

EMD de Thermodynamique

Exercice :

- 1- Montrer que pour un corps pur : $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V(1 - \alpha T)$ et $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = V(P_\chi - \alpha T)$
- 2- Etablir l'expression de l'écart au gaz parfait ($U - U^*$) sous la pression pour un gaz réel dont l'équation d'état est :

$$P V = (R + a P) T + b P$$

Où a et b sont des constantes indépendantes de P et de T.

- 3- En déduire ($U - U^*$) pour H_2S à $P = 0,505 \cdot 10^6$ Pa, $T = 300^\circ C$, $a = 0,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$ et $b = 2,99 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Problème :

Une mole de gaz parfait se détend dans un cylindre contre une pression extérieure constante de 0,4 atm, la pression initiale est de 10 atm, la pression finale est de 0,4 atm.

La température est maintenue constante et égale à $0^\circ C$.

- 1- Quelle est la quantité d'énergie mécanique fournie par le gaz au milieu extérieur ?
- 2- Quelles sont les variations d'énergie interne et d'enthalpie du gaz ?
- 3- Quelle est la quantité de chaleur reçue du milieu extérieur par le gaz ?
- 4- Quelle est la variation d'entropie totale de cette transformation ?

Corrigé EMD THERMO 2011/2012

Exo1:

$$1) \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V(1 - \alpha T)$$

$$H = U + PV \rightarrow dH = dU + PdV + VdP \text{ et } dU = \delta Q + \delta W$$

$$\text{avec } \delta Q = TdS \text{ et } \delta W = -PdV \text{ donc } dH = TdS + VdP$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = -SdT + VdP \quad \text{Donc}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \text{ or } dG \text{ est une D.T.E}$$

$$\text{Donc } \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V$$

Par définition du coefficient de dilatation α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V \quad \text{d'où } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -\alpha TV + V$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V(1 - \alpha T)$$

$$\text{En déduire } \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = V(P\chi - \alpha T)$$

$$H = U + PV \rightarrow U = H - PV \rightarrow dU = dH - d(PV)$$

$$\text{donc } dU = dH - PdV - VdP \rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - V \left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_T = V(1 - \alpha T) - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Par définition du coefficient de compression isotherme :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\chi V \text{ d'où } \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = V(1 - \alpha T)$$

$$V\chi - V \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = V(1 - \alpha T) - V(1 + \chi P) = V(\chi P - \alpha)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = V(\chi P - \alpha T)$$

2) L'expression (U-U*) est l'écart au gaz parfait, elle s'écrit:

$$U - U^* = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T^* \right] dP$$

$$U^* : \text{l'énergie interne du G.P} \rightarrow PV=RT$$

$$U : \text{l'énergie interne du G.R} \rightarrow PV=(R+aP)T+b$$

Donc :

$$\text{G.P} \rightarrow V^* = \frac{RT}{P} \text{ et } \left(\frac{\partial U^*}{\partial P} \right)_T = -P \left(\frac{\partial V^*}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial V^*}{\partial T} \right)_P \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial V^*}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2} \\ \left(\frac{\partial V^*}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \end{cases} \rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial U^*}{\partial P} \right)_T = -P \left(-\frac{RT}{P^2} \right) - T \left(\frac{R}{P} \right) = 0$$

$$\text{PUIS: G.R} \rightarrow V = \left(\frac{R}{P} + a \right) T + b \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + a \end{cases}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = -P \left(\frac{-RT}{P^2} \right) - T \left(\frac{R}{P} + a \right) = -aT$$

$$\text{Donc: } \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T^* \right] = -aT \rightarrow \int_0^P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T^* \right] dP$$

$$-\int_0^P aT \cdot dP = -aT \cdot P \rightarrow U - U^* = -aT \cdot P$$

3) Application Numérique :

$$A = 0,6 \text{ cm}^3 / \text{mol} \cdot ^\circ\text{C} = 0,6 \text{ cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$$

$$T = 300^\circ\text{C} = 573,15 \text{ K}$$

$$P = 0,505 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$U - U^* = -0,6 \cdot 10^{-6} \cdot 0,505 \cdot 10^6 \cdot 573,15$$

$$U - U^* = 172,5 \text{ J/mol}$$

Problème :

Etat initial (i)

$$P_i = 10 \text{ atm}$$

$$T_i = 0 + 273 = 273 \text{ K}$$

$n = 1$ mole de gaz parfait

Etat final (f)

$$P_f = 0,4 \text{ atm}$$

$$T_f = T_i = 273 \text{ K}$$

1/ Quantité d'énergie mécanique

C'est calculer le travail $\rightarrow \delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$

Par hypothèse On dit :

Contre une pression extérieure

\longleftrightarrow Transformation irréversible

C'est-à-dire : $P_{\text{ext}} \neq P_{\text{int}}$

$$P_{\text{ext}} = P_f = \text{Cte}$$

$$\text{Donc : } \delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV = -P_f \cdot dV$$

$$\text{En intégrant : } W_{\text{irréver}} = -\int -P_f \cdot dV = -P_f \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_f (V_f - V_i)$$

Déterminons V_f et V_i : Par hypothèse ;

C'est une transformation isotherme ($T = \text{cte}$)

$$P_f \cdot V_f = nR T_f = nR T \rightarrow V_f = nR T / P_f$$

$$P_i \cdot V_i = nR T_i = nR T \rightarrow V_i = nR T / P_i$$

Remplaçons V_f et V_i dans $W_{\text{irrév}}$

$$W_{\text{irrév}} = -nR T (1 - (P_f / P_i))$$

Application numérique :

$$R = 8,32 \text{ J / K.mole}, T = 273, P_f = 0,4 \text{ atm} = 0,4 \cdot 10^5 \text{ Pa},$$

$$P_i = 100 \text{ atm} = 10^6 \text{ Pa}$$

$$W_{\text{irrév}} = -1 \cdot (8,32) \cdot 273 (1 - (0,4 \cdot 10^5 / 10^6))$$

$$W_{\text{irrév}} = -2180,50 \text{ J}$$

2/ Variation d'énergie interne ΔU et d'enthalpie ΔH :

La transformation s'effectue à $T = \text{Cte} \rightarrow \Delta U = 0$

D'après la 2^{ème} loi de joule $H = H(T) \rightarrow \Delta H = 0$

3/Quantité de chaleur reçue

$$\Delta U = Q + W \rightarrow Q = -W + \Delta U$$

$$\Delta U = 0 \rightarrow Q = -W = +2180,50 \text{ J}$$

$$4/\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

$$\Delta S_{\text{syst}} = Q_{\text{syst}} / T_{\text{syst}} = -W / T_{\text{syst}} = nR T_{\text{syst}} / T_{\text{syst}} (1 - (P_f / P_i))$$

$$\Delta S_{\text{syst}} = 1,8,32 \cdot (1 - (0,4 \cdot 10^5 / 10^6)) = 7,98 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = Q_{\text{ext}} / T_{\text{ext}}$$

$T_{\text{ext}} = ?$, on suppose que la T° extérieure est égale à la T° ambiante

$$T_{\text{ext}} = 25^\circ\text{C} = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$Q_{\text{ext}} = -Q_{\text{syst}} \rightarrow \Delta S_{\text{syst}} = -Q_{\text{syst}} / T_{\text{ext}} = W/T_{\text{ext}}$$

$$\text{A.N : } \Delta S_{\text{ext}} = -2180,5 \text{ J} / 298 \text{ K} = -7,31 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = 7,98 - 7,31 = 0,67 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0 \rightarrow \text{cas irréversible.}$$