dans le système. De plus comme nous connaissons l'état de la fin, nous n'avons pas à faire d'hypothèses dessus.



Étudions le système { calorimètre + eau liquide + eau solide }. Ce système évolue à pression constante et est, de plus, calorifugé. Sa variation d'enthalpie est donc nulle :  $\Delta H = 0$ .

Le calorimètre se comporte thermiquement comme une quantité d'eau de masse  $M = 20$  g. Pour déterminer la variation d'enthalpie de la glace on considère le chemin fictif qui amène l'eau solide à de la température  $\theta_2$  à la température  $\theta_0 = 0,0$  °C puis la fusion de cette eau à  $T_0$  puis l'élévation de température jusqu'à  $\theta_f$ .

Nous avons ainsi, avec des calculs usuels et en utilisant l'extensivité de l'enthalpie :

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta H_A^* &= m_2 c_s (T_0 - \theta_2) \\ \rightarrow \Delta H_B^* &= m_2 \ell_f \\ \rightarrow \Delta H_C^* &= m_2 c_\ell (\theta_f - \theta_0) + (M + m_1) c_\ell (\theta_f - \theta_1) \end{aligned}$$

Finalement en utilisant le fait que l'enthalpie soit fonction d'état :  $\Delta H = \Delta H_A^* + \Delta H_B^* + \Delta H_C^* = 0$ , nous arrivons à :

$$\ell_f = \frac{m_1 + M}{m_2} c_\ell (\theta_1 - \theta_f) + c_s (\theta_2 - T_0) - c_\ell (\theta_f - \theta_0) = 3,27244 \times 10^2 \text{ J.g}^{-1}$$

1. (b) Commençons par calculer la variation d'entropie totale. Pour cela, utilisons les mêmes étapes que précédemment.

Avec des calculs usuels à refaire lors d'un DM ou d'un DS (par exemple à partir de l'identité thermodynamique), nous trouvons :

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta S_A^* &= m_2 c_s \ln \frac{\theta_0}{\theta_2} \\ \rightarrow \Delta S_B^* &= m_2 \frac{\ell_f}{\theta_0} \\ \rightarrow \Delta S_C^* &= m_2 c_\ell \ln \frac{\theta_f}{\theta_0} + (m_1 + M) c_\ell \ln \frac{\theta_f}{\theta_1} \end{aligned}$$

Tout compte fait, nous trouvons :

$$\Delta S = m_2 c_s \ln \frac{\theta_0}{\theta_2} + m_2 \frac{\ell_f}{\theta_0} + m_2 c_\ell \ln \frac{\theta_f}{\theta_0} + (m_1 + M) c_\ell \ln \frac{\theta_f}{\theta_1} = 1,0816 \text{ J.K}^{-1}$$

→ *conclusion* L'ensemble étant thermiquement isolé, nous avons  $S_{\text{ech}} = 0$  et ainsi le bilan entropique donne  $S_c = \Delta S = 1,0816 \text{ J.K}^{-1}$  ce qui donne  $S_c > 0$  ce qui montre bien que l'évolution est irréversible.

☛ *Remarque* : notez la perte de chiffres significatifs.

2. (a) Nous avons cette fois deux grandeurs physiquement intéressantes qui sont inconnues :  $\ell_f$  et  $\mathcal{P}$ . Pour déterminer ces deux inconnues, il faut deux relations, *ie.* deux expériences.

Cette fois-ci la puissance des pertes est constante. Ainsi la variation d'enthalpie du système { calorimètre + eau liquide + glade } vaut  $\Delta H = Q = \mathcal{P}_{\text{pertes}} \Delta t$ .

En remplaçant  $\Delta H$  par le résultat précédemment trouvé, nous obtenons :

$$\mathcal{P}_{\text{pertes}} \Delta t = m_2 c_s (\theta_0 - \theta_2) + m_2 \ell_f + m_2 c_\ell (\theta_f - \theta_0) + (m_1 + M) c_\ell (\theta_f - \theta_1)$$

2. (b) En résolvant le système obtenu avec les deux expériences décrites, nous obtenons :

$$\ell_f = 3,3654 \times 10^2 \text{ J.g}^{-1}$$

À la précision des mesures faites, ce résultat ne change pas d'avec le précédent, nous pouvons donc considérer le calorimètre comme parfait (*ie.* interdisant les transferts thermiques) mais non idéal (car ayant un effet thermique non nul).

### ☛ Exercice 5

1. (a) *Analyse physique.* Dans cette question, la goutte d'eau est refroidie sans changer d'état. Vu que ce refroidissement se passe dans l'air ambiant, nous pouvons dire qu'il se fait à pression à peu près constante. Les grandeurs pertinentes seront ici  $R$ , pour la description géométrique de la goutte (volume et surface),  $\rho$  pour établir le lien avec la masse,  $c$  pour les effets thermiques,  $T_0$  et  $T_a$  pour les conditions extérieures et  $h$  pour les transferts thermiques.

*Analyse technique.* Nous allons étudier le système goutte et voir ce qui se passe pendant chaque durée élémentaire  $dt$ .

$$\text{liq} : m \text{ à } T \xrightarrow[\text{réversible}]{Q \neq 0, W = 0, \text{isobare}} \text{liq} : m \text{ à } T + dT$$

Étudions le système { goutte } entre  $t$  et  $t + dt$ .

L'évolution se faisant à pression constante, nous avons  $dH = \delta Q_P$ .

Avec  $dH = m c dT$  (l'eau liquide est une phase condensée) et  $\delta Q = h [T_a - T(t)] s dt$  nous obtenons :

$$m c \frac{dT(t)}{dt} + h T(t) = h T_a$$

Géométriquement nous savons que  $s = 4\pi R^2$  et  $m = \rho \frac{4}{3}\pi R^3$ , ce qui permet d'aboutir à :

$$\frac{dT(t)}{dt} + \frac{1}{\tau} T(t) = \frac{T_a}{\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{\rho R c}{3h}$$

1. (b) Compte-tenu des conditions initiales, la solution de l'équation différentielle est  $T(t) = T_a + (T_1 - T_a) e^{-t/\tau}$ .

La durée  $t_1$  recherchée est telle que  $T(t_1) = T_0$ , ce qui donne :

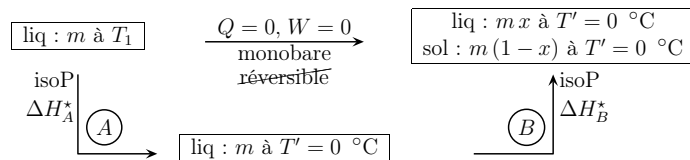
$$T_0 = T_a + (T_1 - T_a) e^{-t_1/\tau} \quad \rightsquigarrow \quad t_1 = \tau \ln \frac{T_1 - T_a}{T_0 - T_a} = 3,92830 \text{ s}$$

☛ *Remarque* : la gouttelette d'eau est surfondue, *ie.* elle est liquide alors qu'à cette température elle devrait être solide.

2. (a) *Analyse physique.* L'état final n'est pas donné mais l'énoncé laisse suggérer qu'il s'agit d'une coexistence entre liquide et solide. Faisons cette hypothèse pour trouver exactement la fraction massique dont il s'agit.

*Analyse technique.* Comme il y a coexistence de deux phases, nous connaissons la température de l'état final : il s'agit ici de 0 °C.

Pour déterminer la fraction d'eau encore liquide suite à la solidification on imagine la suite de transformations (fictives!) suivantes : d'abord une élévation de température de la masse  $m$  d'eau liquide de  $T_0$  à  $T' = 0$  °C et ensuite la solidification de la masse  $m(1 - x)$  d'eau à la température constante.



Pour l'ensemble de la transformation, la variation d'enthalpie vaut  $\Delta H = Q_P = 0$  car elle est supposée suffisamment rapide pour que l'on puisse négliger les transferts thermiques.

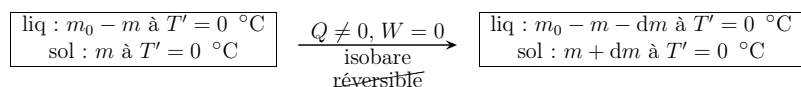
En utilisant la succession des deux transformations fictives précédentes, nous pouvons aussi écrire (parce que  $H$  est fonction d'état) :

$$\Delta H = \Delta H_A^* + \Delta H_B^* = m c (T' - T_0) + m(1 - x) \ell_{\text{sol}}$$

Et comme  $\ell_{\text{sol}} = -\ell_f$  nous arrive, en isolant  $x$ , à  $x = 1 - \frac{c(T' - T_0)}{\ell_f} = 0,937612$ .

☛ *Remarque* : comme les changements de phase requiert beaucoup d'énergie, bien plus que pour faire varier une température de quelques degrés, nous pouvons constater que très peu d'eau se solidifie suite à un phénomène de surfusion.

2. (b) Raisonnons une fois de plus entre  $t$  et  $t + dt$ .



Ici aussi la transformation entre  $t$  et  $t + dt$  est monobare et donc on a  $dH = \delta Q_P$ .

Or ici la transformation étant une solidification nous avons  $dH = -\ell_f dm$  où  $dm > 0$  est la masse élémentaire solidifiée entre  $t$  et  $t + dt$ .

Nous arrivons ainsi à l'équation différentielle :

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{4\pi R^2 h (T' - T_a)}{\ell_f} \rightsquigarrow m(t) = \frac{4\pi R^2 h (T' - T_a)}{\ell_f} (t - t_1) + (1 - x) m_0$$

Nous avons noté  $m_0$  est la masse totale de la boule.

La solidification sera totale en  $t = t_2$  tel que  $m(t_2) = 0$ , ce qui donne

$$t_2 = t_1 + \frac{x R \ell_f \rho}{3 h (T' - T_a)} = 25,4052 \text{ s}$$

☛ **Exercice 6**

1. Remarquons tout d'abord que compte tenu du volume occupé par l'air  $\mathcal{V} = sh = 10$  L, nous pouvons négliger la contribution au volume du cylindre de la partie contenant initialement une mole d'eau liquide (18 mL).

L'air est considéré comme un gaz parfait, il obéit donc à l'équation d'état  $P_0 V_0 = n R T'$  où  $T' = 373$  K.

Nous avons donc  $n = \frac{P_0 s h}{R T'} = 0,322464 \text{ mol}$ .

2. En chauffant, la température de l'air et de l'eau augmente. Tant que l'eau ne se vaporise pas, l'air subit une transformation isochore : sa pression augmente.

Lorsque la température est telle que la pression de vapeur saturante devient supérieure à la pression de l'air, de l'eau se vaporise pour atteindre la pression de vapeur saturante, comprimant ainsi l'air qui est donc, lui aussi à la pression de vapeur saturante de l'eau.

Lorsque toute l'eau s'est vaporisée, le cylindre ne contient plus que du gaz parfait dont les volumes sont proportionnels à la quantité de matière présente, comme celle-ci reste constante, le piston ne bouge plus : l'équilibre final est atteint même si température et pression continuent d'augmenter dans chacun des compartiments.

*Analyse physique.* Nous savons que tous les corps présents sont sous forme de vapeur et de gaz. L'équilibre va donc dépendre des quantités de matières présentes dans les deux récipients. Ainsi les phénomènes vont dépendre de  $n_0, s, h$  et aussi  $T$  même si nous savons que la hauteur d'équilibre  $h_{\text{eq}}$ , elle, ne devrait pas dépendre de  $T$ .

*Analyse technique.* Il s'agit ici de déterminer un état d'équilibre. Cherchons d'abord à exprimer tout ce que nous savons de cet équilibre avant de songer à appliquer des premiers principes.

Supposons maintenant le dernier état d'équilibre atteint : l'eau liquide s'est entièrement vaporisée.

Caractérisons la hauteur du piston par la variable  $x$ . Le volume disponible pour la vapeur d'eau est donc  $h_{\text{eq}} = x s$  et celui pour l'air est  $s(h - x)$ .

Comme dans chacun des compartiment le gaz obéit à l'équation d'état «  $PV = nRT$  », que  $P_{\text{air}} = P_{\text{eau}}$  (équilibre du piston sans masse) et  $T_{\text{air}} = T_{\text{eau}}$  (équilibre thermique), nous avons :

$$\frac{V_{\text{air}}}{n_{\text{air}}} = \frac{V_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}}} \rightsquigarrow \frac{s(h-x)}{n} = \frac{sx}{n_0} = \frac{sh}{n+n_0} \rightsquigarrow x = h \frac{n_0}{n_0+n} = 0,378082 \text{ m}$$

3. Lorsque l'équilibre final est atteint, la pression dans le compartiment de l'air vaut  $P_1 = \frac{n R T_1}{V_1}$

avec  $V_1 = s(h - x) = s h \frac{n}{n + n_0}$ .

Nous avons alors  $P_1 = \frac{n R}{s h} \times \frac{n + n_0}{n} T_1$ .

Et comme lors de l'équilibre initial nous avons  $P_0 V_0 = n R T'$  avec  $V_0 = s h$ , nous en déduisons :  $P_1 = P_0 \frac{n_0 + n}{n} \times \frac{T_1}{T'}$ .

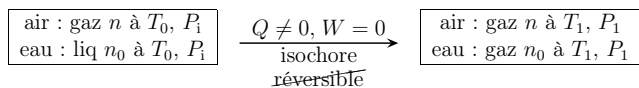
Dans le compartiment de l'eau, la pression est la même (équilibre du piston sans masse) et correspond à la pression de vapeur saturante (vapeur juste saturante), donc :  $P_1 = P_0 \left( \frac{T_1 - 273}{100} \right)^4$ .

Nous obtenons donc bien le résultat demandé en égalant les deux expressions de  $P_1$  et en simplifiant par  $P_0$ .

Pour trouver le résultat graphiquement, nous pouvons tracer les deux courbes  $y(T)$  suivantes :  $y_1(T) = \frac{n + n_0}{n} \frac{T}{T_0}$  et  $y_2(T) = \left( \frac{T_1 - 273}{100} \right)^4$  leur point d'intersection a pour abscisse  $T_1$ .

Numériquement, nous trouvons :  $T_1 = 158,165 \text{ K}$  ou  $T_1 = 419,553 \text{ K}$ . La première solution est bien évidemment à exclure.

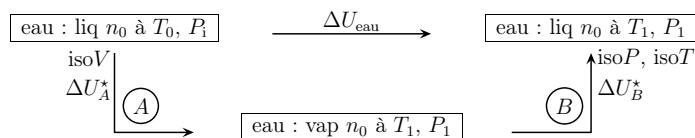
4. Ici, il faut déterminer une grandeur qui n'est pas fonction d'état, il faut donc faire attention aux conditions expérimentales.



La transformation du système { eau + air } est isochore. Nous avons donc  $\Delta U = Q$  et comme l'énergie interne est une fonction extensive :  $\Delta U = \Delta U_{\text{air}} + \Delta U_{\text{eau}}$ .

Comme l'air est considérée comme un GP, nous avons  $\Delta U_{\text{air}} = nC_{V,m}(T_1 - T_0) = 801,873 \text{ J}$ .

Pour déterminer  $\Delta U_{\text{eau}}$ , on utilise un chemin fictif (ce que l'on peut faire car  $U$  est une fonction d'état) : élévation de la température et de la pression de l'eau liquide jusqu'à  $(T_1, P_1)$  puis vaporisation de l'eau à  $(T_1, P_1)$ .



Nous avons alors pour la première transformation fictive :

$$\Delta U_A^* = n_0 C_{e,m} (T_1 - T_0)$$

Pour la deuxième transformation fictive, cela donne :

$$\Delta U_B^* = \Delta H_{B,\text{vap}}^* - \Delta(PV) = \Delta H_{B,\text{vap}}^* - \left( (PV)_{\text{vap}} - (PV)_{\text{liq}} \right)$$

Comme dans la phase condensée le produit  $PV$  est négligeable, nous avons  $\Delta(PV) = (PV)_{\text{vap}} = n_0 RT_1$ .

Et ainsi :  $\Delta U_{\text{eau}} = n_0 C_{e,m} (T_1 - T_0) + n_0 L_{v,m}(T_1) - n_0 RT_1 = 43,4757 \text{ kJ}$ .

Finalement :  $Q = \Delta U = 44,2776 \text{ kJ}$ .