

www.pdf-cours.online

TD Thermodynamique - Série 1 : Révision

Exercice 1 : Coefficients calorimétriques (à faire à la maison)

Considérons une transformation élémentaire réversible, pour laquelle un système monophasique soumis aux seules forces pressantes. La quantité de chaleur infinitésimale δQ échangée peut s'exprimer par :

$$\text{Variables indépendantes : } (T, V) \rightarrow \delta Q = C_v dT + l dV$$

$$\text{Variables indépendantes : } (T, P) \rightarrow \delta Q = C_p dT + h dP$$

$$\text{Variables indépendantes : } (P, V) \rightarrow \delta Q = \lambda dP + \mu dV$$

Exprimer les coefficients : l , h , λ et μ en fonction des capacités calorifiques C_p et C_v et des dérivées partielles adéquates.

Exercice 2 : Coefficients thermoélastiques

Calculer les coefficients thermoélastiques :

coefficient de dilatation à pression constante : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

coefficient d'augmentation de pression à volume constant : $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

1) pour le gaz parfait

2) pour le gaz d'équation d'état : $P(V - nb) = nRT$

3) pour le gaz de Van der Waals d'équation d'état : $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$

Exercice 3 : Relation entre coefficients thermoélastiques et coefficients calorimétriques

A partir des définitions énoncées aux exercices 1) et 2) précédents, établir les relations qui existent entre les coefficients thermoélastiques et les coefficients calorimétriques. On établira successivement l , h , λ et μ en fonction de C_p et/ou C_v et des coefficients thermoélastiques qui conviennent.

Exercice 4 : Premières relations de Clapeyron

Les variables d'état pression P , volume V et température T sont reliées par une équation de type $f(P, V, T) = 0$ appelée équation d'état. On peut aussi écrire l'équation d'état, par exemple sous la forme $P = f(V, T)$ où la variable d'état P apparaît alors comme une fonction des variables indépendantes V et T .

Soient les différentielles totales :

$$dU = C_v dT + (l - P) dV \quad \text{et} \quad dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

Où C_v et l sont les coefficients calorimétriques qui dépendent des variables d'état.

- 1) Expliciter les relations imposées par le fait que dU et dS sont des différentielles totales.
- 2) On s'intéresse à l'équation d'état $PV - nRT = 0$ où n et R sont des constantes.

Calculer l ; montrer que C_v ne dépend pas de V , calculer les fonctions d'état U et S en supposant que C_v ne dépend pas de T .

- 3) On s'intéresse successivement aux équations d'état suivantes :

$$P(V - nb) - nRT = 0 \quad \text{et} \quad \left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) - nRT = 0$$

Reprendre les mêmes questions qu'en 2)

المعادلة الأساسية

TD Thermodynamique - Série 2

I) Energie libre, enthalpie libre

a) On désigne par G l'enthalpie libre ($G = H - TS$, H désigne l'enthalpie) et on note δW^* le travail autre que celui des forces de pression reçu par le système au cours d'une transformation infinitésimale.

- ❖ Donner l'expression générale de dG . En déduire la relation entre dG et δW^* pour une transformation élémentaire réversible isobare et isotherme.
- ❖ Donner les relations liant ΔG variations d'enthalpie libre et W^* travail autre que celui des forces de pression pour une transformation finie isobare et isotherme réversible puis irréversible.

b) Dans la suite, n'interviennent que les travaux des forces de pression et toutes les grandeurs thermodynamiques extensives se réfèrent à une mole.

Exprimer les différentielles dH en fonction de dP et dS , dF en fonction de dT et dV , dG en fonction de dT et dP . Ces relations restent-elles valables pour une transformation irréversible, ayant même état initial et même état final que la transformation réversible ?

- c) Déduire des propriétés des différentielles dH , dF , et dG , trois relations exprimant les dérivées partielles de l'entropie S par rapport aux variables V et P .
- d) Donner l'expression de la différentielle de l'enthalpie dH en fonction des différentielles dT et dP .
- e) Déduire l'expression du coefficient de Joule-Thomson :

$$J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

Rappeler la définition de coefficient α d'augmentation relative de volume à pression constante. Donner alors l'expression de J en fonction de T , V , α et C_p capacité molaire à pression constante. Quelle est la valeur de J pour un gaz parfait ?

II) Gaz de Clausius

L'énergie libre molaire d'un gaz de Clausius est :

$$F_M = C_M T (1 - \ln T) - \frac{a}{TV_M} - RT \ln(V_M - b)$$

Où

$$C_M = 28,5 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, a = 100 \text{ J.K.m}^6 \cdot \text{mol}^{-1}, b = 3,010^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } R = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 1) Quelle est l'équation d'état du gaz dans ce modèle ? (commencer par déterminer dF_M).
- 2) Quelle est l'entropie molaire du gaz ?
- 3) Quelle est son énergie interne molaire ?
- 4) Recalculer cette énergie interne sans passer par l'entropie molaire (*indication* : à partir de la première relation de Helmholtz établir d'abord la relation de Gibbs :

$$U_M = -T^2 \left[\frac{\partial (F_M/T)}{\partial T} \right]_{V_M}$$

- 5) On fait subir à une mole de ce gaz une détente de Joule-Gay-Lussac qui l'amène d'une température $T_1 = 273 \text{ K}$ et d'un volume $V_1 = 10^{-2} \text{ m}^3$ à un volume $V_2 = 2V_1$. Quelle est sa variation de température ? (on fera l'approximation de remplacer T_2 par T_1 dans le terme correctif $1/TV$).

III) Vaporisation de l'eau dans le vide

Une enceinte initialement vide de volume $V = 1 \text{ L}$ est thermostatée à la température $T_0 = 373 \text{ K}$. On y introduit une masse $m = 1,0 \text{ g}$ d'eau liquide prise à la température T_0 et à la pression $P_0 = 1 \text{ bar}$.

La pression de vapeur saturante de l'eau à cette température est : $P_{\text{sat}}(373 \text{ K}) = 1 \text{ bar}$. La vapeur d'eau est assimilable à un gaz parfait.

- 1) Déterminer la composition finale du système
- 2) Même question mais en introduisant maintenant une masse d'eau $m = 0,5 \text{ g}$.

Données :

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Masse molaire de l'eau : } M_{\text{eau}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Masse volumique de l'eau : } \rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

TD Thermodynamique II - Série 3

I) Diagramme P, T du Naphtalène

On considère les équilibres du naphtalène (noté N) gazeux avec le liquide ou le solide au voisinage du point triple. On donne en Pa la pression de la vapeur saturante (c'est-à-dire en présence de liquide, ou de solide) pour chacun de ces équilibres.

$$N_l \rightleftharpoons N_v \quad \ln P_l = 22,76 - \frac{5566}{T}$$

$$N_s \rightleftharpoons N_v \quad \ln P_s = 29,48 - \frac{7935}{T}$$

- a) Déterminer les coordonnées du point triple.
 b) Déterminer avec les hypothèses suivantes :

- ❖ Vapeur assimilable à un gaz parfait,
- ❖ Volume massique de la vapeur très grand devant ceux du liquide et du solide,

Les chaleurs latentes molaires de vaporisation et de sublimation au voisinage du point triple ($R=8,315 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

- c) En déduire la chaleur latente molaire de fusion au voisinage du point triple.
 d) Représenter le diagramme P,T du naphtalène.

II) Surfusion du naphtalène

Lorsque l'on refroidit rapidement un corps pur liquide en l'absence de toute impureté, on observe le phénomène de surfusion. Le liquide (dit surfondu) existe à une température de fusion sous la pression de travail.

La courbe de surfusion dans un diagramme P, T traduisant l'équilibre entre le liquide surfondu et la vapeur saturante, n'est que le prolongement de la courbe de vaporisation.

En se servant des données de l'exercice précédent,

- a) compléter le diagramme P, T avec la courbe de surfusion en pointillés. Donner son

équation $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Justifier le nom d'état métastable.

- b) Justifier que pour tout corps pur, la courbe de surfusion se situe au-dessus de celle de sublimation.

III) Liquéfaction du dioxyde de carbone

Un cylindre à parois diathermanes contient du dioxyde de carbone CO_2 et se trouve constamment en contact avec un thermostat à 0°C .

La pression initiale est $P_0 = 1.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, et son volume $V_0 = 100 \text{ litres}$.

On réduit réversiblement le volume du fluide jusqu'à $V = 1 \text{ litre}$. Dans la phase vapeur, on assimilera le gaz CO_2 à un gaz parfait.

- 1) Représenter la transformation considérée dans le diagramme (P, V) .
- 2) A quelle pression P a lieu le début de la condensation ? Comparer à la valeur expérimentale de la pression de vapeur de CO_2 à 0°C : $P_{exp} = 34.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.
- 3) Quel est le titre vapeur à la fin de l'expérience ?
- 4) Calculer le travail de compression ainsi que le transfert thermique reçu de la part du thermostat au cours de cette expérience.
- 5) Calculer la variation d'énergie interne ΔU , la variation d'enthalpie ΔH et la variation d'entropie ΔS au cours de cette transformation.

Données

- Masse molaire de CO_2 : $M = 44 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Etat critique : $P_C = 74 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $V_{m,C} = 0.095 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $T_C = 304 \text{ K}$
- Point triple : $T_\tau = 216 \text{ K}$ et $P_\tau = 5.1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
- Volume massique de la vapeur saturante à 0°C : $V_V = 0.0104 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$
- Masse volumique du liquide de saturation à 0°C : $\rho_L = 912 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- Chaleur latente de vaporisation massique à 0°C : $L_V = 232 \text{ KJ} \cdot \text{Kg}^{-1}$

Serie 2

$$\delta Q = C_v dT + l dV \quad (1)$$

$$\delta Q = c_p dT + h dP \quad (2)$$

$$\delta Q = h dP + \mu dV \quad (3)$$

$$T = T(P, V) \rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (4)$$

* (4) ds (1)

$$\delta Q = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + [C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + l] dV \quad (5)$$

* (4) ds (2)

$$\delta Q = [c_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + h] dP + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (6)$$

* Comparons (5) et (6) avec (3):

$$(5) \text{ et } (3) \quad \begin{cases} h = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\ \mu = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + l \end{cases}$$

$$(6) \text{ et } (3) \quad \begin{cases} h = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + h \\ \mu = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \end{cases}$$

* Il vient donc

$$C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + h \rightarrow h$$

$$C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + l = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \rightarrow l$$

$$l = (c_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P; \quad h = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

$$h = - (c_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V; \quad \mu = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$$

EX: 2

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

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

1. Gaz parfait:

$$\text{calcul de } \alpha: \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{P} \right) \right]_P$$

$$= \frac{1}{V} \left(\frac{nR}{P} \right) = \frac{1}{T}$$

$$\text{Calcul de } \beta: \quad P = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{P} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V} \right) \right]_V = \frac{1}{P} \cdot \frac{nR}{V} = \frac{1}{T}$$

$$\text{Calcul } \chi_T: \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nRT}{P} \right) \right]_T$$

$$= -\frac{nRT}{V} \left(-\frac{1}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$$

$$2) \text{ Gaz d'eq: } P(V - nb) = nRT$$

* Calcul de α :

$$V = \frac{nRT}{P} + nb$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{P} + nb \right) \right]_P$$

$$= \frac{nR}{P \cdot V} = \frac{1}{T}$$

$$\text{* Calcul de } \beta: \quad P = \frac{nRT}{V - nb}$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{P} \left[\frac{1}{P} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V - nb} \right) \right] \right]_V$$

$$= \frac{1}{P} \cdot \frac{nR}{(V - nb)}$$

$$= \frac{1}{T}$$

* Calcul de χ_T :

$$V = \frac{nRT}{P} + nb$$

$$\Rightarrow \chi_T = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nRT}{P} + nb \right) \right]_T$$

$$= -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right)$$

$$= \frac{1}{V} \frac{P(V-nb)}{P^2} = \frac{V-nb}{P \cdot V}$$

3) pour l'équation de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V-nb) = nRT$$

Calcul de α : www.pdf-cours.online

$$(E_1) \Leftrightarrow PV - nbP + \frac{n^2 a}{V} - \frac{n^3 ab}{V^2} = nRT$$

Dérivons α à $P = \text{cte}$ les 2 membres de cette eq

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{n^2 a}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{2n^3 ab}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nR$$

$$\text{Soit } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[P - \frac{n^2 a}{V^2} + \frac{2n^3 ab}{V^3} \right] = nR$$

$$\text{d'où } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{\left[P - \frac{n^2 a}{V^2} + \frac{2n^3 ab}{V^3} \right]}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{\left[PV - \frac{n^2 a}{V} + \frac{2n^3 ab}{V^2} \right]}$$

* Calcul de β :

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \Rightarrow \beta = \frac{1}{P(V-nb)}$$

Calcul de χ_T

EX 22 (suite)

3) Gaz de VDW

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V-nb) = nRT$$

$$(E_1) \Leftrightarrow PV - nbP + \frac{n^2 a}{V} - \frac{n^3 ab}{V^2} = nRT$$

Dérivons β à $T = \text{cte}$

$$V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - nb - \frac{n^2 a}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{2n^3 ab}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(P - \frac{n^2 a}{V^2} + \frac{2n^3 ab}{V^3} \right) = -(V-nb)$$

$$\Rightarrow \chi_T = \frac{1}{V} \cdot \frac{(V-nb)}{\left(P - \frac{n^2 a}{V^2} + \frac{2n^3 ab}{V^3} \right)}$$

$$\Leftrightarrow \chi_T = \frac{V-nb}{P \cdot V - \frac{n^2 a}{V} + \frac{2n^3 ab}{V^2}}$$

$$1^{\circ}) \quad l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P, \quad h = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

$$h = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V, \quad \mu = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$$

$$2^{\circ}) \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\chi_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Relation entre les coefficients calorimétriques et élastiques.

$$* l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$$

$$\text{or } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\alpha \cdot V} \quad \text{Donc } l = \frac{(C_p - C_v)}{\alpha V}$$

$$* h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

$$\text{or } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\beta P} \quad \text{Donc } h = \frac{(C_p - C_v)}{\beta \cdot P}$$

$$* h = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

$$\Rightarrow h = \frac{C_v}{\beta P}$$

$$* \mu = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{C_p}{\alpha V}$$

Rq: on peut introduire χ_T

Relation d'Euler

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

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$= 0 \left(\frac{1}{\chi_T V} \right) (\alpha V) \left(\frac{1}{\beta P} \right) = -1$$

$$\alpha = \beta P \chi_T$$

$$\begin{cases} h = \frac{C_v}{\beta P} \\ \alpha = \beta P \chi_T \end{cases} \Rightarrow h = \frac{C_v \alpha \chi_T}{\alpha}$$

Ex 4: $du = c_v dT + (P - P) dv$

$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{P}{T} dv$

* du dif. totale.

$dz = A(x,y) dx + B(x,y) dy$

dz est totale ou exacte si:

$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \Rightarrow dz = dz$

$\int dz$ intégrable $\rightarrow z(x,y) =$

$\begin{cases} \frac{\partial z}{\partial x} = A(x,y) \\ \frac{\partial z}{\partial y} = B(x,y) \end{cases} \rightarrow z(x,y)$

$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left[\frac{\partial(P-P)}{\partial T}\right]_v$

$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \frac{\partial P}{\partial T}$

* ds dif. total

$\left[\frac{\partial(c_v/T)}{\partial v}\right]_T = \left[\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right]_v$

$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \frac{P}{T^2}$

$\Rightarrow \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \frac{P}{T}$

(i) et (ii) $\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \frac{\partial P}{\partial T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \frac{P}{T}$

$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$

* Expression de $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$

(i) et (ii) $\Rightarrow \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \frac{\partial P}{\partial v}$
 $= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v - \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$

$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$

$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$

$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$

R. de Clapeyron

2) Gaz parfait $Pv = nRT = 0$ (E1)

$E_1 \Rightarrow P = \frac{nRT}{v}$

$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$

$= T \left[\frac{\partial \left(\frac{nRT}{v}\right)}{\partial T}\right]_v$

$= T \frac{nR}{v} = P$

Enfinement pour 1 G.P

$l = P$

$\Rightarrow du = c_v dT$

$u = \int c_v dT$

$= c_v T + u_0(v)$

** $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$

$= T \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nR}{v}\right)_v = 0$

donc c_v ne dépend pas de v

Donc $u = c_v T + u_0$ etc pure

(i) et (ii) \Rightarrow
 $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$
 $= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$

* La ent de S:

$ds = c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dv}{v}$

mais avons montré que c_v ne dépend pas de v , si on suppose en plus que c_v dépend de T

$S = c_v \ln T + nR \ln v + S_0$

EX 4^o (Suite)

3) $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

3.1) Gaz parfait

3.2) Gaz $P(V-nb) = nRT$

$$\begin{cases} l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ P = \frac{nRT}{V-nb} \end{cases}$$

$$\Rightarrow l = T \left(\frac{nR}{V-nb} \right)$$

$$l = P$$

** Montrons que C_V ne dépend pas de V

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nR}{V-nb} \right)_V = 0$$

donc C_V ne dépend pas de V

*** Calcul U (en supposant que U ne dépend pas de T)

$$dU = C_V dT \Rightarrow U = C_V T + U_0$$

(c'est pure)

Calcul S :

$$\begin{aligned} dS &= C_V \frac{dT}{T} + \frac{l}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \\ &= C_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V-nb} dV \end{aligned}$$

$$S = C_V \ln T + nR \ln |V-nb| + S_0$$

3.3 - Gaz de VDW

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V-nb) = nRT$$

$$\begin{cases} l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow l = T \left(\frac{nR}{V-nb} \right)$$

$$P = P + \frac{n^2 a}{V^2}$$

www.pdf-cours.online

Montrons que C_V ne dépend pas de V

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]_V \\ &= T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nR}{V-nb} \right) \right] = 0 \end{aligned}$$

C_V ne dépend pas de V .

** En l'absence on supposons que C_V ne dépend pas de T .

$$\begin{aligned} dU &= C_V dT + (l - P) dV \\ &= C_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV \end{aligned}$$

$$U = C_V T - \frac{n^2 a}{V} + U_0$$

* Calcul de S :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V-nb} dV \end{aligned}$$

$$dS = C_V \ln T + nR \ln |V-nb| + S_0$$

Série n-2.

Exercice I: énergie, enthalpie libre.

a) δw^* : travail utile: (autre que celui de P)

$\delta w_p = -Pdv$: travail infinitésimal de pression.

* Expression de dG:

Rappel: $G = H - TS$

$H = U + PV$

$dU = \delta Q + \delta w^* + \delta w_p$

$\Rightarrow dG = dH - Tds - sdt$

$= dU + PdV + VdP - Tds - sdt$

$= \delta Q + \delta w^* + \delta w_p + PdV + VdP - Tds - sdt$

$dG = \delta Q + \delta w^* + VdP - Tds - sdt$

Si transformation réversible: $\delta Q = Tds \Rightarrow \delta Q^{irr} < Tds$

$\Rightarrow dG = \delta w^* + VdP - sdt \leftarrow (E_1)$

cette expression est général.

* Si transformation isotherme isobare.

$P = ct \Rightarrow dP = 0$

$T = ct \Rightarrow dT = 0$

(E₁) devient alors: $dG = \delta w^*$

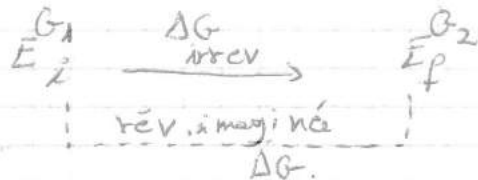
d'où $\Delta G = G_f - G_i = w^*$

le travail utile est évalué ici comme.

Variation de l'enthalpie libre.

* Si la transf. est irréversible

Dans ce cas on calcule la variation ΔG selon un chemin rev. qui a les mêmes états initiaux et finaux que la transf. irrév. (réelle)



$\Delta G = G_f - G_i$

Énoncé Entropique du second principe:

$ds = ds + dis$

avec: $ds = \frac{\delta Q^{irr}}{T}$: entropie échangée avec l'extérieur.

$dis > 0$: entropie créée à l'intérieur du système

$dis \geq 0$ (boxed)

Également $ds = \frac{\delta Q^{irr}}{T} + dis$

$\delta Q^{irr} = Tds - Tdis$

$\Rightarrow \delta Q^{irr} < Tds$

$\Rightarrow \delta Q^{irr} < Tds$

$\Rightarrow dG < \delta w^* + VdP - sdt$

* Si P = ct et T = ct, $dG < \delta w^*$

$G = G(T, P)$

$dG = \delta w^* + VdP - sdt$ (with arrows pointing to rev and irrév)

$ds = \frac{\delta Q^{irr}}{T} + dis$

www.pdf-cours.online

$\delta Q^{irr} = Tds - Tdis$

$\delta Q^{irr} < Tds$

$G = H - TS = U + PV - TS$

$dG = -PdV + \delta w^* + \delta Q^{irr} + PdV + VdP - Tds - sdt$

$= \delta w^* + (\delta Q^{irr} - Tds) + VdP - sdt$

$dG < \delta w^* + VdP - sdt$

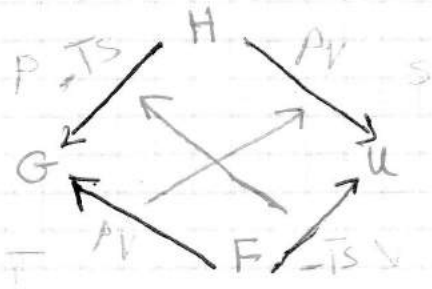
Si $\delta w^* = 0$ pas de travail utile \Rightarrow

$dG < VdP - sdt$ si T = ct et P = ct $dG < 0$ (boxed)

b) $* dH = dH(dP, ds)$

$* dF = dF(dT, dv)$

$* dG = dG(dT, dP)$



$dH = V dP + T ds$

$* dH = d(u + Pv) = du + Pdv + v dP$
 $= -Pdv + T ds + Pdv + T ds$
 $= -Pdv - SdT$

www.pdf-cours.online

$* dG = d(H - TS)$
 $= dH - T ds - SdT$
 $= T ds + v dP - T ds - SdT$

$dG = v dP - SdT$

Rq: Les variations des grandeurs d'état ne dépendent pas du chemin suivi lorsqu'on prend le même état initial et le même état final.

Donc la nature de la transf. n'affecte pas le calcul des variations.

c) Relation de Maxwell:

Écrivons que dH , dF et dG sont des différentielles totales (exactes)

$* dH \text{ dif tot} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$

$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s \leftarrow 1^{\text{ère}} \text{ relation de Maxwell.}$

$** dF \text{ dif tot} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$
 $\Rightarrow 2^{\text{ème}} \text{ r. de Maxwell.}$

$* dG \text{ dif tot} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$
 $\Leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$

d) Expression de l'enthalpie en fonction de T et P .

$dH = v dP + T ds$

$ds = \frac{c_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP$

$\Rightarrow dH = v dP + c_p dT + h dP$
 $= c_p dT + (v+h) dP$

e) L'expression du coefficient de Joule-Thomson. $J = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$

$\int J_{JT} = \frac{dT}{dP}$
 $\Leftrightarrow H = \text{cte}$

Rappels:

détente J.T.



détente $\Rightarrow dP < 0$

J.T $\Leftrightarrow dH = 0$

$dH = 0 \Rightarrow c_p dT + (v+h) dP = 0$

$\Rightarrow J = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = -\frac{v+h}{c_p} \text{ à } H = \text{cte}$

* Évaluons h , pour cela écrivons que

$ds = c_p \frac{dT}{T} + \frac{h}{T} dP$

est une chf tot.

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \frac{h}{T} \end{cases} \Rightarrow h = T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$$

mais $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ donc $h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

* Rappelons le coeff α :

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \Rightarrow h = -T \alpha v$$

* Calculons J : $J = \frac{v+h}{c_P} = \frac{-v - T \alpha v}{c_P}$

$$\Rightarrow J_{TR} = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{v}{c_P} (\alpha T - 1)$$

$\Rightarrow T = \frac{1}{\alpha} = T_i$ température d'inversion

* Si $\alpha T = 1 \Rightarrow J = 0 \Rightarrow dT = 0$

pas de variation de température le fluide a un comportement d.G.P.

* $\alpha T > 1 \Rightarrow J > 0$, or $dP < 0$

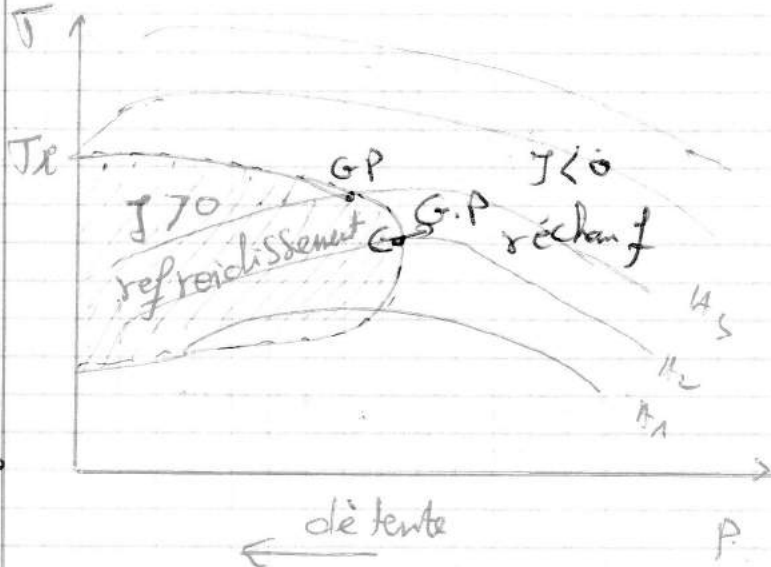
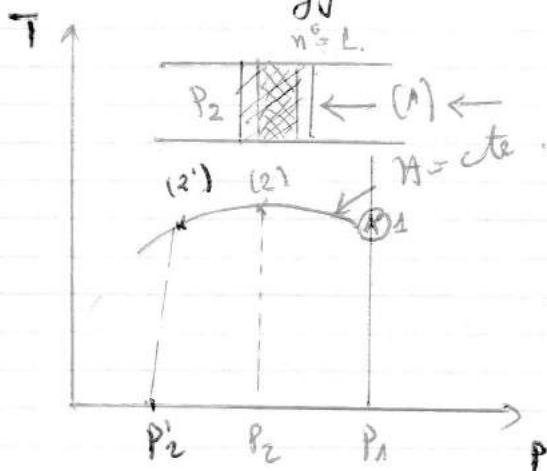
$\Rightarrow dT < 0$

\Rightarrow refroidissement

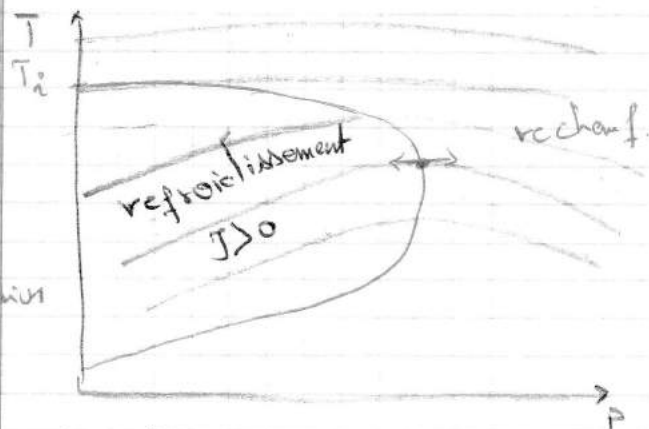
* $\alpha T < 1 \Rightarrow J < 0$, or $dP < 0$

$\Rightarrow dT > 0$

\Rightarrow réchauffement.



EX: 2 Gaz de Clausius



liquéfaction: une succession: détente \rightarrow compression:

EX 2: Gaz de Clausius:

soit l'énergie libre molaire:

$$F_M = C_M T (1 - \ln T) - \frac{a}{T} - RT \ln(v_{m,b})$$

1) Equation d'Etat pour le Gaz de Clausius.

en divisant dF par la quantité de matière on obtient dF_M :

$$\text{or: } dF = -S dT - P dV$$

$$\Rightarrow dF_M = -S_M dT - P dV_M$$

* dF_M est une chf totale.

$$dF_M = \left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F_M}{\partial V_M}\right)_T dV_M \quad (\text{ii})$$

* Comparons (i) et (ii)

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_V = -S_M & (\text{iv}) \\ \left(\frac{\partial F_M}{\partial V_M}\right)_T = -P & (\text{v}) \end{cases}$$

* Calculons $\left(\frac{\partial F_M}{\partial V_M}\right)_T$.

$$\left(\frac{\partial F_M}{\partial V_M}\right)_T = \frac{a}{TV_M^2} - \frac{RT}{V_M - b}$$

$$(iii) \Rightarrow \frac{a}{T \cdot V_M^2} - \frac{RT}{V_M - b} = -P$$

$$\Rightarrow \left(P + \frac{a}{TV_M^2}\right)(V_M - b) = RT$$

Il y a ici une grande analogie avec l'éq. de V.D.W.

Le remplacement du terme correctif $\frac{1}{V_M^2}$ par $\frac{1}{TV_M^2}$ ref. l'été en fait le remplacement d'une interaction de V.D.M. entre molécules non polaires par une interaction polaires cette interaction diminue avec T car l'agitation thermique contrarie alors la tendance quand les molécules voisines de s'orienter parallèlement les unes aux autres pour diminuer l'énergie.

* Calculons $\left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M}$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M} &= C_M (1 - \ln T) + C_M T \left(-\frac{1}{T}\right) + \frac{a}{V_M} \cdot \frac{1}{T^2} \\ &\quad - R \ln(V_M - b) \\ &= -C_M \ln T + \frac{a}{T^2 V_M} - R \ln(V_M - b) \end{aligned}$$

$$(iv) \Rightarrow S_M = C_M \ln T - \frac{a}{T^2 V_M} + R \ln(V_M - b)$$

3) Énergie interne molaire:

$$U_M = F_M + TS_M \leftarrow (\text{car déf: } F_M = U_M - TS_M)$$

$$\begin{aligned} U_M &= C_M T (1 - \ln T) \cdot \frac{a}{TV_M} - RT \ln(V_M - b) \\ &\quad + T C_M \ln T - \frac{a}{TV_M} + RT \ln(V_M - b) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow U_M = C_M T - \frac{2a}{TV_M}$$

4) Énergie interne molaire en passant par une équation d'Helmholtz.

$$U_M = F_M + TS_M$$

$$dF_M = -P dV_M - S_M dT \Rightarrow \left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M} = -S_M$$

$$U_M = F_M - T \left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M}$$

Soit encore: $U_M = -T^2 \left(\frac{\partial (F_M/T)}{\partial T}\right)_{V_M}$
cette formule évite de passer par le calcul de l'entropie molaire.

$$\begin{aligned} U_M &= -T^2 \left(\frac{\partial (F_M/T)}{\partial T}\right)_{V_M} \\ &= -T^2 \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right) - \frac{F_M}{T^2} \right] \\ &= F_M - T \left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M} \end{aligned}$$

$$* \frac{F_M}{T} = C_M (1 - \ln T) - \frac{a}{T^2 V_M} - R \ln(V_M - b)$$

$$* \left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M} = -\frac{C_M}{T} + \frac{2a}{T^3 V_M}$$

$$* U_M = -T^2 \left(\frac{\partial (F_M/T)}{\partial T}\right)_{V_M}$$

$$U_M = C_M T - \frac{2a}{TV_M}$$

la dérivée cylntrac U = etc
" pour thomson T = etc

III Vaporisation de l'eau dans le vide.

www.pdf-cours.online

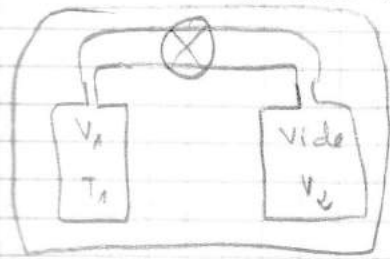
Energie interne molaire

EX II (Suite).

energie interne molaire: $u_m = C_M T \frac{2a}{TV_m}$

5) Détente Joule-Gay-Lussac.

c'est une détente contre le vide:



$$\Delta U = 0 = W + Q$$

0 0

u = cte.

$$u_1 = u_2 \Rightarrow u_{1M} = u_{2M}$$

$$C_M T_1 - \frac{2a}{T_1 V_{M1}} = C_M T_2 - \frac{2a}{T_2 V_{M2}}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

$$\left(\begin{array}{l} T_1 = 273 \text{ K} \\ V_1 = 10^{-2} \text{ m}^3 \end{array} \right) \xrightarrow{(*)} \left(\begin{array}{l} T_2 ? \\ V_2 = 2V_1 \end{array} \right)$$

Dans cette détente, on réalise en général des écarts très faibles, entre T_1 et T_2

$$(T_1 \approx T_2)$$

En faisant l'approximation de remplacer T_2 par T_1 dans $\frac{1}{TV}$

$$\Rightarrow C_M T_1 - \frac{2a}{T_1 V_{M1}} = C_M T_1 - \frac{2a}{T_1 V_{M2}}$$

$$\Rightarrow C_M (T_1 - T_2) = \frac{2a}{T_1} \left(\frac{1}{V_{M1}} - \frac{1}{V_{M2}} \right)$$

$$= \frac{2a}{T_1 V_{M1}} \left(1 - \frac{1}{2} \right)$$

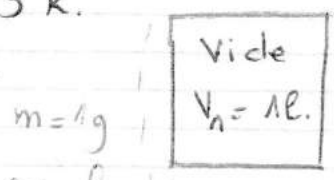
$$\Rightarrow T_2 - T_1 = - \frac{a}{T_1 C_M V_{M1}} \approx -1,29 \text{ K}$$

La détente produit un refroidissement. Si on résolvait l'éq du second degré en T_2 , on trouve un $\Delta T = -1,28 \text{ K}$.

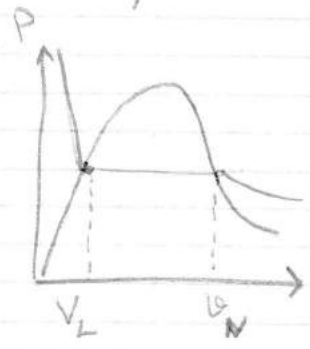
EX III: Vaporisation dans le vide:

$$T_0 = 273 \text{ K}$$

$$P_0 = 1 \text{ bar}$$



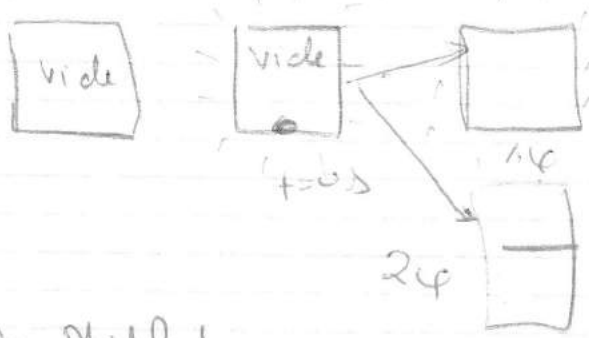
$P_{\text{sat}}(273 \text{ K}) = 1 \text{ bar}$ eau liquide



Il s'agit d'une vaporisation dans le vide.

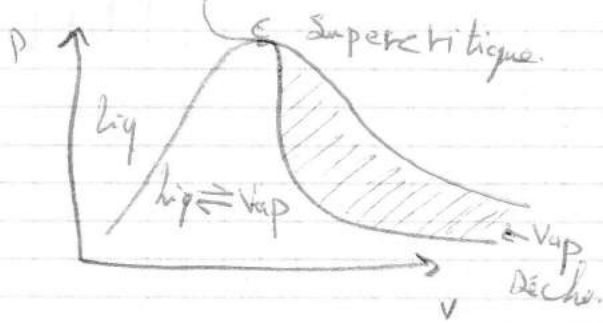
La situation à $t = 0$ n'est pas une situation d'équilibre. Car, dans le récipient, la pression est nulle; il n'y a pas encore de molécule d'eau dans la phase gazeuse et à 100°C la pression d'équilibre est la pression de vapeur saturante.

liqu/vap est la pression de



1ère Méthode:

- but: savoir quel est la nature de.



* Si: Feat dans le domaine de Vap sèche alors l'état final est complètement Vapeur.

Application:

www.pdf-cours.online

Calculons d'abord v_L et v_G puis ensuite v_F .

a) Calcul de v_L :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{\text{com}} = \frac{m}{V_L} \\ \frac{v_L}{L} = \frac{V_L}{m} \end{array} \right. \Rightarrow v_L = \frac{1}{\rho_L} = 10^{-3} \text{ L/g} = 10^{-3} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / 10^{-3} \text{ kg}$$

$$v_L = 10^{-3} \text{ L/g} = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

b) Calcul de v_G

On considère que la vap est un G.P au pt G:

$$P \cdot V_G = nRT_0 \quad \square \quad n = n_{\text{total}}$$

$$= \frac{m}{M} R T_0$$

$$\Rightarrow P \cdot \frac{V_G}{m} = \frac{R}{M} T_0 \Leftrightarrow P v_G = \frac{R}{M} T_0$$

On est au pt G dans $P = P_{\text{sat}}(T_0) = 1 \text{ bar}$

$$\Rightarrow v_G = \frac{R}{M P_{\text{sat}}(373 \text{ K})} T_0$$

$$\text{A.N: } v_G = \frac{8,314 \times 373}{18 \cdot 10^5} = 1,72 \text{ L/g}$$

On remarque que $v_L \ll v_G$

c) Calcul de v_F

Au pt F le mélange final occupe

$V = 1 \text{ L}$ et par conservation de la masse

$$m = 1 \text{ g}; \quad v_F = \frac{V}{m} = \frac{1 \text{ L}}{1 \text{ g}} = 1 \text{ L/g}$$

Finalement:

$$v_L < v_F < v_G$$

Donc l'état final est un équilibre Liq/Vap

Feat au point de liquéfaction

Application:

$$v_L = 10^{-3} \text{ L/g}, \quad v_G = 1,72 \text{ L/g}; \quad v_F = 1 \text{ L/g}$$

Le point F sera défini par titre

Vapeur $x_L = x_G$ qui est donné par la

régle des moments:

$$\text{titre Vap} \rightarrow x_G = \frac{L F}{L G} \quad x_G = \frac{m_G}{m}, \quad x_L = 1 - x_G$$

$$x_L = 1 - x_G = \frac{F G}{L G} \Rightarrow x_L = x_G = \frac{v_F - v_L}{v_G - v_L}$$

$$x_L = 0,42 = 42\%$$

En masse

$$x_G = 0,58 = 58\%$$

de vapeur F

au pt F. On a donc $m_{\text{totale}} = 1 \text{ g}$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{liquide}} = 0,42 \text{ g} \\ m_{\text{vap}} = 0,58 \text{ g} \end{array} \right.$$

$$V = v_L + v_G$$

$$\frac{V}{m} = \frac{m_L \cdot v_L}{m} + \frac{m_G \cdot v_G}{m}$$

$$v = x_L \cdot v_L + x_G \cdot v_G$$

$$v_L = \frac{V}{m} = \frac{v}{m_L} \Rightarrow v = v_L + x_G (v_G - v_L)$$

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} = \frac{L F}{L G}$$

2) la masse initiale est $m = 0,5 \text{ g}$.

1^{ère} méthode:

Supposons que toute la masse est Vap et calculons la pression finale d'équilibre.

$$P_{\text{eq}} = \frac{m}{nV} R T_0 = 0,85 \text{ bar}$$

$P_{\text{eq}} < P_{\text{sat}}(373\text{K}) \Rightarrow$ Vaporisation complète.

On a alors 0,5g de vapeur.

2^{ème} méthode:

v_l et v_g ne vont pas changer car n et T_0

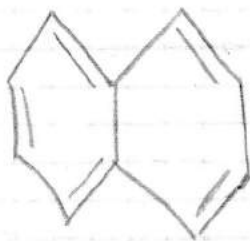
Ce lui sera alors le nouveau v_f .

$$v_f = \frac{V_{\text{tot}}}{m_{\text{tot}}} = \frac{1\text{L}}{0,15\text{g}} = 2\text{L/g}$$

* $v_f > v_g$ on est dans le domaine de

la vapeur sèche donc $m = 0,5\text{g}$ de vapeur

naphthalène (C_{10}H_8)



insecticide (antimide) $\rho = 1,17\text{g/ml}$

$$T_{\text{fusion}} = 80,2^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{fusion}} = 217,96^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1,162\text{g/cm}^3 (20^\circ)$$

$$P_{\text{sat}}(25^\circ\text{C}) = 11\text{Pa}$$

1) à l'état \rightarrow gaz ou de liquide.

ou \rightarrow solide.

I - Diag (P,T) du Naphthalène

Au voisinage du pt triple.

$$N_l \rightleftharpoons N_v \quad \ln P_l = 22,76 - \frac{5566}{T}$$

$$N_s \rightleftharpoons N_v \quad \ln P_s = 29,48 - \frac{7935}{T}$$

a) Coordonnées du pt triple τ

Au pt triple il y a coexistence de 3 phases

$$N_s \rightleftharpoons N_l \rightleftharpoons N_v$$

au point τ : $\ln P_l = \ln P_s$

$$\text{soit encore } 22,76 - \frac{5566}{T_\tau} = 29,48 - \frac{7935}{T_\tau}$$

$$29,48 - 22,76 = \frac{7935 - 5566}{T_\tau}$$

$$\text{donc } T_\tau = \frac{7935 - 5566}{29,48 - 22,76}$$

$$\Rightarrow T_\tau = 352,5\text{K}$$

$$\Rightarrow \ln P_\tau = 22,76 - \frac{5566}{352,5} \Rightarrow$$

$$P_\tau = 106,6\text{Pa}$$

b) Chaleurs latentes au vois de τ

* Vapeur \equiv G.P

* $v_v \gg v_l$ et $v_v \gg v_s$

b.1) chaleur latente de vaporisation molaire L_{vm} au voisinage de τ .

* soit un grandeur massique la relation de Clapeyron.

$$L_v = \Delta_{lv} = T(\rho_v - \rho_l) = T(v_v - v_l)$$

L_v : chaleur massique de vapo. $\left(\frac{dP_l}{dT}\right)_{T_\tau}$

$$L_v = T(v_v - v_l) \left(\frac{dP_l}{dT}\right)$$

$$* v_v \gg v_l \Rightarrow L_v = T v_v \left(\frac{dP_l}{dT}\right)$$

* Vap \equiv G.P

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

$$P \cdot \frac{V}{m} = \frac{RT}{M} \Rightarrow P v_v = \frac{RT}{M}$$

$$\Rightarrow (v_L = \frac{RT}{PM})$$

$$\Rightarrow l_v = T \cdot \frac{RT}{PM} \cdot \left(\frac{dP_L}{dT} \right) = \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{d(\ln P_L)}{dT}$$

$$\text{or } \ln P_L = 22,76 - \frac{5566}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln P_L}{dT} = \frac{5566}{T^2}$$

$$\Rightarrow l_v = \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{5566}{T^2}$$

$$\Rightarrow L_{vm} = M \cdot l_v = 5566 \times R$$

$$= 46,28 \text{ (Kj/mol)}$$

L_{vm} : chaleur latente molaire de vapo.

b.2) chaleur latente de sublimation.

molaire l_{sm} au voisinage de ϵ .

* Soit un gramme massique

la relation de Clausius-Clapeyron

$$l_s = \Delta h_{sv} = T(\Delta v - \Delta s) = T(v_v - v_s)$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{s \rightleftharpoons v}$$

$$l_v \rightarrow 1 \text{ Kg} \Rightarrow L_{vm} = M \cdot l_v$$

$$L_{vm} \rightarrow M$$

l_s : chaleur massique de sub. (J/Kg)

$$l_s = T(v_v - v_s) \cdot \left(\frac{dP}{dT} \right)$$

$$\times v_v \gg v_s \Rightarrow l_s = T \cdot v_v \left(\frac{dP}{dT} \right)$$

$$\times v_{vap} \equiv G.P \Rightarrow \begin{cases} PV = nRT \\ PV = \frac{m}{M} \cdot RT \\ P \cdot \frac{v}{m} = \frac{RT}{M} \Rightarrow P v_v = \frac{RT}{M} \end{cases}$$

$$\Rightarrow (v_v = \frac{RT}{PM})$$

$$\Rightarrow l_s = T \cdot \frac{RT}{PM} \cdot \left(\frac{dP}{dT} \right) = \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{d(\ln P)}{dT}$$

$$\text{or } \ln P_s = 29,48 - \frac{7935}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln P_s}{dT} = \frac{7935}{T^2}$$

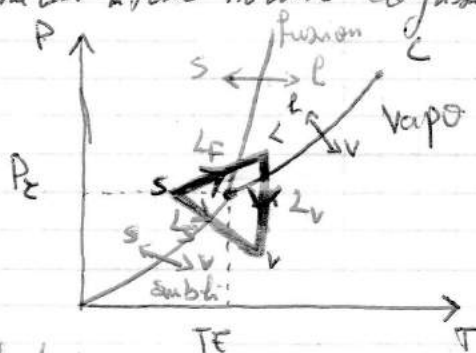
$$\Rightarrow l_v = \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{7935}{T^2} = \frac{R \cdot 7935}{M}$$

$$\Rightarrow L_{sm} = M l_s = 7935 \times R$$

$$= 65,98 \text{ (Kj/mol)}$$

L_{sm} : chaleur latente molaire de sublimation

c) Chaleur latente molaire de fusion l_{fm}



Méthode 1:

Considérons un cycle au voisinage de ϵ .

$$\Delta H_{cycle} = 0 \Rightarrow l_f + l_v - l_s = 0$$

$$l_s = l_f + l_v$$

$$\Rightarrow l_f = l_s - l_v$$

Méthode 2:

Au voisinage de ϵ .

$$\text{fusion: } l_f = T_c (\Delta s - \Delta s_s)$$

$$\text{vapo: } l_v = T_c (\Delta v - \Delta v_l)$$

$$= l_f + l_v = T_c (\Delta v - \Delta s) = l_s$$

Finalement

$$l_{fm} = l_{sm} - l_{vm}$$

$$= 19,70 \text{ Kj/mol}$$

d) Représentation du diagramme (P,T) de Naphthalène.

* La vapeur est une courbe monotone croissante limitée par le pt critique. C.

ln $P_e \uparrow$ qd $T \uparrow$ (en effet:

$$\ln P_e = 22,76 - \frac{5566}{T} \Rightarrow \left. \frac{d \ln P_e}{dT} = \frac{5566}{T^2} \right) > 0$$

$\Rightarrow P_e \uparrow$ qd $T \uparrow$

* m raisonnement peut être tenu pour la sublimation.

* La fusion: $L_F = T (v_v - v_s) \left(\frac{dP}{dT} \right)_s$

$$\Rightarrow \left(\frac{dP}{dT} \right)_s = \frac{L_F}{T(v_v - v_s)}$$

$v_l \approx v_s$ v_s légèrement inférieure à v_l .

$(v_l - v_s)$ est petit.

$(v_l - v_s) > 0 \Rightarrow \left(\frac{dP}{dT} \right)_s > 0$ mais très grand.

ln fusion est monotone croissante.

La pente $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{fusion}}$ est très grande.

\Rightarrow courbe de fusion presque verticale.

la température d'équilibre varie peu avec la pression.