

DS 3 du Vendredi 24/05/24

Exo de calorimétrie

Rappel:  $\Delta H = 0$

1) Système composé du calorimètre, de l'eau froide et de l'eau chaude. Comme  $H$  est extensive:

$$\Delta H(\text{calorimètre}) + \Delta H(\text{eau f}) + \Delta H(\text{eau c}) = 0$$

$$C_{\text{cal}}(T_3 - T_1) + m c_e(T_3 - T_1) + m c_e(T_3 - T_2) = 0 \quad \text{avec } m = 0,25 \text{ kg}$$

$$C_{\text{cal}} = \frac{m c_e (2T_3 - T_1 - T_2)}{T_1 - T_3} = 105 \text{ J/kg}$$

2) Equivalant en eau:  $m = \frac{C_{\text{cal}}}{c_e} = 25 \text{ g}$

3) Sans prendre en compte  $C_{\text{cal}}$ :  $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

$$\Rightarrow T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} = 35^\circ\text{C}$$

4) Système = {calorimètre, laiton, eau}.  $\Delta H = 0$

$$\Rightarrow \Delta H(\text{calorimètre}) + \Delta H(\text{laiton}) + \Delta H(\text{eau}) = 0$$

$$C_{\text{cal}}(T_4 - T_1) + m_L c_L(T_4 - T_1) + m_e c_e(T_4 - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow C_L = \frac{-C_{\text{cal}}(T_4 - T_1) - m_e c_e(T_4 - T_2)}{m_L(T_4 - T_1)} = 398 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

5) Système = {calorimètre, glace, eau liquide}.  $\Delta H = 0$

$$C_{\text{cal}}(T_6 - T_2) + m_s c_{\text{fus}} + m_s c_e(T_6 - T_5) + m_e c_e(T_6 - T_2) = 0$$

$$m_s c_{\text{fus}} = \frac{-C_{\text{cal}}(T_6 - T_1) - m_s c_e(T_6 - T_5) - m_e c_e(T_6 - T_2)}{c_e} = 327 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

6) Hypothèse d'un système 100% liquide: Soit  $T_8$  la température

$$0 = C_{\text{cal}}(T_8 - T_1) + m_s c_s(T_5 - T_7) + m_s c_{\text{fg}} + m_s c_e(T_8 - T_5) + m_e c_e(T_8 - T_2)$$

$$\Rightarrow T_8 = \frac{C_{\text{cal}} T_1 - m_s c_s(T_5 - T_7) - m_s c_{\text{fg}} + m_s c_e T_5 + m_e c_e T_2}{C_{\text{cal}} + m_s c_e + m_e c_e}$$

AN:  $T_8 = 232 \text{ K} = -41^\circ\text{C}$  impossible! On doit avoir  $T_8 > 0^\circ\text{C}$ .

Hypothèse d'un système 100% solide:

$$0 = C_{\text{cal}}(T_8 - T_1) + m_s c_s(T_8 - T_7) + m_e c_e(T_5 - T_2) - m_e c_{\text{fg}} + m_e c_s(T_8 - T_5)$$

$$\Rightarrow T_8 = \frac{C_{\text{cal}} T_1 + m_s c_s T_7 - m_e c_e(T_5 - T_2) + m_e c_{\text{fg}} + m_e c_s T_5}{C_{\text{cal}} + m_s c_s + m_e c_s}$$

AN:  $T_8 = 309 \text{ K} = 37^\circ\text{C}$  impossible, car on doit avoir avec  $T_8 < 0^\circ\text{C}$ .

Le système est diphase solide/liquide. On sait que

$$T_8 = T_5 = 0^\circ\text{C}. \text{ Soit } x_s \text{ le teneur en solide.}$$

$$\Delta H = 0 = C_{\text{cal}}(T_5 - T_1) + m_s c_s(T_5 - T_7) + m_s(1 - x_s) c_{\text{fg}} + m_e c_e(T_5 - T_2) - m_e x_s c_{\text{fg}}$$

$$\Rightarrow x_s = \frac{C_{\text{cal}}(T_5 - T_1) + m_s c_s(T_5 - T_7) + m_s c_{\text{fg}} + m_e c_e(T_5 - T_2)}{(m_s + m_e) c_{\text{fg}}}$$

$$\text{AN } x_s = 56\% \text{ de glace}$$

7) Bilan entropique. 2nd principe:  $\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{int}}$   
 $S_{\text{ech}} = 0$  (adiabatique)

Comme  $S$  est extensive,

$$\Delta S = \Delta S_{\text{cal}} + \Delta S_{\text{glace}} + \Delta S_{\text{(liquide me)}}$$

$$\text{- avec } \Delta S_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \ln \left( \frac{T_5}{T_1} \right) = -7,4 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{- avec } \Delta S_{\text{(ms)}} = m s c_s \ln \left( \frac{T_5}{T_7} \right) + \frac{m s (1 - x_5) l_f}{T_5} = 151 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{- avec } \Delta S_{\text{(me)}} = m c_e \ln \left( \frac{T_5}{T_0} \right) - \frac{m c_e x_5 l_f}{T_5} = -137 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\therefore \Delta S = 6,2 \text{ J.K}^{-1}$$

$$S_{\text{géné}} = \Delta S - S_{\text{ech}} = 6,2 \text{ J.K}^{-1}$$

3

DSG du Vendredi 24/05/2024

Problème : Thermo dynamique d'un fil élastique

Equation d'état:  $f = a l T^2$

Travail élastique:  $\delta W = f dl$

Transfert thermique:  $\delta Q = C dT + \lambda dl$

1) 1<sup>er</sup> principe pour le fil:  $du = \delta W + \delta Q \Rightarrow du = C dT + (f + \lambda) dl$

2) 2<sup>d</sup> principe pour le fil, pour une transformation réversible:

$$ds = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow ds = C \frac{dT}{T} + \frac{\lambda}{T} dl$$

$$3) \left( \frac{\partial s}{\partial l} \right)_T = \frac{\lambda}{T} \Leftrightarrow \lambda = T \left( \frac{\partial s}{\partial l} \right)_T$$

Energie libre:  $F = U - TS$

$$4) dF = dU - T ds - S dT$$

$$\Rightarrow dF = C dT + (f + \lambda) dl - T \left( C \frac{dT}{T} + \frac{\lambda}{T} dl \right) = -S dT$$

$$dF = f dl - S dT$$

5) Théorème de Schwarz pour  $dF$ :  $\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_l = - \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \Leftrightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_l$

Comme  $f = a l T^2$ ,  $\left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = - 2 a l T$

6) Dapuis 3),  $\lambda = T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \Rightarrow \lambda = - 2 a l T^2$

7) Théorème de Schwarz pour  $ds$ :  $\left( \frac{\partial C}{\partial l} \right)_T = \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_l$

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial C}{\partial l} \right)_T = - 2 a l \Leftrightarrow \left( \frac{\partial C}{\partial l} \right)_T = - 2 a l T$$

$$\Rightarrow C = - a l^2 T + A(T)$$

1

Comme  $\begin{cases} C(0,T) = A(T) \\ C(0,T) = bT^2 \end{cases}$ ,  $A(T) = bT^2$

D'où  $C = bT^2 - a\rho^2 T$

Transformation isotherme réversible

8) Etude mécanique sur le fil:  $\vec{\varepsilon} \vec{f} = 0 \rightarrow$  à l'équilibre

$\Rightarrow f = mg \Rightarrow a\rho_1 T_0^2 = mg \Rightarrow \boxed{\rho_1 = \frac{mg}{aT_0^2}}$

9)  $\int \delta W = \int f dl$   
 $\left\{ \begin{array}{l} f = a\rho T_0^2 \\ \delta W = aT_0^2 \rho d\rho \end{array} \right. \Rightarrow W_1 = \frac{aT_0^2 \rho_1^2}{2}$   
 $\Rightarrow \boxed{W_1 = \frac{m^2 g^2}{2aT_0^2}}$

10)  $dS = C \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} d\rho$

Comme  $T = \text{cte} = T_0$  et  $d\rho = -2a\rho T_0^2 d\rho$  d'après 6)  $dS = -2aT_0 \rho d\rho$   
 $\Rightarrow \Delta S_1 = -aT_0 \rho_1^2 \Rightarrow \boxed{\Delta S_1 = -\frac{m^2 g^2}{2aT_0^3}}$

11) 2nd principe pour une transformation réversible:  $\Delta S_T = \int \frac{\delta Q_r}{T_0}$

$\Rightarrow \Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_0} \Leftrightarrow Q_1 = T_0 \Delta S_1 \Rightarrow \boxed{Q_1 = -\frac{m^2 g^2}{aT_0^2}}$

12) 1er principe:  $\Delta U_1 = W_1 + Q_1 \Rightarrow \boxed{\Delta U_1 = -\frac{m^2 g^2}{2aT_0^2}}$

Transformation monotone irréversible

13) Equilibre final mécanique  $f = mg \Rightarrow \rho_2 = \rho_1 = \frac{mg}{aT_0^2}$

14) Force constante ( $f = mg$ )

15)  $\delta W_2 = f d\rho \Rightarrow \delta W_2 = mg d\rho \Rightarrow W_2 = mg\rho_1 \Leftrightarrow \boxed{W_2 = \frac{m^2 g^2}{aT_0^2}}$

16)  $\Delta U_1 = \Delta U_2$  d'état.  $\Delta S_1 = \Delta S_2$  car U & S sont des fonctions 3

17) 1er principe:  $\Delta U_2 = W_2 + Q_2 \Leftrightarrow Q_2 = \Delta U_2 - W_2$

$\Rightarrow Q_2 = -\frac{3}{2} \frac{m^2 g^2}{aT_0^2}$

18) 2nd principe:  $\Delta S_2 = S_{\text{ech}} + S_{\text{univ}}$   
 $\Rightarrow S_{\text{ech}} = -\frac{3}{2} \frac{m^2 g^2}{aT_0^3}$

2nd principe:  $\Delta S_2 = S_{\text{ech}} + S_{\text{univ}} \Leftrightarrow S_{\text{univ}} = \Delta S_2 - S_{\text{ech}}$   
 $\Rightarrow \boxed{S_{\text{univ}} = \frac{m^2 g^2}{2aT_0^3}}$

$S_{\text{univ}} > 0 \Rightarrow$  irréversible