

On applique le 1^{er} principe de la thermodynamique à un système qui subit une transformation isobare.

système : calorimètre + masse m d'eau

système fermé adiabatique $Q = 0 = \Delta H$

$H = H_{\text{calorimètre}} + H_{\text{eau}}$ H est une fonction extensive donc

$$\Delta H = \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{eau}} \quad /$$

$$\Delta H = C(\theta_f - \theta_0) + mc(\theta_f - \theta_1) = 0$$

$$C\theta_f - C\theta_0 + mc\theta_f - mc\theta_1 = 0 \Leftrightarrow \theta_f(C + mc) = C\theta_0 + mc\theta_1$$

$$\theta_f = \frac{C\theta_0 + mc\theta_1}{C + mc} = \frac{1700 \times 15 + 0.1 \times 4180 \times 80}{1700 + 0.1 \times 4180} \approx 27.8^\circ\text{C} \quad /$$

TD 14-AD4- Groupe 2

a) Un système fermé est un système permettant l'échange d'énergie mais pas de masse.
 Un système ouvert est un système qui échange de la matière et de l'énergie avec son environnement.

Un système isolé est un système n'échangeant ni matière ni énergie avec un milieu extérieur.

Une transformation adiabatique est une transformation qui ne produit pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur ($Q=0$).

Une transformation isochore est une transformation qui se produit à volum constant.

Une transformation isobare est une transformation qui se produit à pression constante.

b) 1^{er} principe de thermodynamique : Pour tout système fermé, on a

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q$$

avec $\left\{ \begin{array}{l} W \text{ le transfert mécanique} \\ Q \text{ le transfert thermique} \\ E_c \text{ l'énergie cinétique macroscopique} \\ U \text{ l'énergie interne} \end{array} \right.$

c) Lorsque le système est isolé, il n'y a pas d'échange d'énergie avec l'extérieur
 donc $\Delta U + \Delta E_c = 0$

d) Lorsque le système est au repos macroscopique, $\Delta E_c = 0$ car il n'y a pas d'énergie macroscopique
 $\Delta U = W + 0$

e) Le système est soumis uniquement à des forces de pression
 donc $W = - \int P_{ext} dV$ est le travail reçu

$$P = \frac{\text{force}}{\text{surface}}$$

et P est la pression et elle s'exprime en bar (ou en Pascal $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$)
 dV en $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

f) Le système est au repos macroscopique ($\Delta U = W + Q$) et il est soumis uniquement à des forces de pression et la transformation est isochore ($V = \text{const}$)

$$\text{donc } \Delta U = W + Q$$

$$\Leftrightarrow \Delta U = -P^0 (V_f - V_i) + Q$$

$$\Leftrightarrow \Delta U = Q \quad (\text{car } V_f = V_i = V)$$

g) Le système est au repos macroscopique soumis à des forces de pressions $P_i = P^0 = P_f$

$$\text{donc } \Delta U = W + Q \Leftrightarrow V_f - V_i = -P^0 (V_f - V_i) + Q \Leftrightarrow \underline{V_f + P^0 V_f - (V_i + P^0 V_i) = Q}$$

b) avec $H = U + PV$

i) donc pour une transformation monobare

$$P_i = P_f = P_0$$

$$H_i = U_i + P_0 V_i$$

$$H_f = U_f + P_0 V_f$$

1^{er} principe

$$\Delta H = Q$$

$$[PV] = \text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{J}$$

AD5: TD 14 Groupe 3.

1) on exprime la capacité thermique massique de l'eau liquide :

$$c = 4,2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

2) on donne la variation d'énergie interne :

Par définition,

$$\Delta U = C_v(\theta_f - \theta_i) = m c_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_i)$$

Pour $m = 1 \text{ kg}$,

$$\Delta U = 1 \times 4,2 \times 10^3 (80 - 10) = 2,5 \times 10^5 \text{ J}$$

3) Pour une phase condensée, $C_p = C_v$

$$\text{Or, } \Delta H = C_p(\theta_f - \theta_i) = C_v(\theta_f - \theta_i) = \Delta U = 2,5 \times 10^5 \text{ J}$$

4) on a la réaction de vaporisation suivante :



• La température de vaporisation de l'eau sous un bar est 100°C .

• L'eau reçoit de la chaleur lors de la vaporisation car

$$\Delta U > 0$$

$$\text{à } P^0 = 1 \text{ bar } \Delta H = Q > 0$$

De plus, sa température varie car $\Delta U > 0$!

Non! un changement d'état de fait à TEMPERATURE CONSTANTE

• On exprime la variation d'enthalpie de la transformation :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{échauffement}} + \Delta H_{\text{rc}}$$

$$= m c_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_i) + \xi \Delta_r H^\circ$$

où ξ est l'avancement de la réaction de vaporisation.

ici on est à température constante

$$\Delta H = \Delta H_{\text{vap}} = m l_{\text{vap}} = n \Delta_r H^\circ_{\text{vap}}$$

$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$
J. kg⁻¹ quantité vaporisée J. mol⁻¹

a) L'eau à l'état gazeux est assimilée à un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

$$\Leftrightarrow \frac{V}{n} = v = \frac{RT}{P}$$

pour $H_2O(g)$: $v_{H_2O(g)} = \frac{8,314 \times (273,15 + 25)}{10^5} = 2,48 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

pour l'air (80% N_2 + 20% de O_2): $v_{air} = 0,8 \times v_{N_2} + 0,2 \times v_{O_2} = \underline{2,48 \times 10^{-2} \text{ m}^3}$

Le volume molaire est la même ~~constant~~, peu importe le gaz étudié à la même température

b) At volume constant: $C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT}$

avec $\begin{cases} U_{\text{m}} \text{ en Joule.mol}^{-1} \\ C_{\text{vm}} \text{ en J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{cases}$ pour 1 GP $U_{\text{m}} = C_{\text{vm}} \times T$

c) De même, $C_{pm} = \frac{dH_m}{dT}$ à pression constante.
 et $\begin{cases} H_m \text{ en J.mol}^{-1} \\ C_{pm} \text{ en J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{cases}$ — pour 1 GP $H_m = C_{pm} \times T$

Alors, $\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial(RT)}{\partial T}$

Alors, $\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial(PV)}{\partial T}$

(=) $C_{pm} = C_{vm} + R$ - (Relation de Mayer)

Alors, comme $C_{pm} = 8 C_{vm}$, on a :

$$C_{vm}(x-1) = R$$

$$(\Rightarrow) C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$\text{et } \frac{C_{pm}}{\delta} = \frac{R}{\delta - 1}$$

$$\Rightarrow C_{pm} = \frac{\delta}{\delta-1} \times R$$

e) La relation entre capacité thermique massique et la capacité thermique molaire est :

$$\underline{C = c \cdot M} \quad \text{avec} \begin{cases} M \text{ la masse molaire. } (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ c \text{ la capacité thermique massique } (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}) \\ C \text{ la capacité thermique molaire. } (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{cases}$$

Avec $\gamma = 1,4$: A) Ces relations ne sont valables que pour des gaz.

$$\star C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad \text{A.N. : } \underline{C_{pm} = \frac{1,4 \times 8,314}{0,4} = 29,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\star C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{C_{pm}}{\gamma} \quad \text{A.N. : } \underline{C_{vm} = \frac{29,1}{1,4} = 20,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

Capacité thermique massique de l'eau :

$$C_{\text{eau}} = \frac{C_{pm}}{M_{\text{eau}}}$$

$$\text{A.N. : } C_{\text{eau}} = \frac{29,1}{1,8 \times 10^{-3}} = \cancel{4186} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \left. \begin{array}{l} 1,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{pour de l'eau} \\ \text{sous forme} \\ \text{vapeur} \end{array}$$

On remarque que ~~$C_{\text{eau}} \gg C_{pm}$~~ et ~~$C_{\text{eau}} \gg C_{vm}$~~ alors que leurs volumes

molaires sont les mêmes.
 $C_{\text{eau}}(\text{liquide}) = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > C_{\text{eau}}(\text{gaz})$