

Exercice 1 :

1. L'expérience de calorimétrie ayant lieu à pression constante, la fonction d'état adaptée est l'enthalpie H , car sa variation donne directement accès aux échanges thermiques

2. Si l'on pouvait négliger la capacité thermique du calorimètre, l'équilibre thermique du système {eau + calorimètre} implique :

$$m_1 c_{\text{eau}} (T_F - T_1) + m_2 c_{\text{eau}} (T_F - T_2) = 0$$

$$\text{avec } T_1 = t_1 + 273; T_2 = t_2 + 273$$

$$\mathbf{T}_F = \frac{m_1 \cdot \mathbf{T}_1 + m_2 \cdot \mathbf{T}_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow T_F = 304,25 \text{ K}$$

$$\mathbf{t}_F = \mathbf{T}_F - 273 \Rightarrow \mathbf{t}_F = 31,25^\circ \text{C}$$

3. Comme la température d'équilibre obtenue expérimentalement est en fait $t_{\text{eq}} = 30^\circ \text{C}$, alors la capacité thermique du calorimètre ne peut être négligée.

L'équation d'équilibre thermique devient :

$$C_{\text{cal}} (T_{\text{eq}} - T_1) + m_1 c_{\text{eau}} (T_{\text{eq}} - T_1) + m_2 c_{\text{eau}} (T_{\text{eq}} - T_2) = 0$$

$$\mathbf{C}_{\text{cal}} = \frac{m_1 \cdot \mathbf{T}_{\text{eq}} - m_1 \mathbf{T}_1 + m_2 \cdot \mathbf{T}_{\text{eq}} - m_2 \mathbf{T}_2}{\mathbf{T}_1 - \mathbf{T}_{\text{eq}}} \mathbf{c}_{\text{eau}}$$

$$\mathbf{C}_{\text{cal}} = 83,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Nous savons que :

$$C_{\text{cal}} = m_0 c_{\text{eau}} \Rightarrow \mathbf{m}_0 = \frac{\mathbf{C}_{\text{cal}}}{\mathbf{c}_{\text{eau}}} = 20 \text{ g}$$

4. L'équation calorimétrique des échanges entre les 40 billes, le calorimètre et l'eau est :

$$m_1 c_{\text{eau}} (T_{\text{eq}} - T_1) + C_{\text{cal}} (T_{\text{eq}} - T_1) + m_{\text{verre}} c_{\text{verre}} (T_{\text{eq}} - T_0) = 0$$

$$\mathbf{c}_{\text{verre}} = \frac{m_1 \mathbf{c}_{\text{eau}} \mathbf{T}_{\text{eq}} - m_1 \mathbf{c}_{\text{eau}} \mathbf{T}_1 + \mathbf{C}_{\text{cal}} \mathbf{T}_{\text{eq}} - \mathbf{C}_{\text{cal}} \mathbf{T}_1}{m_{\text{verre}} (\mathbf{T}_0 - \mathbf{T}_{\text{eq}})}$$

$$\text{avec } T_0 = 80 + 273; T_{\text{eq}} = 25 + 273$$

$$m_{\text{verre}} = 40 \cdot d \rho_{\text{eau}} \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{D^3}{8}$$

$$\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}; D = 1 \text{ cm}; d = 2,5$$

$$m_{\text{verre}} = 52,36 \text{ g} \Rightarrow \mathbf{c}_{\text{verre}} = 0,87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

Exercice 2 :

- 1) $A_i \rightarrow B_i$: processus isotherme $\Rightarrow PV = C^{\text{te}}$

$$P(B_i) V(B_i) = P(A_i) V(A_i) \Rightarrow P_1 V(B_i) = P_0 V_i$$

$$\mathbf{V}(B_i) = \frac{P_0}{P_1} \mathbf{V}_i$$

- 2) $B_i \rightarrow A_{i+1}$: isentropique $\Rightarrow PV^\gamma = C^{\text{te}}$

$$P(A_{i+1}) [V(A_{i+1})]^\gamma = P(B_i) [V(B_i)]^\gamma$$

$$P_0 V_{i+1}^\gamma = P_1 V_i^\gamma \Rightarrow \mathbf{V}_{i+1} = \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \mathbf{V}_i$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \left(\frac{T_i}{T_{i+1}} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \Rightarrow \mathbf{T}_{i+1} = \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \mathbf{T}_i$$

- 3) T_i est une suite géométrique de raison $\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ et de premier terme T_0 .

$$\text{Ainsi : } \mathbf{T}_i = \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma} i} \mathbf{T}_0$$

- 4) On a : $S_i \rightarrow S_{i+1}$: processus isotherme + isentropique.

$$S_{i+1} - S_i = \frac{n\gamma R}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T(B_i)}{T(A_i)} \right) - nR \ln \left(\frac{P(B_i)}{P(A_i)} \right) + \frac{n\gamma R}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T(A_{i+1})}{T(B_i)} \right) - nR \ln \left(\frac{P(A_{i+1})}{P(B_i)} \right)$$

$$S_{i+1} - S_i = -nR \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right) + \frac{n\gamma R}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_{i+1}}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_0}{P_1} \right)$$

$$S_{i+1} - S_i = \frac{n\gamma R}{\gamma-1} \ln \left(\left[\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right] \right) = -nR \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right)$$

$$S_i \text{ est une suite arithmétique de raison } -nR \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right)$$

$$\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_0 = i \cdot nR \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right)$$