

Expression différentielle des principes thermodynamiques

Extrait du programme

Cette partie du programme de la classe de TSI2 prolonge le programme de thermodynamique de la classe de TSI1 en introduisant le formalisme de la thermodynamique différentielle.

Les principes de la thermodynamique pour un système fermé sont repris sous forme infinitésimale. Les identités thermodynamiques sont introduites dans le but d'établir et de comprendre les allures des courbes dans les diagrammes thermodynamiques ; il ne s'agit pas de les exploiter pour retrouver les expressions des fonctions d'état, ces dernières devant toujours être fournies.

La partie 1.2 « Expression différentielle des principes de la thermodynamique » présente les principes de la thermodynamique sous forme différentielle. Dans le but d'unifier la présentation en physique et en chimie, les identités thermodynamiques sont introduites dans le cas d'un système de composition variable. Toute étude générale de la notion de potentiel thermodynamique est hors programme.

Notions et contenus	Capacités exigibles
1.2. Expression différentielle des principes thermodynamiques.	
Échelle mésoscopique, transformation infinitésimale.	Découper un système en sous-systèmes élémentaires. Découper une transformation finie en une succession de transformations infinitésimales.
Premier principe pour une transformation infinitésimale d'un système fermé. Deuxième principe pour une transformation infinitésimale d'un système fermé	Appliquer les principes pour obtenir une équation différentielle relative au système considéré.
Potentiel thermodynamique. Fonction enthalpie libre.	Justifier que l'enthalpie libre est un potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées
Identités thermodynamiques pour un système fermé de composition variable. Potentiel chimique.	Citer les expressions des différentielles de l'énergie interne, de l'enthalpie et de l'enthalpie libre. Définir la température thermodynamique, la pression thermodynamique et le potentiel chimique. Distinguer les éventuels caractères intensif ou extensif des variables utilisées. Écrire les principes et les identités thermodynamiques par unité de masse du système. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.

Dans la partie 5.1 « Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique », on adopte pour les potentiels chimiques une expression générale, $\mu_i = \mu_{i\text{réf}} + RT\ln(a_i)$, qui fait référence aux activités a_i introduites en première année. L'établissement de cette expression est hors programme. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée pure n'est pas abordée. On se limite aux cas d'une espèce chimique pure, d'une espèce en solution aqueuse très diluée et d'une espèce en mélange de gaz parfaits avec référence à l'état standard.

Notions et contenus	Capacités exigibles
5.1. Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique.	
Potentiel chimique dans les cas des modèles : - des gaz parfaits ; - d'un constituant en phase condensée pure ; - des solutions infiniment diluées.	Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant. Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique entre deux états d'équilibre thermodynamique

Sommaire

1	ECRITURE DIFFERENTIELLE DES PRINCIPES	4
1.1	DEFINITION DE L'ECHELLE	4
1.2	DEFINITION DU SYSTEME	5
1.3	NOTION DE TRAVAIL	6
1.4	PREMIER PRINCIPE	7
1.5	DEUXIEME PRINCIPE	7
2	FONCTIONS D'ETAT D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE FERME	7
2.1	GRANDEURS MOLAIRE	7
2.2	GRANDEURS MASSIQUES	7
2.3	ENERGIE INTERNE	7
2.4	ENTHALPIE	7
2.5	ENTROPIE	7
2.6	ENTHALPIE LIBRE	7
3	POTENTIEL CHIMIQUE	7
3.1	DEFINITION	7
3.2	IDENTITES THERMODYNAMIQUES	7
3.3	EXPRESSIONS DU POTENTIEL CHIMIQUE	7
4	QUESTIONS DE COURS	8
5	EXERCICES D'APPLICATION	9
5.1	LOI DES GAZ PARFAITS	9
5.2	DEMONSTRATION DES LOIS DE LAPLACE	9
5.3	VARIATIONS D'ENTHALPIE ET D'ENTROPIE POUR DES ECHAUFFEMENTS ISOBARES	9
5.4	TRAVAIL UTILE DANS UNE PILE	9
5.5	VARIATIONS D'ENTHALPIE LIBRE POUR UNE COMPRESSION ISOTHERME	9
5.6	DEPLACEMENT D'UNE MEMBRANE	10
5.7	POTENTIEL CHIMIQUE D'UN GAZ PARFAIT DANS UN MELANGE	10
6	EXERCICES TYPE ORAL	11
6.1	DETENTE D'UN GAZ PARFAIT	11
6.2	CALORIMETRIE	11
6.3	ORAL CCP TSI 2013	11
6.4	ETUDE D'UNE SOLUTION « DILUEE IDEALE »	12
7	DM POUR LE 12/09/2022	13
7.1	PRELIMINAIRES	13
7.2	DETENTE DE JOULE GAY-LUSSAC	13
7.3	MELANGE DE 2 GAZ	14

1 Ecriture différentielle des principes

1.1 Définition de l'échelle

Suivant l'échelle à laquelle on se place, une même situation physique peut être appréhendée et décrite de manières très différentes. En pratique, on distingue usuellement trois échelles.

1.1.1 Echelle macroscopique

Elle représente l'ordre de grandeur des distances qui nous sont naturellement perceptibles. A l'échelle macroscopique, la matière apparaît continue.

Exemple :

Un fluide ou une phase condensée à l'échelle macroscopique est considéré comme un **milieu continu**, c'est-à-dire que les grandeurs intensives s'expriment comme des fonctions de la position et du temps.

Ainsi, la pression au sein d'un système s'écrit : $P(M, t)$.

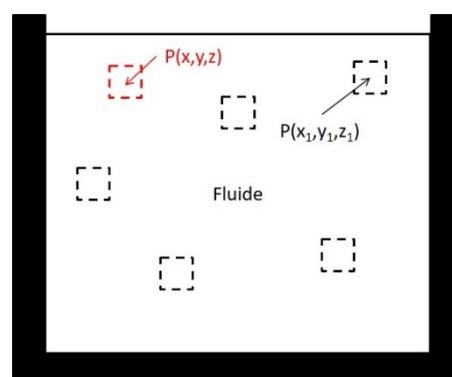
1.1.1 Echelle mésoscopique

Il s'agit d'une échelle intermédiaire (de l'ordre de quelques dizaines de μm). Un volume de taille mésoscopique comprend un nombre très important d'atomes ou molécules, ce qui permet de définir localement des grandeurs intensives uniformes comme la température et la pression, tout en permettant à ces variables d'évoluer d'un point à un autre.

Exemple :

A l'échelle mésoscopique, on étudie des volumes élémentaires dV d'un fluide ou d'une phase condensée.

On se placera donc tout au long de cette étude à l'échelle mésoscopique.

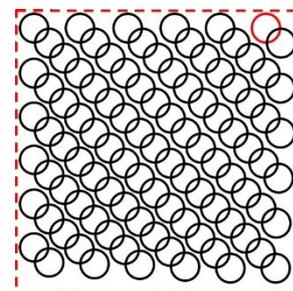


1.1.2 Echelle microscopique

Si on continue à zoomer, on atteint l'échelle microscopique.

Cette échelle correspond typiquement à la taille des atomes et molécules (10^{-10} m).

A cette échelle, la matière est discrète.



1.2 Définition du système

Le choix de l'échelle mésoscopique nous permet de considérer notre système comme une somme de sous-systèmes élémentaires.

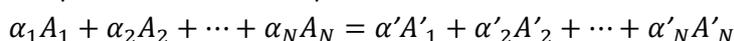
1.2.1 Composition du système

Ce cours traite seulement des systèmes fermés. Cependant, la composition peut changer.

On distingue différents cas suivants :

Composition du système	Constituants	Quantité de matière
Fixe	1 constituant pur, A	Quantité de matière du système, $n = cte$
Fixe	Plusieurs constituants, A_i	Quantité de matière de chacun de ces constituants, $n_i = cte$
Variable	Plusieurs constituants, A_i , en réaction chimique	Quantité de matière de chacun de ces constituants, n_i , variable

Dans le dernier cas : un mélange de N constituants A_i (appelés A_1 à A_N) de quantité de matière $n_{i,i=1..N}$ subit une transformation chimique donné par la réaction chimique suivante :



Avec $\alpha_{i,i=1..N}$: coefficients stœchiométriques des réactifs, $\alpha'_{i,i=1..N}$: coefficients stœchiométriques des produits, $A'_{i,i=1..N}$: les produits

Constituants étudiés dans ce cours :

- Gaz -> considérés comme parfaits
- Liquides -> Considérés comme phases condensées incompressibles et indilatables
- Solides -> Considérés comme phases condensées incompressibles et indilatables

1.2.2 Equation d'état d'un gaz parfait

Les gaz dits parfaits vérifient l'équation suivante :

$$PV = nRT$$

avec :

- P : pression du gaz en Pa
- V volume occupé par le gaz en m^3
- n : quantité de matière contenue dans le volume V en mol
- R : constante des gaz parfaits, $R = 8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
- T : température du gaz en K

Remarque :

Dans le cas le plus général (composition du système variable), si on considère un gaz faisant partie du système, sa pression sera donc une fonction de son volume, de la température et de sa quantité de matière :

ou son volume sera une fonction de sa pression, de la température et de sa quantité de matière :

ou sa quantité de matière sera une fonction de sa pression, de son volume et de la température :

La pression étant une fonction de 3 variables, on peut alors écrire sa différentielle sous la forme :

Voir : Exercice 5.1

Il en sera de même pour les fonctions d'état (partie 2).

1.3 Notion de travail

Reprenons les notions de travail et d'énergie vues en TSI1 pour introduire la notation différentielle.

1.3.1 Travail d'une force

Le travail d'une force est l'énergie fournie par cette force lorsque son point d'application se déplace.

Définition : **travail élémentaire** d'une force

Pour déplacer un point matériel M de \vec{dr} (vecteur déplacement élémentaire) sous l'action d'une force \vec{F} , il faut fournir le **travail élémentaire** δW (J) :

Ce travail représente l'énergie fournie par la force \vec{F} pour déplacer M de \vec{dr} .

Remarque :

Si $\delta W > 0$, on parle de travail élémentaire moteur.

Si $\delta W < 0$, on parle de travail élémentaire résistant.

Définition : **Travail total**

Le **travail total** à fournir pour aller d'un point A à un point B est :

$W_{A \rightarrow B}$ représente l'énergie fournie par la force \vec{F} pour déplacer M de A à B .

Remarque :

La notation δW est très importante. En effet, le travail pour aller de A vers B dépend a priori du chemin suivi.

1.3.2 Travail des forces de pression

Définition :

Le **travail élémentaire des forces extérieures de pression** est égal à :

Pour obtenir le travail total des forces de pression, il faut alors intégrer le volume de sa valeur initiale V_I à sa valeur finale V_F : $W_p = \int_{V_I}^{V_F} -P_{ext} dV$

Remarques :

Transformation isochore :

Transformation monobare :

Transformation quasi-statique :

Transformation isobare (quasi-statique monobare) :

1.3.3 Notation

On retiendra alors :

δX : utilisée pour une grandeur dont **la variation dépend du chemin suivi** pour effectuer la transformation.

Ainsi : $X_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \delta X$ (Ex : le travail)

4 Questions de cours

- 1) Donner l'expression des deux principes de la thermodynamique pour une transformation élémentaire. On définira toutes les notations utilisées. Retrouver alors la variation d'énergie interne ou d'entropie entre deux états d'équilibres A et B.
- 2) Donner une expression du travail élémentaire des forces de pression.
- 3) Donner une expression de l'entropie élémentaire échangée entre le système et l'extérieur.
- 4) Quelle est la définition de la capacité thermique à volume constant ? Idem pour la capacité thermique à pression constante.
- 5) Que peut-on dire de l'énergie interne d'un gaz parfait ? Sous quelle forme peut-on alors exprimer la variation élémentaire de son énergie interne ? Que peut-on dire de l'énergie interne d'une phase condensée ? Donner sa variation élémentaire.
- 6) Définir la fonction d'état, enthalpie. On définira toutes les notations utilisées. Que peut-on dire de l'enthalpie d'un gaz parfait ? Sous quelle forme peut-on alors exprimer la variation élémentaire de son enthalpie ? Que peut-on dire de l'enthalpie d'une phase condensée ? Donner sa variation élémentaire.
- 7) Définir la fonction d'état, enthalpie libre. On définira toutes les notations utilisées. Que peut-on dire de l'évolution de l'enthalpie libre au cours d'une transformation isobare et isotherme ? L'expliquer en faisant intervenir l'entropie créée. Pourquoi dit-on que l'enthalpie libre est un potentiel thermodynamique ?
- 8) Donner les trois identités thermodynamiques dans le cas d'un système fermé de composition fixe et les redémontrer. Définir la pression et la température thermodynamiques.
- 9) Donner les trois identités thermodynamiques dans le cas d'un système fermé de composition variable. Définir la notion de potentiel chimique.
- 10) Donner l'expression du potentiel chimique pour les constituants suivants : gaz parfait, phase condensée pure, solvant et soluté d'une solution infiniment diluée.

5 Exercices d'application

5.1 Loi des gaz parfaits

On étudie un système fermé composé d'un gaz parfait.

- 1) Exprimer le volume en fonction de variables et de constantes que l'on identifiera.
- 2) Donner l'expression de la différentielle du volume, dV .
- 3) Le gaz parfait subit une transformation isotherme. Exprimer la variation de volume en fonction des pressions à l'état initial P_1 et final P_2 .

5.2 Démonstration des lois de Laplace

Considérons une transformation isentropique d'un gaz parfait pour laquelle (T_1, P_1, V_1) représentent l'état initial et (T_2, P_2, V_2) l'état final.

- 1) En partant de la première identité thermodynamique, montrer que : $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$
- 2) En partant de la deuxième identité thermodynamique, montrer que : $T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma}$
- 3) Retrouver alors la dernière loi de Laplace : $P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$

5.3 Variations d'enthalpie et d'entropie pour des échauffements isobares

1) On étudie l'échauffement de 10 moles d'eau liquide de $T_1 = 10^\circ\text{C}$ à $T_2 = 80^\circ\text{C}$ sous pression atmosphérique ($P = 1 \text{ bar}$). Calculer la variation d'enthalpie, puis d'entropie de ce système.

Donnée : Capacité thermique molaire de l'eau : $C_m = 75,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

2) On étudie l'échauffement de 10 moles de dioxygène gazeux de $T_1 = 10^\circ\text{C}$ à $T_2 = 80^\circ\text{C}$ sous pression atmosphérique ($P = 1 \text{ bar}$). Calculer la variation d'enthalpie, puis d'entropie de ce gaz supposé parfait.

Donnée : Capacité thermique à pression constante molaire du gaz : $C_{pm} = 31,5 + 3,40 \cdot 10^{-3} T \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$

Aide aux AN :

$7,52 \times 7 = 52,6$	$3,4 \times 7 = 23,8$	$3,51 \times 7 = 24,6$
$3,51 \times \ln\left(\frac{353}{283}\right) = 0,78$	$7,52 \times \ln\left(\frac{353}{283}\right) = 1,66$	$5 \times 3,4 \times (353^2 - 283^2) = 7,57 \cdot 10^5$

5.4 Travail utile dans une pile

Une pile, associée à une réaction chimique spontanée mettant en jeu n moles d'électrons par mole de réactif, fonctionnant à température et pression constantes, possède les propriétés suivantes :

- Résistance interne négligeable
- Capacité thermique constante C_p
- Fem à 25°C : $E_0 = 1,50 \text{ V}$

On rappelle la constante de Faraday : $F = N_A e = 96500 \text{ C}$

- 1) Justifier que le travail utile reçu par la pile de l'extérieur est (en convention récepteur) : $\delta W_u = Edq$ où q représente la charge.
- 2) Lors d'une consommation à 25°C d'une mole de réactif ($n = 2$ moles d'électrons échangées), déterminer la variation d'enthalpie libre ΔG .

5.5 Variations d'enthalpie libre pour une compression isotherme

1) On étudie la compression du dioxygène gazeux ($n = 10 \text{ mol}$) de ($P_1 = 1 \text{ bar}$, $T_0 = 300 \text{ K}$) à ($P_2 = 10 \text{ bar}$, $T_0 = 300 \text{ K}$). Calculer la variation d'enthalpie libre de ce gaz assimilé à un gaz parfait.

2) Calculer la variation d'enthalpie libre de 10 moles d'eau de (P_1, T_0) à (P_2, T_0) ?

On pose : masse volumique de l'eau : $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$; masse molaire de l'eau : $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

5.6 Déplacement d'une membrane

On considère un système (Σ) composé deux sous-systèmes (Σ_1) et (Σ_2) en équilibre de pression et de température avec l'extérieur (T_0 et P_0) et entre eux. Le nombre de moles total constant est n_i , réparti entre $n_i^{(1)}$ et $n_i^{(2)}$ dans les deux sous-systèmes, avec : $n_i = n_i^{(1)} + n_i^{(2)}$.

Les deux sous-systèmes sont séparés par une paroi mobile et diatherme (qui laisse passer la chaleur). Il y a donc toujours équilibre de pression (P_0) et de température (T_0) entre les deux sous-systèmes.

On lève une contrainte en rendant la paroi perméable au passage des particules.

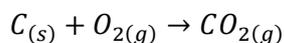
1) Comment peut relier les variations des quantités de matières de chaque compartiment ?

2) Comment peut-on exprimer la variation élémentaire d'enthalpie libre en fonction de $dn_i^{(1)}$, $dn_i^{(2)}$ et des potentiels chimiques dans chacun des compartiments $\mu_i^{(1)}$ et $\mu_i^{(2)}$?

3) Si on suppose que $\mu_i^{(2)} > \mu_i^{(1)}$, de quel côté migreront les particules ?

5.7 Potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange

On étudie un mélange constitué d'une mole de dioxygène gazeux et x mol de carbone solide, sous $P = P^0$ et T fixées. Il se produit alors la réaction isobare et isotherme supposées totale suivante ($x < 1$) :



1) Exprimer l'enthalpie libre G_I du système à l'état initial.

2) Exprimer l'enthalpie libre G_F du système à l'état final, puis la variation d'enthalpie libre $\Delta G = G_F - G_I$ en fonction des μ_i^0 , T et x . Commenter son signe.

3) En déduire la variation d'entropie du système ΔS .

6 Exercices type oral

6.1 Détente d'un gaz parfait

Un récipient, muni d'un piston mobile de masse négligeable pouvant se déplacer sans frottement, contient un gaz parfait occupant initialement un volume $V_1 = 10,0L$ à la température $T_1 = 373K$. Les parois du récipient ainsi que le piston sont calorifugés. La pression qui s'exerce sur ce piston vaut initialement $P_1 = 1,00 \cdot 10^6 Pa$. On donne $R = 8,31J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

- 1) Que peut-on dire de la quantité de matière n de gaz contenu dans le récipient ? La relier à P_1 , T_1 et V_1 .
- 2) La contrainte qui maintient le piston en équilibre est supprimée, de sorte que la pression que s'exerce sur lui tombe brutalement à la valeur $P_2 = 1,00 \cdot 10^5 Pa$ correspondant à la pression atmosphérique du lieu. Le gaz évolue vers un nouvel état d'équilibre caractérisé par les valeurs respectives T_2 et V_2 de la température et du volume.
 - 2.a) Exprimer et calculer T_2 et V_2 pour une capacité thermique à volume constant $C_V = \frac{5}{2}nR$.
 - 2.b) Exprimer et calculer la variation d'entropie ΔS du gaz. Pourquoi peut-on dire que l'opposée de l'entropie est un potentiel thermodynamique ?
 - 2.c) Exprimer et calculer l'entropie créée S_c au cours de la transformation. Quelle est la cause de l'irréversibilité ?

6.2 Calorimétrie

On considère un vase parfaitement calorifugé qui contient une masse $m_1 = 100g$ d'un liquide de capacité thermique massique $c_1 = 3000J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ à la température $T_1 = 30^\circ C$. On plonge rapidement un morceau de cuivre de masse $m_2 = 200g$ et de capacité thermique $c_2 = 400J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, initialement à la température $T_2 = 70^\circ C$. Le récipient dont la capacité thermique est $C_s = 250J \cdot K^{-1}$ y compris les accessoires (agitateur, thermomètre...) est soigneusement refermé.

- 1) Déterminer la température d'équilibre.
- 2) Calculer la variation globale d'entropie pour cette opération.

6.3 Oral CCP TSI 2013

Un récipient de volume total fixe $2V_0$ ($V_0 = 10L$) est divisé en deux compartiments par une membrane mobile (de surface S) sans frottement. Les parois des deux compartiments et la membrane empêchent les transferts thermiques. Initialement, l'air (gaz parfait de rapport $\gamma = 1,4$) contenu dans chacun des deux compartiments est à la température $T_0 = 300 K$ et à la pression $P_0 = 10^5 Pa$.

A l'intérieur du compartiment de gauche se trouve une résistance $R' = 10 \Omega$. Cette résistance est parcourue par un courant continu $I = 1 A$. On arrête le courant après une durée τ , dès que la pression dans le compartiment de gauche vaut $P_1 = 2P_0$. Les transformations sont supposées être lentes. La capacité thermique de la résistance est supposée très faible.

- 1) Quelle est la pression finale P_2 dans le compartiment de droite ?
- 2) Dans quel compartiment la variation de volume sera-t-elle la plus faible et la transformation quasi adiabatique réversible ?
- 3) Quels sont les températures T_2 et le volume V_2 dans le compartiment de droite à la fin de l'expérience ?
- 4) En déduire les températures T_1 et volume V_1 du compartiment de gauche en fin d'expérience.
- 5) Quel travail des forces de pression W_2 a été reçu par le compartiment de droite en fonction de γ , P_0 , P_2 , V_0 et V_2 ? Et celui W_1 reçu par le compartiment de gauche ?
- 6) Quelle est la durée τ de chauffage en fonction de γ , P_0 , V_0 , R' et I ?
- 7) En déduire les variations d'entropie dans les deux compartiments.

6.4 Etude d'une solution « diluée idéale »

On s'intéresse à la dissolution du diiode dans l'eau pure donnée par l'équation suivante : $I_{2(s)} = I_{2(aq)}$

1) Rappeler l'expression :

- du potentiel chimique $\mu_{2,s}$ du $I_{2(s)}$ en fonction de son potentiel chimique standard $\mu_{2,s}^0$

- du potentiel chimique $\mu_{2,aq}$ du $I_{2(aq)}$ en fonction de sa concentration molaire c_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,aq}^0$

- du potentiel chimique μ_1 du solvant en fonction du potentiel chimique standard μ_1^0 .

2) En raisonnant sur l'enthalpie libre du mélange, en supposant la transformation isotherme, isobare et réversible, montrer qu'à l'équilibre, on a forcément : $\mu_{2,s} = \mu_{2,aq}$

3) On pose $\mu^0(I_{2(s)}) = 0$. Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25°C est égale à $s = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en déduire la valeurs du potentiel chimique standard $\mu_{2,aq}^0$ du diiode dans l'eau à 298 K.

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Masses molaires atomique en g.mol^{-1} : H = 1,0 ; C = 12,0 ; O = 16,0

Masse volumique en g.cm^{-3} à 25°C : eau liq : 1,0

7 DM pour le 12/09/2022

On étudie différentes transformations de n moles d'un gaz parfait.

On notera P la pression du gaz, V son volume, T sa température, m sa masse et M sa masse molaire.

On notera R la constante des gaz parfaits.

Soit c_V la capacité calorifique massique à volume constant du gaz.

Soit c_P la capacité calorifique massique à pression constante du gaz.

Soit γ le rapport des capacités calorifiques molaires à pression constante et à volume constant : $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$

7.1 Préliminaires

1) Donner l'équation d'état du gaz parfait. Préciser, pour chacune des grandeurs utilisées dans cette équation, l'unité qui lui correspond dans le système international.

2) Retrouver la relation de Mayer qui relie les capacités calorifiques massiques c_V et c_P , la constante des gaz parfaits R et la masse molaire M par :

$$c_P - c_V = \frac{R}{M}$$

Déduire de la relation de Mayer et de la définition du coefficient γ la relation entre c_V , R , M et γ , d'une part, et entre c_P , R , M et γ , d'autre part.

3) Rappeler l'expression différentielle de la variation d'énergie interne dU d'un gaz parfait au cours d'une transformation quelconque en fonction de la température T .

Retrouver l'expression différentielle de la variation d'entropie dS de n moles d'un gaz parfait au cours d'une transformation quelconque en fonction de la température T , du volume V , de n , R et γ .

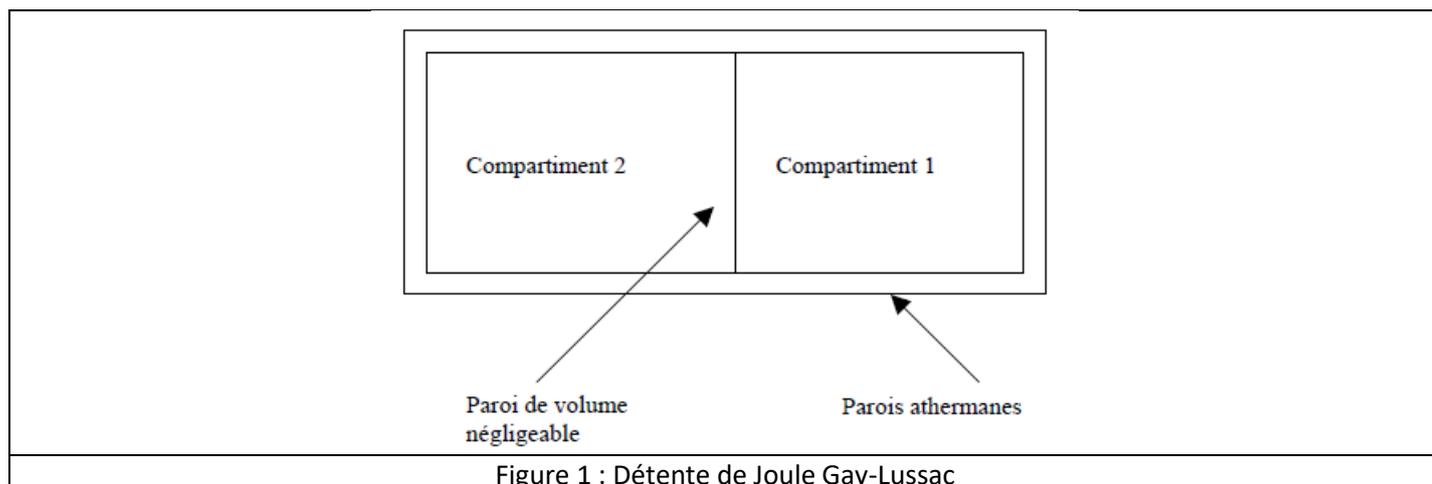
Que devient cette expression si l'on utilise les variables T et P ?

7.2 Détente de Joule Gay-Lussac

On considère un cylindre indéformable à parois calorifugées (Figure 1) divisé intérieurement en deux compartiments de volumes identiques par une paroi de volume négligeable. Les n moles de gaz parfait se trouvent dans le compartiment 1, le compartiment 2 étant vide.

A l'état initial, le gaz est caractérisé par une pression P_2 , une température T_2 et occupe un volume V_2 .

On ôte alors la séparation et le gaz parfait occupe la totalité du cylindre. L'enlèvement de la séparation se fait sans travail.



4) En appliquant le premier principe de la thermodynamique, déterminer la variation d'énergie interne ΔU_2 du gaz au cours de cette transformation. En déduire la température T'_2 puis la pression P'_2 dans l'état final d'équilibre.

5) Déterminer la variation d'entropie ΔS_2 pour cette transformation.

Que vaut la variation d'entropie d'échange $S_{2,ech}$ pour cette transformation ?

En déduire l'expression $S_{2,créé}$ de la variation d'entropie créée au cours de cette transformation.

7.3 Mélange de 2 gaz

On reprend le même cylindre que précédemment, mais on change la composition des compartiments. Celui de droite contient $n_1 = 2,0 \text{ mol}$ de dihydrogène (noté 1 par la suite) sous $P_1^i = 3,0 \text{ bar}$ à $T = 25^\circ\text{C}$ et celui de gauche contient $n_2 = 3,0 \text{ mol}$ d'argon (noté 2 par la suite) sous $P_2^i = 4,5 \text{ bar}$ à $T = 25^\circ\text{C}$, ces deux gaz état supposés parfaits. On enlève la paroi de séparation : les deux gaz se mélangent sans réagir. La température reste constante au cours du mélange.

6) Que vaut la pression P_1^f du dihydrogène après mélange ? et celle de l'argon P_2^f ?

7) Exprimer, pour chaque gaz, le potentiel chimique avant et après mélange.

8) Pour une fonction d'état X , on appelle grandeur de mélange la différence :

$$\Delta_{mel}X = X_{aprèsmélange} - X_{avantmélange}$$

Déterminer $\Delta_{mel}G$, $\Delta_{mel}H$, $\Delta_{mel}S$.

9) En déduire l'entropie créée $S_{créé}$ lors de ce mélange. Conclure sur les valeurs de $S_{créé}$ et $\Delta_{mel}G$.

10) Montrer que la température reste bien constante au cours du mélange.

Donnée : Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$