

CTE – Chapitre B Exercice

Premier principe – Bilans d'énergie

VI - Principes de calorimétrie

VI.1 - Exemple 1 : détermination d'une température finale d'équilibre dans un calorimètre

a - Position du problème

Soient deux corps 1 et 2, aux températures initiales T_{I1} et T_{I2} , mis en contact à l'intérieur d'un calorimètre (voir figure 1.1) rigide, dont les parois sont entièrement calorifugées et munies d'une petite ouverture permettant un contact uniquement mécanique entre l'intérieur et l'extérieur (pas d'échange thermique ou de matière par cette ouverture). L'extérieur du calorimètre est l'atmosphère à la pression $p_0 = Cste$. L'ensemble est à l'équilibre macroscopique dans le référentiel du laboratoire.

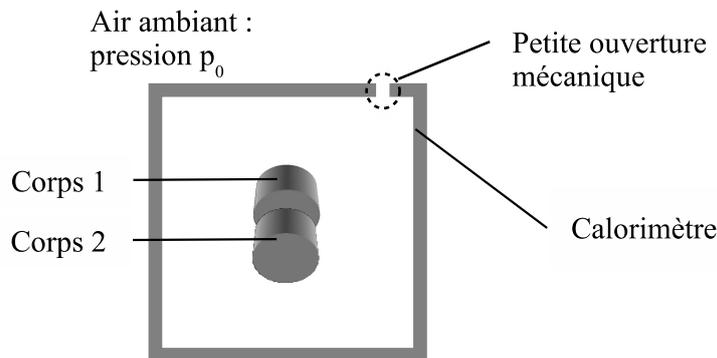


FIGURE 1.1 – Schéma de principe.

On considère que la capacité thermique du calorimètre¹ est négligeable devant celles des deux corps. On considère que les capacités thermiques des deux corps sont indépendantes de la température. On souhaite déterminer les températures finales des deux corps à l'équilibre.

b - Résolution

1. Analyse de l'énoncé.

A À l'équilibre final, on a forcément par définition d'un équilibre thermique $T_{F1} = T_{F2} = T_{Fc}$. On notera cette température d'équilibre T_F .

B L'intérieur du calorimètre est en contact mécanique avec l'atmosphère via la petite ouverture : les évolutions des systèmes à l'intérieur du calorimètre, et du calorimètre lui-même, sont donc monobares puisque $p_{ext} = p_0 = Cste$.

C Il n'y a aucune force autre que celles de pression qui travaillent ($W' = 0$) et tous les systèmes sont à l'équilibre mécanique initialement et finalement sans contrainte ($p_{I1} = p_{ext}$, $p_{F1} = p_{ext}$, $p_{I2} = p_{ext}$, $p_{F2} = p_{ext}$, $p_{Ic} = p_{ext}$, $p_{Fc} = p_{ext}$).

2. Étude des différents systèmes {corps 1}, {corps 2}, {calorimètre « c »}.

— Compte tenu de B et C, on peut écrire, pour le corps 1 : $Q_1 = \Delta H_1 - W'_1 = \Delta H_1$ car l'évolution est monobare et entre deux états d'équilibre mécanique sans contrainte et qu'il n'y a pas d'autres forces que celles de pression qui travaillent. De même, $Q_2 = \Delta H_2$ et $Q_c = \Delta H_c$.

1. Entendu comme l'enceinte du calorimètre et éventuellement le matériel intérieur ou les instruments utilisés (thermomètres, etc.).

- Compte tenu de B, tous les systèmes ont leur pression fixée par celle de l'atmosphère, donc ils évoluent à pression constante, donc pour chacun des systèmes on peut écrire $dH = C_p dT$ par définition de la capacité thermique à pression constante. On a donc

$$\Delta H_{I \rightarrow F} = \int_{T_{I1}}^{T_{F1}} C_{p1} dT = C_{p1} \int_{T_{I1}}^{T_{F1}} dT \quad \text{car d'après l'énoncé } C_{p1} \text{ est indépendante de la température}$$

d'où

$$\Delta H_{I \rightarrow F} = C_{p1}(T_{F1} - T_{I1})$$

- Compte tenu de A, $T_{F1} = T_F$, d'où

$$\Delta H_{I \rightarrow F} = C_{p1}(T_F - T_{I1})$$

De même :

$$\Delta H_{I \rightarrow F} = C_{p2}(T_F - T_{I2})$$

$$\Delta H_{I \rightarrow F} = C_{pc}(T_F - T_{Ic})$$

3. Étude du système global {corps 1 + corps 2 + calorimètre « c »}.

- Ce système global ne peut pas échanger thermiquement avec l'extérieur car les parois du calorimètre sont calorifugées, donc $Q = 0$.
- L'évolution est monobare, entre deux états d'équilibre mécanique sans contrainte et il n'y a pas d'autres forces que celles de pression qui travaillent, donc $Q = \Delta H_{I \rightarrow F} - W' = \Delta H_{I \rightarrow F}$. Et donc :

$$\Delta H_{I \rightarrow F} = Q = 0$$

- L'enthalpie est une grandeur extensive, donc l'enthalpie d'un ensemble de systèmes est la somme des enthalpies des systèmes :

$$H = H_1 + H_2 + H_c$$

- On a donc aussi

$$\Delta H_{I \rightarrow F} = \Delta H_{I \rightarrow F} + \Delta H_{I \rightarrow F} + \Delta H_{I \rightarrow F} = C_{p1}(T_F - T_{I1}) + C_{p2}(T_F - T_{I2}) + C_{pc}(T_F - T_{Ic})$$

- La capacité thermique du calorimètre est négligeable donc on peut sans doute négliger le terme $C_{pc}(T_F - T_{Ic})$.

- Finalement :

$$C_{p1}(T_F - T_{I1}) + C_{p2}(T_F - T_{I2}) = \Delta H_{I \rightarrow F} = Q = 0$$

dont on déduit

$$T_F = \frac{C_{p1}T_{I1} + C_{p2}T_{I2}}{C_{p1} + C_{p2}}$$

On remarque que dans un calorimètre la température finale est la moyenne des températures initiales pondérées par les capacités thermiques. Ce résultat est vrai quel que soit le nombre de corps en contact thermique à l'intérieur du calorimètre.

c - Remarques

- La température finale étant une moyenne pondérée de températures initiales, sa valeur est toujours comprise entre les valeurs extrêmes des températures initiales.
- On a évidemment $Q = Q_1 + Q_2$, or $Q = 0$ donc $Q_1 = -Q_2$. Les deux transferts thermiques sont opposés : un corps cède de l'énergie (transfert thermique négatif), l'autre le reçoit (transfert thermique positif). Le premier principe ne permet pas de déterminer lequel cède auquel. Seul le deuxième principe permettra de démontrer que le corps le plus chaud (température la plus élevée) cède spontanément de l'énergie thermique au plus froid (température la plus faible).
- Si les deux corps sont de même nature et de même taille, alors $C_{p1} = C_{p2}$ et $T_F = \frac{T_{I1} + T_{I2}}{2}$.
- Si la capacité du calorimètre n'est pas négligée, on a le résultat :

$$T_F = \frac{C_{p1}T_{I1} + C_{p2}T_{I2} + C_{pc}T_{Ic}}{C_{p1} + C_{p2} + C_{pc}}$$

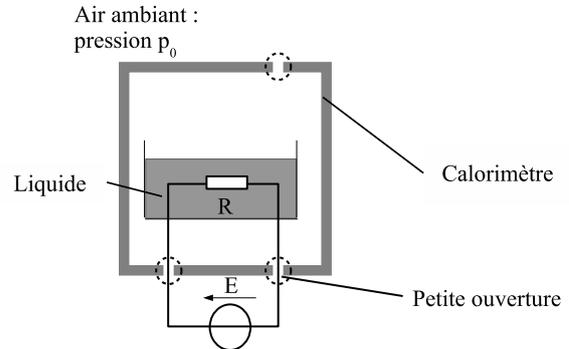
- Si les corps 1 et 2 sont des p.c.i.i., alors pour $i \in \{1; 2\}$, $C_{pi} = C_{Vi} = C_i$.

VI.2 - Exemple 2 : détermination de la capacité thermique d'un liquide par la méthode de Joule

a - Position du problème

Soit un corps liquide à la température initiale T_I . On plonge dans ce liquide un résistor de résistance R . Un récipient contenant le liquide, le résistor et un thermomètre est placé dans un calorimètre rigide, dont les parois sont entièrement calorifugées. Le calorimètre est muni de petites ouvertures permettant un contact mécanique avec l'atmosphère (pas d'échange thermique ou de matière par cette ouverture) et permettant de faire passer des fils électriques pour brancher le résistor à un générateur de tension de fem E , placé à l'extérieur du calorimètre (voir figure ci-contre). L'atmosphère à la pression $p_0 = Cste$.

L'ensemble est à l'équilibre macroscopique dans le référentiel du laboratoire.



On allume le générateur de tension pendant une durée Δt . À la fin de cette durée, on mesure la température du liquide qui est T_F .

On considère que les capacités thermiques du calorimètre, du récipient, du thermomètre, des fils et du résistor négligeables devant celle du liquide. On considère que la capacité thermique du liquide, notée C , est indépendante de la température.

On souhaite déterminer la capacité thermique du liquide.

On propose deux résolutions, qui illustrent le rôle crucial de la définition du système (et de ce qui est considéré comme extérieur au système), dans la rédaction de la réponse.

b - Résolution 1

On considère le système {liquide + calorimètre + résistor + thermomètre + récipient}. Le résistor est inclus dans le système. L'extérieur, c'est-à-dire ce qui est en contact avec la frontière du système, est constitué de l'atmosphère et du générateur de tension de fem E .

Avec un raisonnement tout à fait similaire à celui mené à l'exercice 1, on trouve rapidement, pour le système global :

$$C(T_F - T_I) = \frac{\Delta H}{I \rightarrow F} = Q + W'$$

avec

$$Q = 0$$

puisque les parois du calorimètre sont calorifugées.

À la différence de l'exemple 1, il y a un travail autre que celui des forces de pression : le travail électrique fourni par le générateur de tension et reçu par le résistor. On trouve ce travail à partir de la puissance électrique fournie par le générateur :

$$\mathcal{P}_{elec} = \frac{E^2}{R}$$

ce qui mène à

$$W' = \mathcal{P}_{elec} \Delta t = \frac{E^2}{R} \Delta t$$

Finalement, on trouve :

$$C = \frac{\frac{E^2}{R} \Delta t}{T_F - T_I}$$

c - Résolution 2

On considère le système {liquide + calorimètre + thermomètre + récipient}. Le résistor n'est plus inclus dans le système. L'extérieur, c'est-à-dire ce qui est en contact avec la frontière du système, est constitué de l'atmosphère et du résistor. Le générateur de tension n'est plus en contact avec le système.

Avec un raisonnement tout à fait similaire à celui mené à l'exercice 1, on trouve rapidement, pour le système global :

$$C(T_F - T_I) = \frac{\Delta H}{I \rightarrow F} = Q + W'$$

mais maintenant

$$Q \neq 0$$

puisque le résistor fournit un transfert thermique dû à l'effet Joule, que le système reçoit. En revanche, il n'y a plus de travail de forces autres que celles de pression s'exerçant sur le système puisque le générateur n'est plus en contact avec le système, donc $W' = 0$. On trouve le transfert thermique, grâce à la puissance Joule, qui est une puissance thermique

$$\mathcal{P}_J = RI^2$$

ce qui mène à

$$Q = \mathcal{P}_J \Delta t = RI^2 \Delta t$$

Finalement, on trouve :

$$C_p = \frac{RI^2 \Delta t}{T_F - T_I}$$

et, compte tenu de $E = RI$, on retrouve bien :

$$C_p = \frac{\frac{E^2}{R} \Delta t}{T_F - T_I}$$

VI.3 - Exemple 3 : détermination de la capacité thermique d'un liquide par la méthode de Joule

a - Position du problème

On place 300 g d'eau liquide à 20 °C dans un congélateur (considéré comme un thermostat) à -18 °C et à la pression atmosphérique considérée constante.

Quel transfert thermique sera échangé par l'eau avec le congélateur si on y laisse l'eau très longtemps ?

Données :

- chaleur latente de fusion de l'eau à 0 °C : 333 kJ kg⁻¹ ;
- capacité thermique massique de la glace : 2,1 kJ K⁻¹ kg⁻¹ ;
- capacité thermique massique de l'eau liquide : 4,2 kJ K⁻¹ kg⁻¹.

On supposera les capacités thermiques massiques indépendantes de la température.

b - Résolution**Appropriation**

Le système étudié est l'eau. L'extérieur à ce système est le congélateur.

Notations utiles à la lecture de l'énoncé :

- m la masse d'eau ;
- $T_I = 20$ °C ;
- $T_{ext} = -18$ °C ;
- p la pression ;
- Q le transfert thermique réponse à la question ;
- l_f la chaleur latente de fusion de l'eau ;
- c_{liq} capacité thermique massique de l'eau liquide ;
- c_g capacité thermique massique de la glace.

Notations sans doute utiles compte tenu du problème étudié :

- T^* la température de solidification de l'eau à la pression atmosphérique ;
- T_F la température finale du système étudié.

Analyse

L'eau liquide et l'eau solide peuvent être modélisées par des phases condensées incompressibles et indilatables. L'obtention des glaçons se fait en trois étapes :

1. refroidissement de l'eau liquide de 20°C à 0°C ;
2. solidification de l'eau liquide en eau solide (glace) ;
3. refroidissement de la glace de 0°C à -18°C .

Le congélateur et l'eau sont en contact thermique (ils peuvent échanger de l'énergie thermique) donc à l'équilibre thermique final, on a $T_F = T_{ext}$.

Réalisation

1. La première étape est réalisée de façon monobare, sans autres travaux que ceux des forces de pression et entre deux états d'équilibre mécanique sans contrainte. On a donc, pour cette étape : $Q_1 = \Delta H_{I \rightarrow *}$. L'eau liquide est considérée comme une p.c.i.i., donc

$$\Delta H_{I \rightarrow *} = \int_{T_I}^{T^*} C_{liq} dT = \int_{T_I}^{T^*} m c_{liq} dT$$

Or les capacités thermiques massiques sont considérées indépendantes de la température, donc :

$$\Delta H_{I \rightarrow *} = m c_{liq} \int_{T_I}^{T^*} dT = m c_{liq} (T^* - T_I)$$

Enfin :

$$Q_1 = m c_{liq} (T^* - T_I)$$

2. La deuxième étape se fait à température constante T^* . En effet, le système est un corps pur thermo-élastique diphasé, donc sa variance est égale à 1. Or la pression est imposée par l'atmosphère, donc la température ne peut pas varier. Le transfert thermique est donc une enthalpie de transition de solidification à la température T^* :

$$Q_2 = H_{sol}(n, T^*, p(T^*)) - H_{liq}(n, T^*, p(T^*)) \equiv H_{liq \rightarrow sol}(n, T^*) = m h_{liq \rightarrow sol}(T^*)$$

Comme la solidification est l'opposée de la fusion, on a $h_{liq \rightarrow sol} = l_{sol} = -l_f$. Donc :

$$Q_2 = -m l_f$$

3. La troisième étape est réalisée de façon monobare, sans autres travaux que ceux des forces de pression et entre deux états d'équilibre mécanique sans contrainte. On a donc, pour cette étape : $Q_3 = \Delta H_{* \rightarrow F}$. L'eau liquide est considérée comme une p.c.i.i., donc

$$\Delta H_{* \rightarrow F} = \int_{T^*}^{T_F} C_g dT = \int_{T^*}^{T_F} m c_g dT$$

Or les capacités thermiques massiques sont considérées indépendantes de la température, donc :

$$\Delta H_{* \rightarrow F} = m c_g \int_{T^*}^{T_F} dT = m c_g (T_F - T^*)$$

Enfin :

$$Q_3 = m c_g (T_F - T^*)$$

Finalement :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = m c_{liq}(T^* - T_I) - m l_f + m c_g(T_F - T^*) \quad \text{avec} \quad T_F = T_{ext}$$

Application numérique :

$$Q = 0,3 \text{ kg} \times 4,2 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1} \times (0 - 20)\text{K} - 0,3 \text{ kg} \times 333 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1} + 0,3 \text{ kg} \times 2,1 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1} \times (-18 - 0)\text{K}$$

$$Q = -1,36 \cdot 10^5 \text{ J} = -1,4 \cdot 10^3 \text{ kJ} = -1,4 \text{ MJ}$$