TD n° 5

1 a) Soit un système constitué par une mole de liquide pris dans des conditions de T et p pour lesquelles il pourrait être en équilibre avec sa vapeur. Soit L la chaleur latente de vaporisation à cette température et à cette pression. Montrer que $\Delta H = L$

b) On constate expérimentalement qu'il faut fournir 2255,32 J pour vaporiser 1 g d'eau sous la pression atmosphérique normale, à 100°C. Le volume spécifique de l'eau vapeur est dans ces conditions de 1.671 m³/kg

Quelle fraction de la chaleur ainsi fourni sert à accroître l'énergie interne de l'eau.

c) On vaporise de l'eau de 2 façons

– 1 g d'eau liquide prise à 100°C est enfermée dans un cylindre fermé par un piston qui est initialement au contact du liquide. On déplace le piston en maintenant toujours la pression à 1 bar et la température à 100°C on s'arrête lorsque toute l'eau est vaporisée

– On introduit 1 g d'eau liquide dans un récipient initialement vide d'un volume de 1,671 litre, la température étant de 100°C tout au long de la manipulation

Quel chaleur a dû fournir le thermostat dans chacun des cas ?

d) Quelle variation d'entropie subit 1 g d'eau se condensant à 100°C sous p = 1 bar.

e) On introduit 1 g d'eau liquide à 100°C dans un récipient de 1,671 l, initialement vide, maintenu à 100°C. Quelle est la variation d'entropie ? Calculer l'entropie créée.

2. a - Considérons une casserole remplie d'eau en train de bouillir. Définir un système ouvert et un système fermé avec cet exemple.

b - Exprimer dG pour une transformation élémentaire d'un système ouvert.

c - Identifier les coefficients différentiels

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$$

d - Montrer que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}.$$

e - Si l'on écrit

$$dG = -S\,dT + V\,dp + g\,dn$$

exprimer $\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{n,T}$ en fonction des autres variables.

f - Pour le benzène à l'état liquide et dans les conditions standards on trouve

S° molaire $= 268.94\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
Masse molaire $= 78\ g.$
Masse volumique $= 0.879\ g.cm^{-3}$
Capacité calorifique $= 1.626\ J.g^{-1}.K^{-1}$

Calculer la vaporisation d'enthalpie libre molaire du benzène passant de 25°C à 80°C sous p constante $= 1$ bar.

g - Pour des calculs rapides on peut considérer l'entropie comme constant au moins pour une variation assez faible de t. Δg de l'exercice précédent i Calculer la variation d'enthalpie molaire du benzène liquide passant à 25°C de 1 à 130 bars.

j Pour un corps sous forme gazeuse, le volume molaire ne peut jamais être pris comme constant en fonction de la pression. On peut souvent assimiler le gaz à un gaz parfait

Calculer la variation d'enthalpie libre molaire d'une vapeur passant de P_0 à P bars à température constante.

TD 5

1 a)

Δ : reservée aux fonctions d'états.

L : chaleur à fournir au liquide pour qu'il se vaporise à p et T cts.

$\cancel{\delta Q = C_p \, dT}$

$Q_p = L$

$H = U + pV$

$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

$\Delta H = \Delta U + \cancel{\Delta(pV)} \; V\Delta p + p\Delta V$

p cte $\Rightarrow \Delta p = 0$

$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

$= Q_p + W + p\Delta V$

$W = -p\Delta V$

$\Rightarrow \Delta H = Q_p \Rightarrow \Delta H = L$

b)

$L = 2255,32 \text{ J g}^{-1}$

$p = 10^5 \text{ Pa}$

$T = 373° \text{ K}$

$m = 1 \text{g} = 10^{-3} \text{ kg}$

$V_v = 1,671 \text{ m}^3/\text{kg} = 1,671 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{g}$ $\quad V_l = 0,0017 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{g}$

$\Delta U = Q + W$

$= L - p\Delta V$

ΔV = Volume gaz - Vol liquide $= 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{g}$

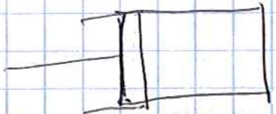
$p\Delta V = 1,67 \cdot 10^5$

$\boxed{\Delta U = 2088 \text{ J/g}}$

l'energie interne est donc la fraction de la chaleur fournie Fr :

donc : $Fr = \frac{2088}{2255} = 92\%$ de L (ΔH)

c)

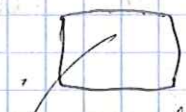


$p = cte = 10^5\ Pa$

$T = 373\ K$

~~$\Delta U = L - p\Delta V = Q + W$~~

$L = Q_p = 2255{,}32\ J$



$V_f = 1{,}671\ l$ $V_i = 1\ ml$

$m = 1g$ d'$H_2O(l)$

$T = 373\ K$

Pas de travail

amené à la m̂ T, m̂ p ⇒ m̂ état final

~~$\Delta U = L = 2255{,}32\ J$~~

$\Delta U = Q = Q_V$

$= 2088\ J/g$

d) :

ΔS_{eau} : $m = 1$

$T = 373\ K$

$p = 10^5\ Pa$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{-2255}{373} = -6{,}05\ J\,K^{-1}g^{-1}$$

$(Q_p\ vapo = -Q_p\ condens)$

e) :

$$\Delta S_2 = \frac{Q_v(irrev)}{T} = \frac{2088}{373} = 5{,}59\ J.K^{-1}g^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{\pi'}{T} = \underset{eb(p=cte)}{\Delta S_1} - \underset{eb(V=cte)}{\Delta S_2}$$

$$\Delta S = \underset{\overset{\|}{\frac{p\Delta V}{T}}}{\Delta_e S} + \underset{\overset{\|}{\frac{Q_v}{T}}}{\Delta_i S}$$

2 a)

syst fermé
2 phases

syst ouvert
1 phase

b) $G = H - TS$

$$dG = dQ + Vdp - TdS - SdT + g\,dn$$
$$= -SdT + Vdp + g\,dn$$

avec $g = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right) = \overline{G} = \mu^{\circ}_{eau}(T)$ (~~$\mathcal{F}$~~ réversible)

c) $dU = dQ - pdV$

$$[dU]_{V,n} = (dQ)_{V,n} = (TdS)_{V,n}$$

$$= \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T}$$

$$dU = dQ - pdV = TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$$

$$[dU]_{S,n} = -pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p$$

$$dG = -SdT + Vdp + g\,dn$$

$$[dG]_{p,n} = -SdT \quad \boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S}$$

$$[dG]_{T,n} = Vdp \quad \boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V}$$

$$[dG]_{T,p} = g\,dn \quad \boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = g}$$

d :

$$\Delta U = W + Q$$

$$dU = \delta W + \delta Q = -p\,dV + T\,dS + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$$

$*$ $dF = dU - TdS - SdT$

$$= -p\,dV + TdS - TdS - SdT + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$$

$$= -p\,dV - S\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{n,V} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} dn$$

$\Rightarrow$ entourage des égalités en bleu

$*$ $dG = dH - TdS - SdT$

$$= dU + p\,dV + V\,dp - TdS - SdT$$

$$= -p\,dV + TdS + p\,dV + V\,dp - TdS - SdT + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$$

$$= V\,dp - S\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} dn$$

$*$ $dH = dU + p\,dV + V\,dp$

$$= -p\,dV + TdS + p\,dV + V\,dp + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$$

$$= TdS + V\,dp + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} dn$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}}$$

e:

$$dG = -S\,dT + V\,dp + g\,dn$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{n,T} = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}\right)\right]_{n,T}$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial n}\left(\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}\right)\right]_{T,p}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = \bar{V}$$

f:

$$\Delta G = \int_{25}^{80} dG = \int_{25}^{80} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} dn$$

$$= \int_{25}^{80} -S\,dT$$

$$\left.\begin{matrix} p = cte \\ n = cte \end{matrix}\right] \quad \Delta G = \int dG = \int -S\,dT$$

$$S = f(T) = S^\circ + \int_{T^\circ}^{T} C_p \frac{dT}{T} = S^\circ + C_p \ln\frac{T}{T^\circ}$$

$$\Delta G = -\int \left(S^\circ + C_p \ln\frac{T}{T^\circ}\right) dT$$

$$= -S^\circ \Delta T - C_p \left[T \ln\frac{T}{T^\circ} - T\right]_{T^\circ}^{T}$$

$$C_m = \frac{C}{M} = \ldots$$

$$\Rightarrow \Delta G = -15400\ J$$

g: $\Delta G = -S\,\Delta T = -14800\ J$ 4% d'erreur i:

$$dG = V dp$$

$$\Delta G = \int V dp = V \Delta p$$

$$\Rightarrow 2575 \text{ J}$$

j: $dG = V dp$

$$\Delta G = RT \ln \frac{p}{p^\circ} = 8{,}32 \cdot 293 \ln 30$$

$$= 8433 \text{ J}$$