

DS n°9**Durée : 2 heures***La calculatrice est autorisée.**Aucun document n'est autorisé.**Il est demandé d'encadrer les expressions littérales et les valeurs numériques.**Les résultats qui ne sont pas encadrés ne seront pas pris en compte.**Les parties rédigées au crayon ne seront pas prises en compte.***Exercice : Diverses expériences de calorimétrie**

Pour déterminer la capacité thermique C_{cal} d'un calorimètre, on réalise l'expérience suivante :

- 25 mL d'eau sont placés dans le calorimètre ; à l'équilibre, la température est égale à la température ambiante $T_1 = 20^\circ\text{C}$.
- 25 mL d'eau chaude de température $T_2 = 50^\circ\text{C}$ sont ajoutés dans le calorimètre.
- A l'équilibre, la température est $T_3 = 30^\circ\text{C}$.

Le système composé du calorimètre et de tout ce qu'il peut contenir est supposé parfaitement calorifugé.

Données :

Capacité calorifique massique de l'eau liquide : $c_e = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Capacité calorifique massique de l'eau solide : $c_s = 2,06 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

1) Déterminer la capacité thermique C_{cal} du calorimètre.

2) En déduire son équivalent en eau μ .

3) Quelle aurait été la température à l'équilibre si la capacité thermique du calorimètre avait été négligée ?

Pour la suite, on prendra bien compte de la capacité thermique du calorimètre .

4) Le calorimètre est vidé de son eau. On met à l'intérieur un cube en laiton de masse $m_L = 500 \text{ g}$ et de capacité thermique massique c_L inconnue. La température initiale de l'ensemble calorimètre-laiton est $T_1 = 20^\circ\text{C}$. On ajoute 200 mL d'eau chaude à la température $T_2 = 50^\circ\text{C}$. On mesure la température à l'équilibre thermique $T_4 = 42^\circ\text{C}$.

Déterminer la capacité thermique massique du laiton.

5) Le calorimètre est vidé de son eau et sa température est $T_1 = 20^\circ\text{C}$. On met à l'intérieur un morceau de glace de masse $m_s = 23 \text{ g}$ à la température $T_5 = 0^\circ\text{C}$. On ajoute 100 mL d'eau chaude à la température $T_2 = 50^\circ\text{C}$. On mesure la température à l'équilibre thermique $T_6 = 25^\circ\text{C}$.

Déterminer l'enthalpie massique de fusion de la glace, ℓ_{fus} .

6) Le calorimètre est vidé de son eau et sa température est $T_1 = 20^\circ\text{C}$. On met à l'intérieur un morceau de glace de masse $m_s = 250 \text{ g}$ à la température $T_7 = -10^\circ\text{C}$. On ajoute 100 mL d'eau chaude à la température $T_2 = 50^\circ\text{C}$. Déterminer l'état final.

7) Déterminer l'entropie créée lors de l'expérience précédente. Commenter.

Problème : Thermodynamique d'un fil élastique

On s'intéresse à un système constitué par un fil élastique, tendu sous l'effet d'une force exercée à son extrémité, d'intensité f . On note T la température du fil et on introduit l'allongement relatif ℓ du fil par rapport à sa longueur ($\ell = 0$ lorsque $f = 0$). L'équation d'état du fil, reliant les 3 variables d'état f , ℓ et T , est la suivante :

$f = a \ell T^2$ où a est une constante (par rapport aux variables d'état) positive.

L'état thermodynamique du fil est donc défini seulement par deux variables d'état, nous retiendrons ici ℓ et T .

Il s'agit ici d'adapter l'étude faite dans le cours à un système original, en introduisant des coefficients calorimétriques.



Transformation infinitésimale

Au cours d'une transformation infinitésimale réversible, le travail ainsi que le transfert thermique (chaleur) algébriquement reçus par le système s'écrivent respectivement :

$$\delta W = f d\ell \quad \text{et} \quad \delta Q = C dT + \lambda d\ell$$

où $C(\ell, T)$ et $\lambda(\ell, T)$ sont deux fonctions, inconnues à ce stade, de ℓ et T . Nous allons les déterminer à l'aide des deux premiers principes de la thermodynamique.

1) Donner l'expression infinitésimale du premier principe de la thermodynamique appliqué au fil pour une transformation réversible, et exprimer dU en fonction de $d\ell$ et de dT , U étant l'énergie interne du fil.

2) Donner l'expression infinitésimale du deuxième principe de la thermodynamique appliqué au fil pour une transformation réversible, et exprimer dS en fonction de $d\ell$ et de dT , S étant l'entropie du fil.

3) Exprimer $(\partial S / \partial \ell)_T$. En déduire λ en fonction de T et $(\partial S / \partial \ell)_T$.

Energie libre

Puisque toute combinaison de fonctions d'état et de variables d'état est aussi une fonction d'état, on introduit la fonction d'état appelée **énergie libre** : $F = U - TS$.

4) Exprimer dF en fonction de dU , dT et dS puis en déduire dF en fonction de $d\ell$ et dT .

Pour que $F(L, T)$ soit une fonction d'état, en notant sa différentielle $dF = g(L, T) dL + h(L, T) dT$, le **théorème de Schwarz** précise que les dérivées partielles doivent vérifier la propriété :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_L = \left(\frac{\partial h}{\partial L} \right)_T$$

5) En déduire une nouvelle expression de $(\partial S / \partial \ell)_T$.

6) Trouver $\lambda(\ell, T)$.

7) En écrivant le théorème de Schwarz pour S , trouver $(\partial C / \partial \ell)_T$ en fonction de ℓ et T . Intégrer la relation précédente en n'omettant pas que la constante d'intégration est en réalité une fonction de $A(T)$. Déterminer complètement $C(\ell, T)$ en sachant qu'à allongement nul, la capacité calorifique du fil vaut $C(0, T) = bT^2$ où b est une constante positive.

Transformation isotherme réversible

On suspend une masselotte de masse m au fil dans le champ de pesanteur terrestre, d'intensité $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$. Un expérimentateur accompagne doucement la masse depuis la position d'allongement nul (fil au repos) jusqu'à la position d'équilibre ℓ_1 du système (alors la force exercée par l'expérimentateur est nulle). La

transformation est donc supposée réversible et se fait en contact avec un thermostat de température T_0 (température de la pièce). Dans les questions qui suivent, on exprimera les résultats en fonction de m , g , T_0 et a . On donne l'expression suivante de l'entropie du fil :

$$S(\ell, T) = \frac{bT^2}{2} - a\ell^2T + S_0$$

- 8) Déterminer ℓ_1 .
- 9) Calculer le travail W_1 algébriquement reçu par le fil.
- 10) Calculer la variation $(\Delta S)_1$ d'entropie du fil durant cette transformation.
- 11) En déduire le transfert thermique Q_1 reçu par le fil.
- 12) Calculer la variation $(\Delta U)_1$ d'énergie interne du fil.

Transformation monotherme irréversible

Cette fois, toujours dans une pièce à la température T_0 , l'expérimentateur accroche la même masse m au fil initialement au repos (allongement nul) et l'abandonne sans la retenir. Après quelques oscillations, la masse finit par s'immobiliser.

- 13) Déterminer l'allongement ℓ_2 du fil et le comparer à ℓ_1 .
- 14) Que peut-on dire de la force de tension du fil au cours de cette transformation ?
- 15) Déterminer le travail W_2 .
- 16) Déterminer les variations d'énergie interne $(\Delta U)_2$ et d'entropie $(\Delta S)_2$ correspondantes du fil.
- 17) Déterminer le transfert thermique Q_2 algébriquement reçus par le fil.
- 18) En déduire l'entropie créée au cours de cette transformation.