

Thermodynamique

TD 2 bis Bilans d'énergie-Suite  
Phases condensées-Changements d'état d'un corps pur

Exercice 1

Deux solides, de même capacité thermique  $C$ , de température  $T_1$  et  $T_2$  sont mis en contact, l'ensemble étant **thermiquement isolé**.  
Calculer la température finale  $T_f$ .

Exercice 2

On chauffe 1g de glace pris à  $T_1=250\text{K}$ , sous pression extérieure constante, pour le transformer en eau à la température  $T_2=300\text{K}$ .

Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H$

On donne :

- Capacité thermique de la glace  $c_g=2,1 \text{ kJ/K/kg}$   $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} = \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
- Capacité thermique de l'eau  $c_e=4,18 \text{ kJ/K/kg}$
- Enthalpie massique de fusion de la glace  $\Delta h_{S \rightarrow L} = 335 \text{ kJ/kg}$

Exercice 3

Une masse d'un gramme d'eau(l) est enfermée à 373 K dans un piston, à la pression  $P=1\text{bar}$ . Par déplacement lent du piston, on augmente le volume à température constante et on s'arrête dès que toute l'eau est vaporisée. Le volume  $V$  est alors égal à  $V=1,7 \text{ L}$ .

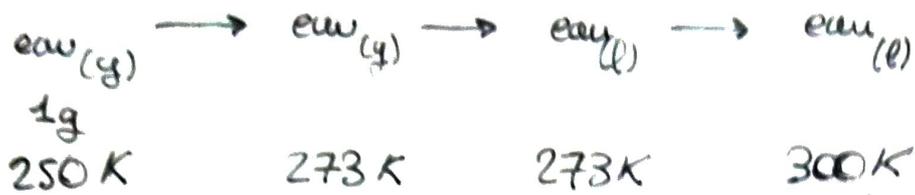
On introduit rapidement 1g d'eau (l), à 373 K dans un récipient fermé de même température, de volume 1,7L, initialement vide.

Dans les deux cas précédents, on suppose le récipient en contact avec un thermostat. Pour chacun des processus, calculer la chaleur fournie par le thermostat, les variations d'énergie interne, d'enthalpie

Données :  $\Delta h_{L \rightarrow V} = 2250 \text{ kJ/kg}$

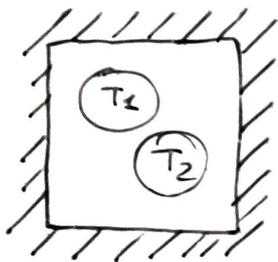
EXPTHERMOMETAT

2



$$\begin{aligned}
 \Delta H &= m C_g (T_0 - T_1) + m \Delta h_{\text{fus}} + m C_e (T_2 - T_0) \\
 &= 48,3 + \underbrace{335}_{\text{beaucoup plus couteux}} + 112 \\
 &\approx 500 \text{ J}
 \end{aligned}$$

1



D'après le premier principe :

$$\Delta U = \underbrace{W}_{\text{car solide:}} + \underbrace{Q}_{\text{indétectable}} \text{ par adiabaticité}$$

$\left. \begin{array}{l} \text{indétectable} \\ \text{incompressible} \end{array} \right\}$

$$\begin{aligned}
 \text{On a } & \left\{ \begin{array}{l} \Delta U = 0 \\ \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta U \end{array} \right. \\
 &= C(T_f - T_1) + C(T_f - T_2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Aussi } & 2CT_f - CT_1 - CT_2 = 0 \\
 & \Leftrightarrow T_f = \frac{C(T_1 + T_2)}{2C} = \frac{T_1 + T_2}{2}
 \end{aligned}$$

résumé Avec deux solides différents

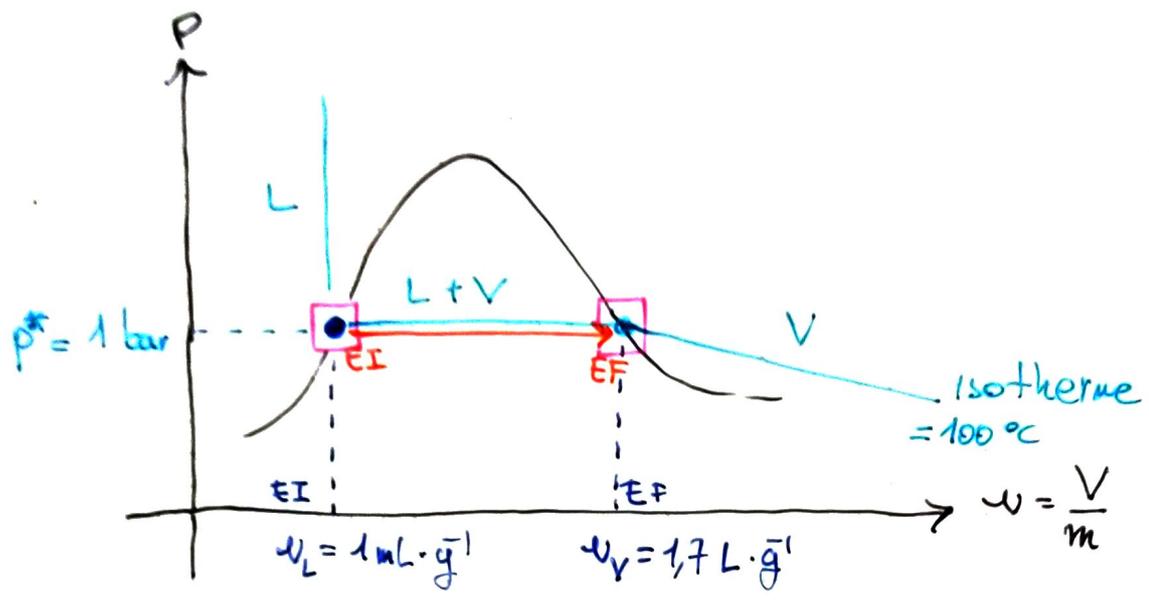
$$\Delta H = m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2)$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \quad \leftarrow \text{barycentre!}$$

[poly calorimétrie,  $\mu$ ]

EXY PHASE EQUILIBRIA

3



à  $P = 1 \text{ bar}$ ,  $1 \text{ L} \leftrightarrow 1 \text{ kg}$   
 $\Rightarrow 1 \text{ mL} \leftrightarrow 1 \text{ g}$

3/1

$$Q_p = \Delta H = m \Delta h_{\text{vap}}$$

$$\Delta h_{\text{vap}} = 2250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 2250 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

d'au  $m \Delta h_{\text{vap}} = 2250 \text{ J}$

$$H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Leftrightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$

$$= 2250 - 10^5 (1,7 \cdot 10^{-3} - 10^{-6})$$

$$= 2080 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{m \Delta h}{T} = \frac{2250}{373} \approx 6,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= S_e + S_c \quad \text{car réversible}$$

3/2

 pas de chemin, c'est spontané

On a  $U, H, S$  fctns d'états (dépt de  $E, T, P, F$  seulement)

on a donc

$$\Delta U = 2080 \text{ J}$$

$$\Delta H = 2250 \text{ J}$$

$$\Delta S = 6,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Impossible d'écrire  $Q_p = \Delta H$  ;  $S_c \neq 0$

Par contre, la transformation est isochore!

$$Q_v = \Delta U = 2080 \text{ J}$$

$$S_e = \frac{Q_v}{T} = \frac{2080}{373} \approx 5,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

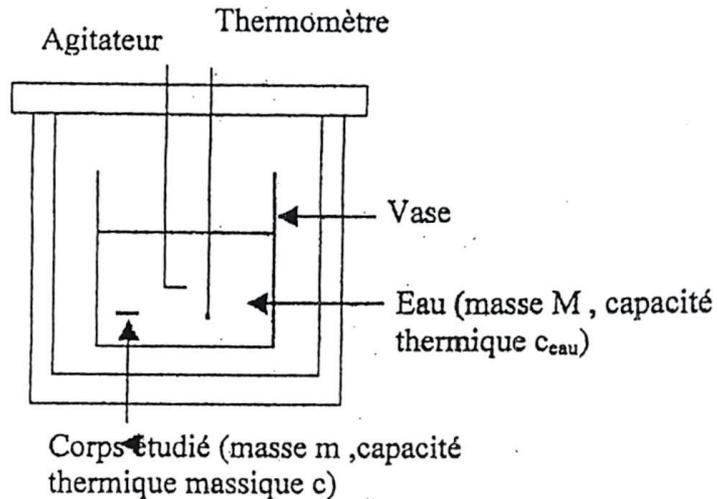
$$S_c = \Delta S - S_e = 0,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0 \Rightarrow \text{irrév}$$

#### exercice 4 : Calorimétrie : préparation au TP

##### Méthode générale (à connaître)

Un calorimètre est un vase métallique contenant une masse  $M$  d'eau, placé à l'intérieur d'un dispositif qui permet de diminuer au mieux les échanges de chaleur avec l'extérieur.

On note  $t_0$  la température initiale de l'eau et du vase. On plonge alors un corps à étudier à la température  $t_1$ , de capacité thermique  $C$  (capacité thermique massique  $c$ ), le plus rapidement possible et on referme le couvercle. On agite, et on constate qu'au bout d'un certain temps, la température vaut à l'équilibre  $t_2$  ( $\in [t_0, t_1]$ , si  $t_1 > t_0$ )



**Définition :** On appelle  $\mu$  la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre et ses accessoires (thermomètre, agitateur) : On l'appelle aussi : valeur en eau du calorimètre.

Si  $C_{cal}$  est la capacité thermique du calorimètre et ses accessoires, on a alors :

$$C_{cal} = \mu c_{eau}$$

*Tout se passe comme si : le syst était équivalent à une masse d'eau*

**Bilan :** On suppose l'isolation thermique parfaite. De plus on travaille à pression constante (pression atmosphérique).

$$\text{Ainsi : } \Delta H = Q_p = 0$$

$$\text{D'où } \Delta H_{corps} + \Delta H_{calorimètre} = 0$$

$$mc(t_2 - t_1) + (M + \mu) c_{eau} (t_2 - t_0) = 0$$

(à ne pas retenir mais à savoir établir à chaque fois !)

Rq : On peut alors trouver  $t_2$  ou  $C$ , ou  $m$ , ...

Rq : Si le corps étudié change d'état, il faut aussi tenir compte de l'enthalpie de transition de phase.

## EXE THERMOCHEMIA I

4/1/1

$$m_1 = 95 \text{ g} \longrightarrow t_f$$

$$t_1 = 20^\circ \text{C}$$

$$m_2 = 71 \text{ g} \longrightarrow t_f$$

$$t_2 = 50^\circ \text{C}$$

$$\Delta H = Q_p = 0 = m_1 c_{\text{eau}} (t_f - t_1) + m_2 c_{\text{eau}} (t_f - t_2)$$

$$\Leftrightarrow m_1 c_{\text{eau}} (t_f - t_1) = -m_2 c_{\text{eau}} (t_f - t_2)$$

$$\Leftrightarrow m_1 t_f - m_1 t_1 + m_2 t_f - m_2 t_2 = 0$$

$$\Leftrightarrow t_f = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}$$

$$= 32,8^\circ \text{C}$$

4/1/2

$$\mu + m_1 = 95 \text{ g} \longrightarrow t'_f = 31,3^\circ \text{C}$$

$$t_1 = 20^\circ \text{C}$$

$$m_2 = 71 \text{ g} \longrightarrow t'_f = 31,3^\circ \text{C}$$

$$t_2 = 50^\circ \text{C}$$

$$\Delta H = Q_p = 0 = (m_1 + \mu) c_{\text{eau}} (t'_f - t_1) + m_2 c_{\text{eau}} (t'_f - t_2) = 0$$

$$\Leftrightarrow \mu = -m_1 - \frac{m_2 (t'_f - t_2)}{t'_f - t_1}$$

$$= 22,5 \text{ g}$$

4/1/13

$$\begin{cases} m_{\text{eau}} = 100 \text{ g} \\ t_1 = 15^\circ\text{C} \end{cases} \longrightarrow t_f = 16,7^\circ\text{C}$$

$$\begin{cases} m = 25 \text{ g} \\ t_2 = 45^\circ\text{C} \end{cases} \longrightarrow t_f = 16,7^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = Q_p = 0 = m c (t_f - t_2) + (m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} (t_f - t_1)$$

$$\Leftrightarrow c = - \frac{(m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} (t_f - t_1)}{m (t_f - t_2)}$$

$$\approx 0,44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

4/2 Hypothèse: parois calorifugées,  $\mu = 0$ .

$$\begin{cases} 100 \text{ kg} \\ 20^\circ\text{C} \end{cases} \longrightarrow 35^\circ\text{C}$$

$$\begin{cases} m \\ 60^\circ\text{C} \end{cases} \longrightarrow 35^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = Q_p = 0 = (m_{\text{eau}} + 0) c_{\text{eau}} (t_f - t_1) + m c_{\text{eau}} (t_f - t_2)$$

$$\Leftrightarrow m = - \frac{m_{\text{eau}} (t_f - t_1)}{t_f - t_2}$$

$$= 60 \text{ kg}$$

$$= 60 \text{ L}$$

4/3/1

$$\begin{cases} m_1 = 10 \text{ kg} \\ \theta_1 = 40^\circ\text{C} \end{cases} \longrightarrow \theta_f$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{eau (s)} & & & & & & \\ m_2 = 3 \text{ kg} & \longrightarrow & \text{eau (s)} & \xrightarrow{\text{fus}} & \text{eau (l)} & \longrightarrow & \text{eau (l)} \\ \theta_2 = -5^\circ\text{C} & & \theta_0 = 0^\circ\text{C} & & \theta_0 = 0^\circ\text{C} & & \theta_f \end{array}$$

$$\Delta H = Q_p = 0$$

$$\Leftrightarrow m_1 C_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_1) = -m_2 C_{\text{glace}} (\theta_f - \theta_2) - m_2 \Delta h_{\text{fus}}$$

$$\Leftrightarrow m_1 C_{\text{eau}} \theta_f + m_2 C_{\text{glace}} \theta_f = m_2 C_{\text{glace}} \theta_2 + m_1 C_{\text{eau}} \theta_1 - m_2 \Delta h_{\text{fus}}$$

$$\Leftrightarrow \theta_f = \frac{m_1 C_{\text{eau}} \theta_1 - m_2 C_{\text{glace}} (\theta_0 - \theta_2) - m_2 \Delta h_{\text{fus}} + m_2 C_{\text{eau}} \theta_0}{(m_1 + m_2) C_{\text{eau}}}$$

$$= 284,7 \text{ K}$$

$$= 11,7^\circ\text{C}$$

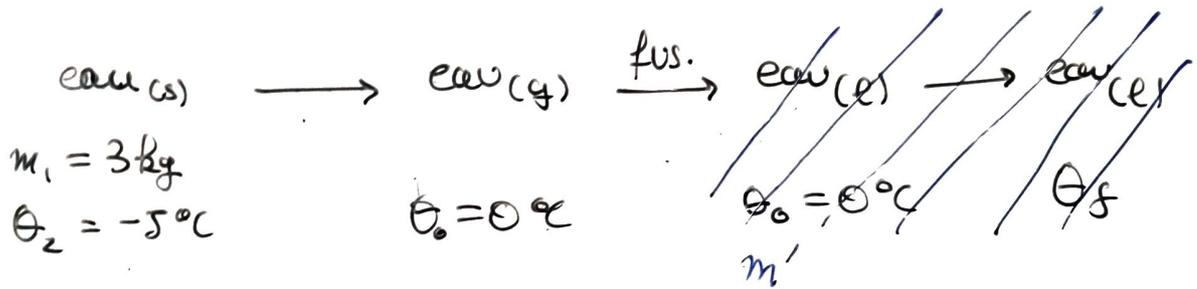
4/3/2

$$\theta_f = 267 \text{ K} = -6^\circ\text{C}$$

Toute la glace n'a pas fondue!

$$\text{donc } \theta_f = 0^\circ\text{C}$$

$$\begin{cases} m_1 = 10 \text{ kg} \\ \theta_1 = 40^\circ\text{C} \end{cases} \longrightarrow \theta_f = 0^\circ\text{C}$$



$$m_1 c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_1) + m c_{\text{glace}} (\theta_0 - \theta_2) + m' \Delta h_{\text{fus}} + \cancel{m_2 c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_0)} = 0$$

$$\Leftrightarrow m' = \frac{m c_{\text{glace}} (\theta_0 - \theta_2) - m c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_1)}{\Delta h_{\text{fus}}}$$

### Application 1

- 1) un calorimètre contient 95g d'eau à  $t_1=20^\circ\text{C}$ . On ajoute 71g d'eau à  $t_2=50^\circ\text{C}$ . Quelle est la température finale  $t_f$  (on néglige la capacité thermique du vase et des accessoires) ? (expression littérale puis application numérique)
- 2) En réalité la température finale vaut  $t'_f = 31,3^\circ\text{C}$ . En déduire la valeur en eau du {vase + accessoires}
- 3) Le même calorimètre contient maintenant 100g d'eau à  $t_1=15^\circ\text{C}$ . On y plonge un échantillon métallique de masse  $m=25\text{g}$  sortant d'une étuve à  $t_2=95^\circ\text{C}$ . La température d'équilibre est  $t_f=16,7^\circ\text{C}$ . En déduire la capacité thermique massique  $c$  du métal.

Données :  $c_{\text{eau}}=4,18 \text{ J/K/g}$ .

### Application 2

Quel volume d'eau à  $60^\circ\text{C}$  faut-il ajouter à 100L d'eau à  $20^\circ\text{C}$  pour obtenir un bain à  $35^\circ\text{C}$  ?  
Quelles hypothèses doit-on faire ?

### Application 3

1) On mélange, sous 1 bar,  $m_1=10\text{kg}$  d'eau liquide à  $\theta_1 = 40^\circ\text{C}$  avec  $m_2=3\text{kg}$  de glace à  $\theta_2=-5^\circ\text{C}$ . Déterminer  $\theta_f$  et  $\Delta S$ .

On donne  $c_{\text{eau}} = 4,18\text{kJ/K/kg}$  ;  $c_{\text{glace}} = 2,1\text{kJ/K/kg}$  ;  $\Delta_{S \rightarrow L} h_{\text{eau}} = 335\text{kJ/kg}$

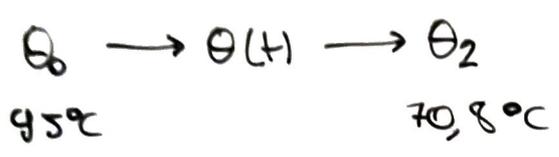
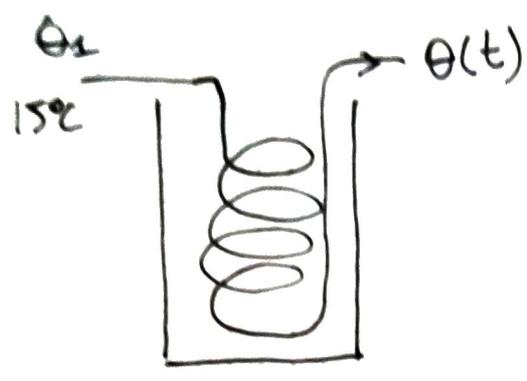
- 2) Calculer à nouveau la température  $\theta_f$  si  $m_2=6\text{kg}$ . Le résultat vous paraît-il cohérent ?  
Calculer alors la masse de glace fondue. (notée  $m$ )

### Application 4

Dans un calorimètre de valeur en eau  $\mu = 200\text{g}$ , plonge un serpentín parcouru par un courant liquide de débit  $D = \frac{dm}{dt} = 1\text{g/s}$  qui entre à  $\theta_1=15^\circ\text{C}$  et ressort à la température du calorimètre. A  $t=0$ , la température du calorimètre est  $\theta_0=95^\circ\text{C}$ . Sachant que la température du calorimètre n'est plus que  $\theta_2=70,8^\circ\text{C}$  au bout de 5 minutes ; déterminer la capacité thermique massique du liquide.

Rappel :  $c_{\text{eau}}=4,18 \text{ J/g/}^\circ\text{C}$ .

APP 4



Pour le calorimètre

entre  $t$  et  $t+dt$  :

$$\begin{cases} dH = \delta Q_p \text{ calorimètre} = -\delta Q_{\text{liquide}} \\ dH = \mu c_{\text{eau}} d\theta \end{cases}$$

à  $t \rightarrow t+dt$  :

$$\delta Q_{\text{liquide}} = dm \cdot c (\theta - \theta_1)$$

on  $D = \frac{dm}{dt}$

$$\begin{cases} dH = -\delta Q_{\text{liquide}} \\ \mu c_{\text{eau}} d\theta = -D dt c (\theta - \theta_1) \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\theta}{dt} + \frac{Dc}{\mu c_{\text{eau}}} \theta = \frac{Dc}{\mu c_{\text{eau}}} \theta_1$$

$$\tau := \frac{\mu c_{\text{eau}}}{Dc} \text{ const de temps [s]}$$

$$\frac{d\theta}{dt} + \frac{\theta}{\tau} = \frac{\theta_1}{\tau}$$

$$\theta(t) = \theta_1 + A e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\theta(0) = \theta_0 = \theta_1 + A \Rightarrow A = \theta_0 - \theta_1$$

$$\theta(t) = \theta_1 + (\theta_0 - \theta_1) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\theta(t_1) = \theta_2 = \theta_1 + (\theta_0 - \theta_1) e^{-\frac{t_1}{\tau}}$$

$$\frac{\mu C_{eau}}{Dc} = \tau = - \frac{t_1}{\ln \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_0 - \theta_1}}$$

$$\Rightarrow c = 1,0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$$