

groupe 2 :

Alicia Anon

Julie Desobe-Sorbyen

Cécilia Vuillemin

TD 07 - AD 1

a) 1^{er} principe élémentaire :

pour un système fermé

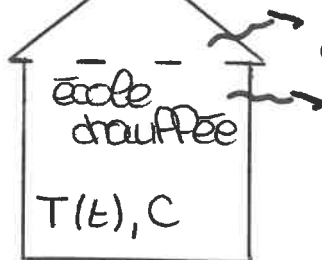
$$dU + dE_c = \delta W + \delta Q$$

$$U(t+dt) - U(t) + E_c(t+dt) - E_c(t) = \overbrace{\delta W}^{\substack{\text{travail} \\ \text{negu}}} + \overbrace{\delta Q}^{\substack{\text{transfert} \\ \text{thermique} \\ \text{negu}}}$$

variation d'énergie interne

variation d'énergie cinétique

b)



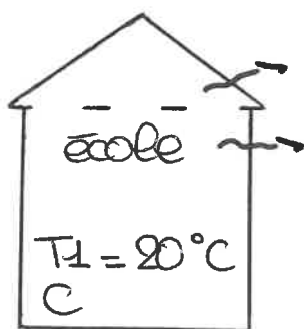
$$\delta Q_{\text{perdue}} = a C (T - T_{\text{ext}}) dt$$

$$\delta Q_{\text{perdue}} = a C (T - T_{\text{ext}}) dt$$

$$\Rightarrow a = \frac{\delta Q_{\text{perdue}}}{C (T - T_{\text{ext}}) dt}$$

$$\Rightarrow [a] = \frac{\cancel{J}}{(\cancel{J/K}) \times K \times s} = s^{-1}$$

c)



$$\delta Q_{\text{perdue}} = a C (T_1 - T_{\text{ext}}) dt$$

$t = 0$

c) 1^{er} principe élémentaire :

pour un système fermé
au repos macroscopique ($dE_c = 0$)
sans travail reçu ($\delta W = 0$)

$$dU + dE_c = \delta W + \delta Q$$

$$dU = - \delta Q_{\text{perdue}} \quad \underline{B}$$

$$\cancel{d}T = - a \cancel{d}(T - T_{\text{ext}}) dt$$

$$\frac{dT}{dt} = - a (T - T_{\text{ext}}) \rightarrow \text{à mettre sous forme canonique}$$

prendre toutes les étapes de la résolution

$$\Rightarrow T(t) = T_{\text{ext}} + (T_1 - T_{\text{ext}}) e^{-at}$$

d) au bout de 3h :

$$3h = 10\,800\text{s}$$

$$\text{car } 3h = 3 \times 3600\text{s}$$

$$T(10\,800) = T_{\text{ext}} + (T_1 - T_{\text{ext}}) e^{-at}$$

$$= -10 + (20 + 10) e^{-(7,9 \times 10^{-5})(10\,800)}$$

$$= -10 + 30 e^{-0,85}$$

$$= 2,8^\circ\text{C} \quad \underline{\text{oui}}$$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} + a(T - T_{\text{ext}}) &= 0 \\ (T - T_{\text{ext}}) &= A e^{-at} \\ \text{à } t=0 \quad T=T_1 \quad T_1 - T_{\text{ext}} &= A \end{aligned}$$

• Pour un gaz parfait, $\boxed{dU = C_v dT}$

Puis $dU = \delta Q - PdV$

$dS = \frac{\delta Q}{T}$

donc $dU = TdS - PdV$

$U(S, V)$

Ainsi, $dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{T(S, V)} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-P(S, V)} dV$

oui, mais on demande ici

d'où, pour une phase condensée

$dV \approx 0$

$\boxed{dU = CdT = TdS}$

• $dH = dU + d(PV)$
 $= dU + PdV + VdP$
 $= TdS - PdV + PdV + VdP$
 $= TdS + VdP$

Pour un gaz parfait, $\boxed{dH = C_p dT} = dU + d(PV)$
 $= C_v dT + d(nRT)$
 $= (C_v + nR) dT$

$\Rightarrow C_p = C_v + nR$

Pour une phase condensée, $\boxed{dH = CdT = dU}$

• Pour une transformation isochore, $\boxed{dU = TdS}$
 car le volume est constant

donc $dV = 0$

B

• Pour une transformation isobare, $dH = TdS$
car la pression est constante

donc $dP = 0$

• Pour une transformation adiabatique $Q = 0$

Donc $dS = \delta Y_e + \delta Y_c$ avec $\delta Y_e = \frac{\delta Q}{T}$

Ainsi $dS = \delta Y_c$

• Pour une transformation adiabatique $Q = 0$ et réversible $\delta Y_c = 0$
donc $dS = 0$

• Pour une transformation isobare et réversible : $P = P^0$ et $\delta Y_c = 0$
 $dH = TdS + \underbrace{VdP}_{=0}$

$\Rightarrow dS = \frac{dH}{T}$

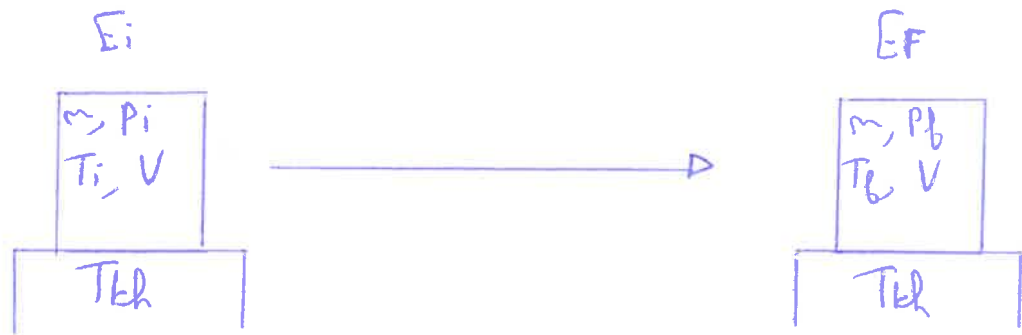
• Pour une transformation isochore : $V = \text{constante}$

$dU = TdS - PdV$

$\Rightarrow TdS = dU + \underbrace{PdV}_{=0}$

$\Rightarrow dS = \frac{dU}{T}$

B



a) La température finale est $T_f = T_{kh} = 200^\circ\text{C}$

b) Le vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait. Ainsi,

$$\begin{cases} P_i V = n R T_i \\ P_f V = n R T_f \end{cases} ; \text{ d'où } V = \frac{n R T_i}{P_i} = \frac{n R T_f}{P_f}$$

Ainsi, $P_f = \frac{T_f P_i}{T_i} = 1,2 \times 10^5 \text{ Pa}$ B

c) Syst = {vapeur d'eau}

D'après le premier principe de thermodynamique:

$$\Delta U + \underbrace{\Delta E_{\text{macro}}}_{=0} = W_p + Q$$

car le système ne bouge pas

de plus, $W_p = - \int_i^f P_{\text{ext}} dV = 0$

car le volume est constant (transformation isochore)

0

$$\text{Ainsi, } \Delta U = \frac{nR}{\gamma-1} (T_k - T_i) = Q \quad \checkmark$$

$$\text{d'où } Q = \frac{1 \times 8,31}{1,3 - 1} (200 - 120) = 2,2 \text{ kJ}$$

D'après le deuxième principe de thermodynamique :

$$\Delta S = \mathcal{Q}_e + \mathcal{Q}_k, \text{ où } \mathcal{Q}_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \quad \checkmark$$

$$\text{d) } \mathcal{Q}_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{2,2 \times 10^3}{200 + 273} = 4,65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \checkmark$$

e) Pour ~~un~~ gaz parfait : $dS = \delta \mathcal{Q}_e + \delta \mathcal{Q}_k$

$$\text{or } \delta \mathcal{Q}_e = \frac{\delta Q}{T} ;$$

De plus, d'après le premier principe pour un gaz parfait :

$$dU = C_v dT = \delta Q + \delta W_p, \text{ avec } \delta W_p = -P dV$$

$$\text{Ainsi, } \delta Q = C_v dT + P dV,$$

$$\text{donc on a : } \delta \mathcal{Q}_e = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v dT}{T} + \frac{P dV}{T}$$

Donc, on a bien montré que :

$$\underline{dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{P}{T} dV} \quad \underline{B}$$

AD3 TD7: e)

Groupe 11

De plus, ici on a une transformation isochore, donc,
 $dV=0$, d'où $dS = \frac{C_V}{T} dT$, on intègre :

$$\int_i^b dS = \int_i^b C_V \frac{dT}{T} \Leftrightarrow \Delta S = C_V \int_i^b \frac{dT}{T}$$

$$\text{Ainsi, } \Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

On passe à l'application numérique :

$$\Delta S = \frac{1 \times 8,31}{1,3-1} \ln \left(\frac{200+273}{120+273} \right) = 5,13 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\underline{f) \quad \mathcal{P}_c = \Delta S - \mathcal{P}_e = 5,13 - 4,65 = 0,48 \text{ J.K}^{-1}}$$

Conclusion?

$\mathcal{P}_c > 0 \rightarrow$ la transformation est irréversible.

TD 4 - AD 4

1) Transfert thermique reçu par l'eau:

• Réchauffement de 80°C à 100°C:

$$\Delta H_1 = Q_1 = m c_{eau,l} (100 - 80) = 1 \times 4180 \times 20 = 83600 \text{ J}$$

• Vaporisation isotherme à 100°C:

$$\Delta H_2 = Q_2 = m \Delta_{vap} H^\circ = 1 \times 2257 \times 10^3 = 2257 \times 10^3 \text{ J}$$

• Réchauffement de 100°C à 120°C:

$$\Delta H_3 = Q_3 = m c_{p,v} (120 - 100) = 1 \times 2010 \times 20 = 40200 \text{ J}$$

$\Delta H = Q$ car la transformation est isobare.

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$
extensivité de la fonction enthalpie.

$$\Rightarrow \text{Ainsi } Q_{\text{tot}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 83600 + 2257000 + 40200 = 2380800 \text{ J}$$

→ trop de CS!
7!!

2) Entropie massique de vaporisation: $= 2,38 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

$$\Delta S_{\text{vap}} = \cancel{S_{\text{éch}}} + \underset{0}{S_{\text{crée}}} = S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \text{ car vaporisation supposée réversible}$$

La Vaporisation est isotherme et isobare donc $T_{\text{ext}} = T_{\text{sat}} = 373,15 \text{ K}$
et $Q = \Delta H_{\text{vap}}^\circ$

$$\text{Ainsi } \Delta_{\text{vap}} S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_{\text{vap}}} = \frac{2257 \times 10^3}{373,15} = 6048,506 \text{ J.K}^{-1} \text{ kg}^{-1} = 6,05 \text{ kJ.K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

trop de CS!!!

3) Variation d'entropie de l'eau:

$$\text{Pour une transformation isobare: } dS = m c_p \frac{dT}{T}$$

$$\text{En intégrant } \Rightarrow \Delta S = m c_p \ln(T_2/T_1)$$

• Réchauffement de 80°C à 100°C:

$$\Delta S_e = m c_{eau,l} \ln\left(\frac{T_{\text{sat}}}{T_i}\right) = 4180 \ln\left(\frac{373,15}{353,15}\right) = 230,27 \text{ J.K}^{-1}$$

• Réchauffement de 100°C à 120°C:

$$\Delta S_v = m c_{p,v} \ln\left(\frac{T_f}{T_{\text{sat}}}\right) = 2010 \ln\left(\frac{393,15}{373,15}\right) = 104,94 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{Ainsi } \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_e + \Delta S_v + \Delta_{\text{vap}} S = 230,27 + 104,94 + 6048,506 = 6383,7 \text{ J.K}^{-1} = 6,38 \text{ J.K}^{-1}$$

1) nombre de chiffres significatifs (CS)
des résultats numériques

On a $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = -237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) = -228 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

* Pour un gaz parfait, on peut écrire:

$$\mu(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}}}{P^\circ} \right)$$

Or à l'équilibre, $\mu(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) = \mu(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}})$ ici on est à 25°C

Et pour l'eau liquide:

$$\mu(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) + RT \ln(a_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}})$$

$\underbrace{\quad\quad\quad}_{=0}$

Donc $\mu(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}})$

On peut ainsi écrire:

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}}}{P^\circ} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}}}{P^\circ} \right) = \frac{1}{RT} (\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}))$$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}} = P^\circ \exp \left(\frac{1}{RT} (\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}})) \right)$$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}} = 1 \times \exp \left(\frac{1}{8,31 \times 298} (-237 \times 10^3 - (-228 \times 10^3)) \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{P_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}} = 2,64 \times 10^{-2} \text{ bar} = P_{\text{vapsat}} \text{ à } 25^\circ\text{C}}$$
 B

* À l'équilibre, $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}}(T, P_{\text{sat}}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}}(T, P_{\text{sat}})$

à 100°C

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}}(T, P^\circ) = \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}}(T)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}}(T, P^\circ) = \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}}(T) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}(100^\circ\text{C})}{P^\circ} \right)$$

Ainsi

$$\boxed{\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}}(T) \neq \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}}(T)} \text{ avec } P_{\text{sat}}(100^\circ\text{C}) = P^\circ$$

$$\text{donc } \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}(\text{liq})(25^\circ\text{C}) \neq \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}(\text{liq})(100^\circ\text{C})$$

$$\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}(\text{gaz})(25^\circ\text{C}) \neq \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}(\text{liq})(25^\circ\text{C})$$