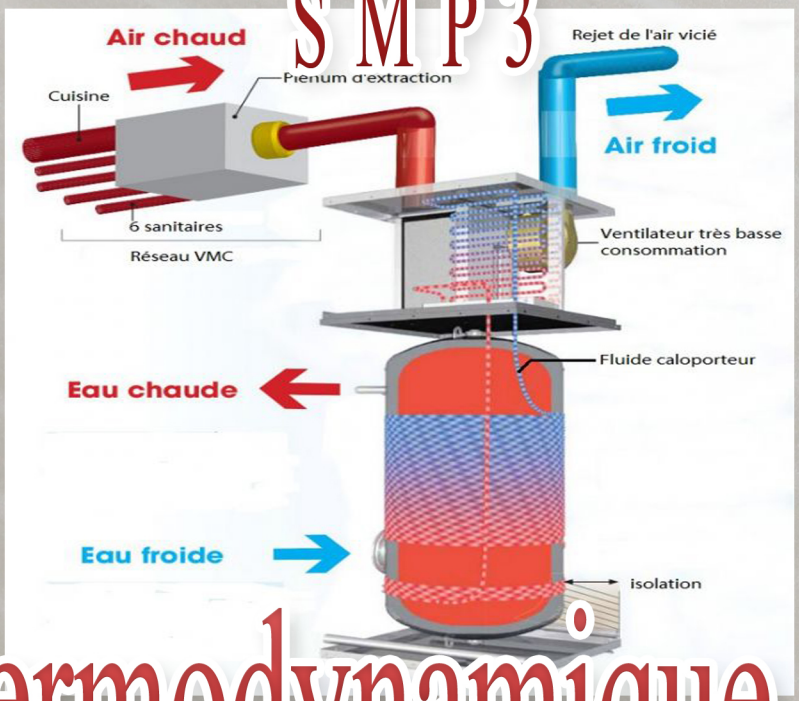
نادي النجاح كلية العلوم
success club

UNIVERSITE CHOUAIB DOUKKALI
FACULTE DES SCIENCES EL JADIDA MAROC

Les TD de 2014/2015
avec correction

S M P 3



Thermodynamique 2

Email: Clubnajah2013@gmail.com
www.clubnajah.blogspot.com
www.facebook.com/succes.club

متمنياتنا للجميع بالتوفيق والنجاح

2015/2016

تمارين الأعمال التوجيهية لسنة

2014/2015 رفقة التصحيح

من جمع وترتيب نادي النجاح

تشكراتنا لكل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل وأخص بالذكر الطالبة ثورية عكرود للمساهمة في إعداد هذا العمل

عن المكتب المسير للنادي

Email: Clubnajah2013@gmail.com

www.clubnajah.blogspot.com

www.facebook.com/succes.club

Université Chouaib Doukkali
Faculté des Sciences
Département de Physique

Année universitaire 2014/2015
Module de Thermo. II (SMP3)

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 :

$$\text{Variables indépendantes} : (T, V) \quad \rightarrow \quad \delta Q = C_v dT + l dV$$
$$\text{Variables indépendantes} : (T, P) \quad \rightarrow \quad \delta Q = C_p dT + h dP$$
$$\text{Variables indépendantes} : (P, V) \quad \rightarrow \quad \delta Q = \lambda dP + \mu dV$$

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

نادي الفيزياء
المكتب العلمي
كلية العلوم

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 $P=(V,T)$ où la variable d'état P apparaît alors comme une fonction des variables indépendantes V et T.

Soient les différentielles totales :

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

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 :

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

Reprendre les mêmes questions qu'en *2*)

Université Chouaib Doukkali
Faculté des Sciences
Département de Physique

Année universitaire 2014/2015
Module 16 de Physique (SMP3)

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 :

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

Où

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

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 $T_1=273\ K$ et d'un volume $V_1=10^{-2}\ m^3$ 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 $V=1L$ est thermostatée à la température $T_0=373\ K$. On y introduit une masse $m=1,0\ g$ d'eau liquide prise à la température T_0 et à la pression $P_0=1bar$.

La pression de vapeur saturante de l'eau à cette température est : $P_{sat}\ (373\ K)=1\ bar$. 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 $m=0,5\ g$.

Données :

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

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

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

المكتبة المركزية
كلية العلوم

Université Chouaib Doukkali
Faculté des Sciences
Département de Physique

Année universitaire 2014/2015
Module 16 de Physique (SMP3)

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.

$N_l \rightleftharpoons N_v$ $\qquad LnP_l = 22,76 - \dfrac{5566}{T}$

$N_s \rightleftharpoons N_v$ $\qquad LnP_s = 29,48 - \dfrac{7935}{T}$

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 $K^{-1}mol^{-1}$).

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 $LnP = f\left(\dfrac{1}{T}\right)$. 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 $P_0 = 1.0\ 10^5\ Pa$, et son volume $V_0 = 100\ litres$.

On réduit réversiblement le volume du fluide jusqu'à $V = 1\ litre$. 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 $0°C$: $P_{exp} = 34.6\ 10^5\ Pa$.
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 : $M = 44 \cdot 10^{-3}\ Kg \cdot mol^{-1}$
- Etat critique : $P_C = 74 \cdot 10^5\ Pa$; $V_{m,C} = 0.095\ dm^3 \cdot mol^{-1}$ et $T_C = 304\ K$
- Point triple : $T_\tau = 216\ K$ et $P_\tau = 5.1 \cdot 10^5\ Pa$
- Volume massique de la vapeur saturante à $0°C$: $V_V = 0.0104\ m^3 \cdot Kg^{-1}$
- Masse volumique du liquide de saturation à $0°C$: $\rho_L = 912\ Kg \cdot m^{-3}$
- Chaleur latente de vaporisation massique à $0°C$: $L_V = 232\ KJ \cdot Kg^{-1}$

نادي الفرح
المكتبة العمومية
كلية العلوم

Université Chouaib Doukkali
Faculté des Sciences
Département de Physique

Année universitaire 2014/2015
Module 16 de Physique (SMP3)

TD Thermodynamique II - Série 4

I) Machine à vapeur

Dans une machine à vapeur fonctionnant en régime permanent. L'eau décrit un cycle de Rankine

- $\mathfrak{I}_{AB}$: l'eau liquide (P_1, T_1) à saturation est comprimée de façon isentropique dans une pompe jusqu'à la pression P_2 de la chaudière. Cette transformation se fait pratiquement sans variation de volume. On raisonne sur l'unité de masse.
- $\mathfrak{I}_{BD}$ et $\mathfrak{I}_{DE}$: l'eau liquide est injectée dans la chaudière, s'y réchauffe jusqu'à T_2 ($\mathfrak{I}_{BD}$) et s'y vaporise ($\mathfrak{I}_{DE}$) à la pression P_2.
- $\mathfrak{I}_{EF}$: la vapeur est admise dans le cylindre à T_2, P_2 et on effectue une détente isentropique (d'où travail mécanique) jusqu'à la température initiale T_1 : on obtient un mélange liquide / vapeur de titre x en vapeur.
- $\mathfrak{I}_{FA}$: le piston par son retour chasse le mélange dans le condenseur où il se liquéfie totalement.

a) Donner l'allure du cycle en coordonnées (P, v) en faisant figurer les deux isothermes T_1 et T_2. On justifiera que la température de B est très voisine de celle de A.

b) Exprimer le rendement de ce moteur thermique uniquement en termes enthalpiques :

$$\rho = f\left(h_A, h_B, h_D, h_E, h_F\right)$$

c) Donner l'allure du cycle dans le diagramme (T, s)

d) Calculer le rendement du cycle (on confondra h_A et h_B) en tenant compte des données suivantes :

Pression	*Température*	*Liquide*		*Vapeur*	
P (bar)	t (°C)	s_l (kJ.kg^{-1}.K^{-1})	h_l (kJ.kg^{-1})	s_v (kJ.kg^{-1}.K^{-1})	h_v (kJ.kg^{-1})
0,2	60	0,83	251	7,9	2608
12	188	2,2	798	6,52	2783

II) Etude théorique du fonctionnement d'une pompe à chaleur

On étudie le fonctionnement d'une pompe à chaleur destinée au chauffage d'une habitation. l'appareil est une thermopompe à compression utilisant comme vapeur condensable l'ammoniac (NH_3).

Dans cette machine le fluide décrit le cycle suivant :

- $\Im_{AB}$: l'ammoniac pris à l'état gazeux sur la courbe de rosée (vapeur saturante à pression P_A et à température T_A) est comprimé de manière adiabatique réversible jusqu'à l'état B (P_B, T_B).
- $\Im_{BF}$ et $\Im_{FC}$: il est refroidi ($\Im_{BF}$), puis entièrement liquéfié ($\Im_{FC}$) à pression constante dans un radiateur au contact de l'air de l'habitation qui constitue la source chaude de la machine. (l'état C correspond au liquide saturant sur la courbe d'ébullition à la température T_C).
- $\Im_{CD}$: il traverse alors un détendeur où il subit une détente adiabatique réversible qui ramène sa pression de P_B à P_A. Il se trouve alors partiellement liquéfié (état D).
- $\Im_{DA}$: il pénètre ensuite dans l'évaporateur (source froide) et se vaporise complètement à la pression P_A jusqu'au point A. (On notera L l'état qui correspond au liquide saturant sur la courbe d'ébullition à la température T_A).

Le fluide sous forme de vapeur sèche sera considéré comme un gaz parfait. Le raisonnement sera porté sur une mole de fluide et les différentes grandeurs molaires seront notées en lettres minuscules. Les variations d'énergies cinétique et potentielle seront négligées.

Données :

$$P_A = 3{,}5\,bar\,;\quad T_A = 268\,K\,;\quad s_A = 150{,}6\,J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\,;$$
$$P_B = 15\,bar;\quad s_L = 69{,}6\,J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$T_C = 311\,K;\quad R = 8{,}314\,J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1};\quad \gamma = 1{,}32$$
$$chaleur\ latente\ de\ vaporisation:\ L_1 = aT + b$$
$$avec\ \ a = -67{,}43\,J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\quad et\quad b = 39830\,J\cdot mol^{-1}$$

المكتبة المركزية
كلية العلوم

1) Représenter les différents éléments de la machine thermique

2) Représenter ce cycle sur les diagrammes (P, v) et (T, s)

3) Calculer T_B au point B

4) Calculer les chaleurs latentes molaires de vaporisation : $L_V(T_A)$ et $L_V(T_C)$

5) Calculer la chaleur échangée au niveau du radiateur de l'habitation pour une mole de fluide

6) Calculer l'entropie molaire s_C au point C

7) Calculer le titre vapeur molaire x au point D

3) Déterminer la chaleur échangée au niveau de l'évaporateur pour une mole

9) Quel est le travail échangé au niveau de tout le cycle ?

10) Déduire alors le coefficient de performance COP de la pompe

11) Quel est le travail au compresseur ? Que devient le COP si on tient compte du fait que le travail au détendeur est irrécupérable ?

Thermodynamique :

Série 1 :

Exercice 1 : coefficients calorimétriques.

المكتب المسير لكلية العلوم

$$\begin{cases} \delta Q = C_V\, dT + \ell\, dV & (1) \\ \delta Q = C_P\, dT + h\, dP & (2) \\ \delta Q = \lambda\, dP + \mu\, dV & (3) \end{cases}$$

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

* Remplaçons (4) dans (1)

$$\delta Q = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \ell\, dV$$

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

* Remplaçons (4) dans (2) :

$$\delta Q = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + h\, dP$$

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

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

(5) et (3) $\begin{cases} \lambda = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V & i \\ \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + \ell & ii \end{cases}$

⑥ et ③ $\begin{cases} d = C_p\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right) + h & iii \\ \mu = C_p \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P & iv \end{cases}$

* (ii) et (iv)

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

* (i) et (iii)

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

$$\boxed{\begin{aligned} l &= (C_p - C_v)\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ h &= -(C_p - C_v)\left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\ d &= C_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\ \mu &= C_p \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \end{aligned}}$$

Exercice 2 : Coefficients thermoélastique

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

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

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

1°. Gaz parfait :

$$PV = nRT \qquad (E_1)$$

* Calcul de α

$$E_1 \Leftrightarrow PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

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

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

$$\alpha = \frac{mR}{PV} \qquad PV = mRT \Rightarrow$$

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

* Calcul de β :

$$PV = mRT$$

$$P = \frac{mRT}{V}$$

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

$$\Leftrightarrow \quad \beta = \frac{1}{P}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{mRT}{V}\right)\right]_V$$

$$\Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{P}\left(\frac{mR}{V}\right)$$

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

* Calcul de χ_T :

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

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

$$= \frac{\cancel{P}\cancel{V}}{\cancel{V}P^{\cancel{2}}}$$

$$\chi_T = \frac{1}{P}$$

2° Gaz d'équation : $P(V - mb) = mRT$

* calcul de α.

نادي التميز
المكتب العلمي
كلية العلوم

* Calcul de α :

$$V = \frac{mRT}{P} + mb$$

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

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

$$\alpha = \frac{mR}{PV}$$

* Calcul de β :

$$P = \frac{mRT}{V - mb}$$

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

$$= \frac{1}{P}\left(\frac{mR}{V - mb}\right)$$

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

* Calcul de χ_T :

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

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

$$= \frac{P(V - mb)}{P^2 V}$$

نادي التميز
المكتب العلمي
كلية العلوم

$$\chi_T = \frac{V - mb}{PV}$$

3°. Gaz de Van der Waals : $\left(P + \frac{m^2 a}{V^2}\right)(V - mb) = mRT$

* calcul de α :

$$PV - mbP + \frac{m^2 a}{V} - \frac{m^3 ab}{V^2} = mRT$$

Dérivons cette éq $/_T$ à $P = cte$.

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

d'où : $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{mR}{\left(P - \frac{m^2 a}{V^2} + \frac{2m^3 ab}{V^3}\right)}$$

$$\Rightarrow \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{mR}{PV - \frac{m^2 a}{V} + \frac{2m^3 ab}{V^2}}$$

* calcul de β :

$$P = \frac{mRT}{V - mb} - \frac{m^2 a}{V^2}$$

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{mR}{V - mb}\right) = \frac{mR}{P(V - mb)}$$

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

$$\left(P + \frac{m^2 a}{V^2}\right)(V - mb) = mRT$$

$$PV - Pmb + \frac{m^2 a}{V} - \frac{m^3 ab}{V^2} = mRT$$

Derivon /p à T=cte les membre de cette equation

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

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

$$\chi_T = \frac{1}{V}\,\frac{V - mb}{\left(P - \frac{m^2 a}{V^2} + \frac{2m^3 ab}{V^3}\right)}$$

$$\chi_T = \frac{V - mb}{PV - \frac{m^2 a}{V} + \frac{2m^3 ab}{V^2}}$$

Exercice 3 :

1°/ $\ell = (C_p - C_v)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$

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

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

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

2°/ $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

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

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

* Calcul de ℓ :

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

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

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

$$\Rightarrow \ell = (C_p - C_v)\frac{1}{\alpha V}$$

* Calcul de h :

$$\begin{cases} h = -(C_p - C_v)\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\ \beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{cases}$$

$$\Rightarrow h = -(C_p - C_v)\frac{1}{\beta P}$$

* Calcul de d :

$$\begin{cases} d = C_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\ \beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{cases}$$

$$\Rightarrow d = C_v \times \frac{1}{\beta P}$$

* Calcul de μ :

$$\begin{cases} \mu = C_p \left.\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \alpha = \dfrac{1}{V} \left.\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad \mu = C_p \times \frac{1}{\alpha V}$$

Rappel :

Eq. d'Euler :

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

$$\frac{-1}{V \chi_T} \times \alpha V \times \frac{1}{\beta P} = -1$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha}{\beta P \chi_T} = 1$$

soit $\boxed{\alpha = P \beta \chi_T}$

on peut introduire donc le χ_T par ex :

$$\lambda = \frac{C_V}{\beta P} = \frac{C_V \chi_T}{\alpha}$$

Exercice 4 : Relations de Clapeyron

$f(P,V,T) = 0$ éq. caractéristique

$P = P(V,T)$

$V = V(P,T)$

$T = T(P,V)$

$$dU = C_V\, dT + (\ell - P)\, dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T}\, dT + \frac{\ell}{T}\, dV$$

* dU dif totale :

$$\left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left.\frac{\partial(\ell - P)}{\partial T}\right)_V$$

$$\Rightarrow (1) \quad \left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left.\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V - \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

* dS est dif totale :

$$\left[\frac{\partial (C_V/T)}{\partial V}\right]_T = \left[\frac{\partial (\ell/T)}{\partial T}\right]_V$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} \left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left.\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V - \frac{\ell}{T^2}$$

$$\Rightarrow \left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left.\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V - \frac{\ell}{T} \quad (2)$$

* Comparons ① et ②

$$\cancel{\left.\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V} - \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \cancel{\left.\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V} - \frac{\ell}{T}$$

$$\Rightarrow \boxed{\ell = T \times \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad ③$$

expression de $\left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$

③ dans ①

$$\left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \cancel{\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} + T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)\right]_V - \cancel{\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$$

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

les premières relation de ~~Clapeyron~~ clapeyron.

$$\boxed{\begin{aligned} \ell &= T \times \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \cdot \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \end{aligned}}$$

2°/ Gaz parfait :

$$PV - mRT = 0$$

* calcul de ℓ.

$$\begin{cases} \ell = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ P = \frac{mRT}{V} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \ell = T \times \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{mRT}{V}\right)_V$$

$$= \frac{mRT}{V}$$

$$= P$$

Gaz P : $\boxed{\ell = P}$

* M que C_V ne dépend pas de V pour 1 Gaz parfait.

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

$$= T \times \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{mR}{V}\right)$$

$$= 0$$

Donc C_V ne dépend pas ~~de~~ V

$$C_V = C_V(T)$$

* Calculons dU et dS en supposant que C_V ne dépend de T.

$$\begin{cases} dU = C_V\, dT \\ dS = C_V \dfrac{dT}{T} + \dfrac{P}{T} dV \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} dU = C_V\, dT \\ dS = C_V \dfrac{dT}{T} + mR \dfrac{dV}{V} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad U = \int C_V\, dT$$

$$= C_V T + U_0$$

et $S = C_V \ln T + mR \ln V + S_0$

3-a :

$$\begin{matrix} dU \\ dS \end{matrix} \longrightarrow \begin{cases} \ell = T \left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\dfrac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\dfrac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \end{cases}$$

pas

* Gaz d'équation $P(V - mb) = mRT$ (E_1)

* Calcul de ℓ

$(E_1) \Rightarrow \quad P = \dfrac{mRT}{V - mb}$

$$\Rightarrow \ell = T \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{mR}{V - mb}\right)$$

$$\Rightarrow \ell = P$$

* Montrons que C_V ne dépend pas de V.

$$\left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{mRT}{V-mb}\right)\right)\right]_V$$

$$= T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{mR}{V-mb}\right)\right]_V$$

$$= 0$$

donc C_V ne dépend pas de V

* Calculons U en supposons C_V ne dépend de T.

$$dU = C_V\,dT + (\ell - P)\,dV$$

$$= C_V\,dT$$

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

* Calcul de S.

$$dS = C_V\frac{dT}{T} + \frac{\ell}{T}\,dV$$

$$= C_V\frac{dT}{T} + \frac{P}{T}\,dV$$

$$= C_V\frac{dT}{T} + \frac{mR}{V-mb}\,dV$$

$$S = C_V \ln T + mR\ln(V-mb) + S_0$$

3-2: Gaz de VDW:

$$\left(P + \frac{m^2a}{V^2}\right)(V-mb) = mRT$$

* Calcul de ℓ

$$P = \frac{mRT}{V-mb} - \frac{m^2a}{V^2} \qquad (E_2)$$

$$\ell = T\left(\frac{mR}{V-mb}\right)$$

$$\Rightarrow \ell = \frac{mRT}{V-mb} = P + \frac{m^2a}{V^2}$$

* Montrons que C_V ne dépend pas de V

$$\left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]_V$$

$$= T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{mR}{V-mb}\right)_V$$

$$= 0$$

C_V ne dépend pas de V.

* Calculons U en suppose que C_V ne dépend de T

$$dU = C_V\,dT + (\ell - P)\,dV$$

$$= C_V\,dT + \left[\left(P + \frac{m^2a}{V^2}\right) - P\right]dV$$

$$= C_V\,dT + \frac{m^2a}{V^2}\,dV$$

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

* Calcul de S.

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{\ell}{T} dV$$

$$= C_V \frac{dT}{T} + \frac{mR}{V-mb} dV$$

$$\Rightarrow S = C_V \ln(T) + mR \ln(V-mb) + S_0$$

نادي الأمل
المكتب المسير لكلية العلوم

Série 9

I - Energie libre - enthalpie libre :

Rappels : U, S

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

1er principe : $dU = \delta Q + \delta W$

$$= \delta Q + \delta W_p + \delta W^*$$

$\delta W_p = -pdV$, travail de Pression

δW^* : travail utile (autre que celui de pression (ex : électrique, magnétique...))

* expression générale de dG :

(*) $dG = dH - d(TS)$

$$= dU + d(PV) - d(TS)$$

$$= \delta Q + \cancel{\delta W_p} + \delta W^* + VdP + \cancel{PdV} - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow dG = \delta Q + \delta W^* + VdP - TdS - SdT$$

*) Si transf réversible :

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

$$\Rightarrow \delta Q^{rév} = TdS$$

* Si transf reversible isotherme et isobare.

$T = cte \Rightarrow dT = 0$

$P = cte \Rightarrow dP = 0$

$\Rightarrow \quad dG = \delta W^*$

$\Rightarrow \quad \Delta G_{if} = G_f - G_i = W^*_{if}$

Donc ΔG mesure le travail utile W^* produit par le système

(*) si transformation finie est irreversible.

Rappel: second principe.

$$dS = d_{ex}S + d_{in}S$$

$$= \frac{\delta Q}{T} + d_{i}S \text{ avec}$$

$$d_{int}S \underset{rév}{\overset{irre}{\geq}} 0$$

Dans le cas réel (irréversible)

$$T\,dS = \delta Q^{irrév} + T\,d_{i}S \quad (>0)$$

$$\delta Q^{irrev} = T\,dS - T\,d_{i}S$$

$$\Rightarrow \delta Q^{irrev} < T\,dS$$

expression générale de dG pour une transf irréversible

$$\Rightarrow dG = \delta Q^{irrev} + \cancel{\delta W_p} + \delta W^* + \cancel{PdV} + V\,dP + (-T\,dS - S\,dT)$$

$$dG = (\cancel{T\,dS} - T\,d_{i}S) + \delta W^* + V\,dP - \cancel{T\,dS} - S\,dT$$

$$dG = \delta W^* + V\,dP - S\,dT - \underbrace{T\,d_{i}S}_{>0}$$

$$\Rightarrow dG < \delta W^* + V\,dP - S\,dT$$

* Si transformation isotherme et isobare irrév. $dG < \delta W^*$

$|\Delta G|$ est vue comme etant le maximum de travail utile que le système peut fournir

b) Expressions des diff dH, dF et dG

*) expression de dH

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV)$$

$$dH = -\cancel{PdV} + T\,dS + \cancel{PdV} + V\,dP$$

$$dH = T\,dS + V\,dP$$

*) expressions de dF

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - d(TS)$$

$$dF = -PdV + \cancel{TdS} - \cancel{TdS} - S\,dT$$

$$dF = -PdV - S\,dT$$

نادي التحرير
المكتبة العلمية
كلية العلوم

*) expressions de dG.

$G = H - TS$.

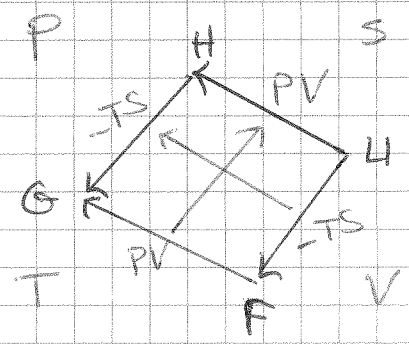
$dG = dH - d(TS)$

$= dU + d(PV) - d(TS)$

$= \cancel{-PdV} + \cancel{TdS} + \cancel{PdV} + VdP - \cancel{TdS}$

$- SdT$

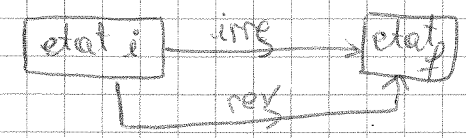
$dG = VdP - SdT$



$F = U - TS$

$dF = -(SdT + PdV)$

$dG = -SdT + VdP$



$\Delta G, \Delta U, \Delta H, \Delta S$.

les expressions précendents réstent valable pour une transf irrév ayant un etat initial et un etat finale $\Delta S = S_f - S_i$

c) équation de Maxwell

Rappel:

soit δr une forme differentielle

$\delta r = A(x,y)\,dx + B(x,y)\,dy$

δr est dif totale (exacte)

et on écrit $\delta r = dr$

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

$\Rightarrow \delta r = dr \Leftrightarrow dr = \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_x dy$

$\delta r = dr$ (totale) cela veut dire le système suivant est integrable:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_y = A(x,y) \\ \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_x = B(x,y) \end{cases} \rightarrow r = r(x,y)$$

* dH dif tota.

$dH = PdV + TdS$

dH est totale

$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$ 1er equ de Maxwell.

* dF dif totale.

$dF = -PdV - SdT$

$$\Leftrightarrow \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$ éq de Maxwell

* dG est dif totale :

$$dG = VdP - S\,dT$$

$$\Leftrightarrow \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$ eq de Max

d) dH en fonction dT et dP

$$dH = VdP + TdS = \ldots dT + \ldots dP$$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV)$$

$$= -\cancel{PdV} + \underbrace{TdS}_{\delta Q} + VdP + \cancel{PdV}$$

$$= \underbrace{TdS}_{\delta Q} + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

$$= (C_p dT + h\,dP) + VdP$$

$$\Rightarrow \boxed{dH = C_p dT + (h + V)\,dP}$$

$$dH = VdP + TdS =$$

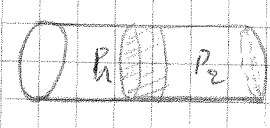
$$= VdP + T\left(C_p \frac{dT}{T} + \frac{h}{T}\,dP\right)$$

$$= VdP + C_p dT + h\,dP$$

$$= C_p dT + (V + h)\,dP$$

Rappels : détente Joule-Thomson

$H = cte$



$$\mu = \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

$$\left.\begin{array}{l} P_2 < P_1 \\ dP < 0 \end{array}\right) \text{détente}$$

e) * coefficient de Joule-Thomson

$$\mu_{J.T} = \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \Leftrightarrow \begin{cases} \mu = \dfrac{dT}{dP} \\ H = cte \end{cases}$$

détente Joule-Thomson

$\Leftrightarrow H = cte \Rightarrow dH = 0$

c'est une détente isenthalpique

$$dH = C_p dT + (V + h)\,dP = 0$$

$$\Rightarrow \mu = \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{-(V + h)}{C_p}$$

or : $dS = \dfrac{\delta Q}{T} = C_p \dfrac{dT}{T} + h \dfrac{dP}{T}$

$$dS = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left.\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\Rightarrow \left.\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{h}{T}$$

mais :

$$\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\Rightarrow \boxed{h = -T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \boxed{-T\alpha V = h}$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{-V-h}{C_P}$$

$$\mu = \frac{-V+T\alpha V}{C_P}$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu = \frac{V(T\alpha-1)}{C_P}}$$

$$\boxed{\mu = \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P}(\alpha T-1)}$$

- Si $T\alpha = 1$ ($T = T_i = \frac{1}{\alpha}$, T_i appelé température d'inversion $\mu - \mu h$)

$\Rightarrow \mu = 0 \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow T = cte$

c'est le comportement d'1 GP

- Si $\alpha T > 1 \Rightarrow \mu > 0$ or $dP < 0$

$\Rightarrow dT < 0$

$\Rightarrow$ refroidissement

- Si $\alpha T < 1 \Rightarrow \mu < 0$ avec $dP < 0$

$\Rightarrow dT > 0$

$\Rightarrow$ réchauffement.

II - Gaz de Clausius :

Energie libre molaire.

$F = U - TS$.

$F_M = U_M - TS_M$.

$dF = d(U - TS)$

$= -PdV + T\cancel{dS} - SdT - \cancel{dT}$

$= -PdV - SdT$

$dF_M = -PdV_M - S_M dT$

$F_M \leftarrow$ 1 mol $\xrightarrow{\text{Conti}}$ $N \xrightarrow{\text{Pége}} M$.

$F \leftarrow$ n mole $\longrightarrow N \longrightarrow m$

$F_M = \frac{F}{n}$, $dF_M = \frac{dF}{n}$.

en divisant par la quantité de matière seules les grandeurs extensives sont atteintes.

$dF_M = -PdV_M - S_M dT$

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

1°/ Equ d'état du gaz.

$dF_M = -PdV_M - S_M dT$

or dF_M est dif tot.

$$dF_M = \left.\frac{\partial F_M}{\partial V_M}\right)_T dV_M + \left.\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M} dT$$

par identification :

$$\left(\frac{\partial F_M}{\partial V_M}\right)_T = -P \quad (i) \qquad (i) \Rightarrow \left.\frac{\partial F_M}{\partial V_M}\right)_T = \frac{a}{T V_M^2} - \frac{RT}{V_M - b} = -P$$

$$\left.\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M} = -S_M \quad (ii) \qquad \Leftrightarrow \quad P + \frac{a}{T V_M^2} = \frac{RT}{V_M - b}$$

empirique

$$\Leftrightarrow \boxed{\left(P + \frac{a}{T V_M^2}\right)(V_M - b) = RT}$$

- Il y a une analogie avec l'équation de V.D.W.
- Le remplacement du terme corectif $\frac{1}{V_M^2}$ par le terme $\frac{1}{T V_M^2}$ reflète le remplacement d'une interaction de V.D.W entre molécules <u>non</u> <u>polaires</u> par une interaction entre molecules <u>polaire</u>, interaction qui diminue avec T car l'agitation thermique <u>contrarie</u> la tendance qu'ont les molécules voisines de s'orienter parallèlement l'une / à l'autre pour diminie l'énergie.

2°/ ii) $\left.\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M} = -S_M$ avec $F_M = C_M T(1 - \ln T) - \frac{a}{T V_M} - RT \ln(V_M - b)$

$$\left.\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M} = C_M(\cancel{1} - \ln T) + \cancel{C_M T} \times \left(\frac{-1}{\cancel{T}}\right) + \frac{a}{T^2 V_M} - R \ln(V_M - b)$$

$$= -S_M$$

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

3°/ énergie interne molaire du gaz :

$$U_M = F_M + T S_M$$

$$U_M = C_M T(1 - \ln T) - \frac{a}{T V_M} - RT \cancel{\ln(V_M - b)} + T C_M \ln T - T\frac{a}{T^2 V_M} + \cancel{RT \ln(V_M - b)}$$

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

4°/ autre methode :

Si on dispose par de S_M : $U_M = F_M + T S_M$

$$S_M = -\left.\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M}$$

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

$$\Rightarrow U_M = -T^2 \left[\frac{\partial (F_M/T)}{\partial T}\right]_V \quad \text{éq Gibs}$$

- vérifie le :

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

$$U_M = F_M - T \left.\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M} \quad \text{equation Helmholz}$$

* Calculer $\frac{F_M}{T}$

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

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F_M}{T}\right)\right)_{V_M} = -C_M \times \frac{1}{T} - \frac{2a}{T^3 V_M}$$

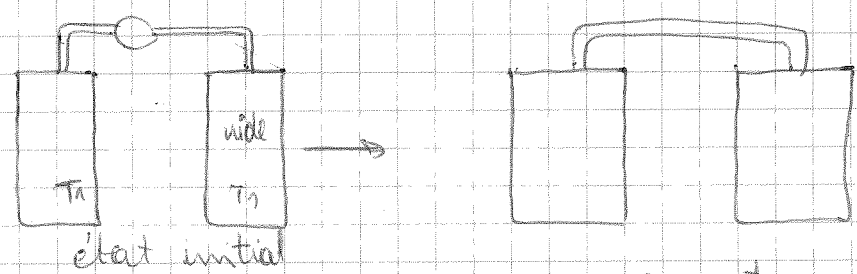
$$U_M = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F_M}{T}\right)\right)_{V_M} = C_M T - \frac{2a}{T V_M}$$

4°/ Energie interne par une autre méthode:

$$\begin{cases} F_M = U_M - T S_M \\ S_M = -\left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M} \end{cases} \Rightarrow F_M = U_M + T\left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M}$$

$$\boxed{U_M = F_M - T\left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_{V_M}}$$ éq. ~~Hemel~~ Helmhotz.

5°/ Détente Joule-Gay-Lussac c'est une détente contre le vide:



$W = 0 \rightarrow$ recepient rigide

$Q = 0 \rightarrow$ thermostaté

$\Delta U_{12} = 0 \Rightarrow U_1 = U_2$

$$\begin{cases} T_1 = 273\,K \\ V_1 = 10^{-2}\,m^3 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} T_2 = ? \\ V_2 = 2V_1 \end{cases}$$

$\Delta T = T_2 - T_1 = ?$

Dét Joule G. Lussac $\Leftrightarrow$ $U_{M_1} = U_{M_2}$

$$C_M T_1 - \frac{2a}{T_1 V_M} = C_M T_2 - \frac{2a}{V_M T_2}$$

$T_1 \simeq T_2$

$$\Rightarrow \frac{-2a}{T_2 V_M} = \frac{-2a}{T_1 V_M}$$

$$C_M T_1 - \frac{2a}{T_1 V_{1M}} = C_M T_2 - \frac{2a}{T_1 V_{2M}}$$

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

$$\Delta T = \frac{-a}{T_1 C_M V_1} < 0$$

$$\Delta T = -1{,}29\ K$$

Si on résolvait l'eq du second degré en T_2 : on aurait obtenu $\Delta T = -1{,}28\ K$

III - Vaporisation de l'eau dans le vide.

- Introduction pour comprendre le Pb.

Il s'agit d'une vaporisation dans le vide la position à l'instant $t=0$ n'est pas une situation d'équilibre car dans le recipient la pression initiale est nulle. (il n'y a pas encore de molecule dans la phase gazeuse) et la pression d'équilibre à 373 K (100°C) est la pression de vapeur saturant de 1 bar.

En consequence les molécules d'eau vont s'évaporer ce que augmente la pression à l'interieur de l'ampoule

Méthode 1 :

Pour voir dans quelle situation finale nous nous trouvons calculons la pression qui regnerait dans le recipient en faisant

Hypothese : que toute masse $m_{eau} = 1g$ est passé

vapeur, celle-ci se comporte comme 1 g.parfait.

* Si P obtenue est inférieure à P_{sat} T_0, cela signifie que toute l'eau passe effectivement et instantanement vapeur donc notre hypothèse est bonne.

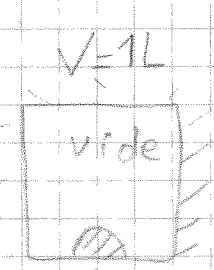
* Si $P > P_{sat}(T_0)$, cela signifie que l'hypothèse de vaporisation complète est incohérente, l'équilibre finale est donc coexistence de deux phase liq / vap

$T_0 = 373$ K

$m = 1$ g

$P_{sat}(373K) = 1$ bar

ρ_{eau} "



Hypothèse :

* supposons qu'il y'a vapo complète

* la vapeur est assimilable à 1 G P

$$P_{éq} V = m R T_0$$

$$P_{éq} V = \frac{m}{M} R T_0$$

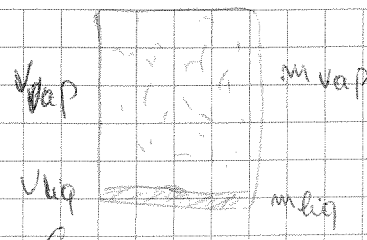
$$\Rightarrow P_{éq} = \frac{m}{M} \frac{R T_0}{V} = \frac{1}{18} \times \frac{8,31 \times 373}{10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$= 1,7 \text{ bar}$$

La pression à l'état final supposé dépasse $P_{sat}(T_0)$ ce qui est impossible donc notre hypothèse est incohérente (pas bonne) et la pression finale est : $P_{sat}(T_0)$

Il y a coexistence de 2 phase, Liq / Vap.

1L



$m = m_{liq} + m_{vap}$

$V = V_{liq} + V_{vap}$

La pression à l'état final est $P = P_{sat}(T_0)$

La phase vapeur est 1G.P.

$$P_{sat}(T_0)\, V_{vapeur} = m_{vap} R T_0$$

$V_{vap} \simeq V$ car V_{Liq} négligeable.

$$P_{sat}(T_0)\, V = m_{vap} R T_0$$

$$m_{vap} = \frac{P_{sat}(T_0)\, V}{R\, T_0} = \frac{1.10^5 \times 10^{-3}}{8,31 \times 373}$$

$$m_{vap} = 3,2.10^{-2}\ mol$$

d'où la masse de la vapeur en équilibre avec le liquide.

$$m_{vap} = m_{vap} \times M = 3,2.10^{-2} \times 18 = 0,58\ g$$

② La masse en liquide.

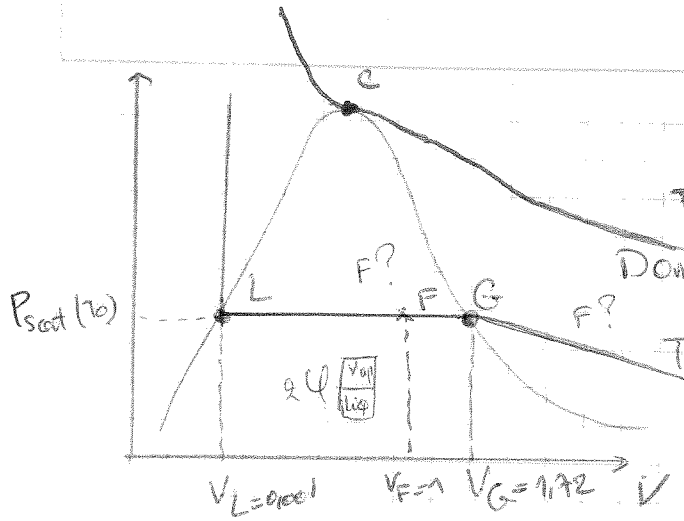
$$m_{Liq} = m - m_{vap}$$

$$= 1 - 0,58$$

$$m_{liq} = 0,42\ g$$

2ème méthode :

elle se base sur le diagramme de Clapeyron massique



* soit le point F qui corespond à l'état final.
* Si F est sur le palier L,G alors on a 2 phases Liq / Vap.
* Si F est dans le domaine de la vapeur siche alors on vaporisation complète l'état final est une seule phase vapeur.

Pour positionner le point F, et calculons les volumes massiques aux pts L.G et F.

a) calcul de v_L au point L :

$$\begin{cases} \rho_{eau} = \dfrac{m}{v_L} = 10^3 \text{ g/l} \\ v_L = \dfrac{V_L}{m} \Rightarrow v_L = \dfrac{1}{\rho_{eau}} = 10^{-3} \end{cases}$$

b) calcul de v_G au pt G. $v_L = 10^{-3}$ m³/kg.

au pt G la vapeur est assimilable à 1 G.P sans $P = P_{sat}(T_0)$.

$$P_{sat}(T_0) \cdot V_{Gaz} = \frac{m}{M} R T_0$$

$$P_{sat}(T_0) \frac{V_G}{m} = \frac{R T_0}{M}$$

$$P_{sat}(T_0)\, v_G = \frac{RT_0}{M}$$

d'où : $$v_G = \frac{RT_0}{M\, P_{sat}(T_0)} = \frac{8.31 \times 373}{18.10^{-3} \cdot 10^5}$$

$$\Rightarrow v_G = 1{,}72 \ (m^3/Kg)$$

$$\Rightarrow V_G = 1{,}72 \ l/g$$

On remarque bien que $v_L << v_G$.

c) calcul de v_F au pt F.

Il y a conservation de ~~la masse de~~ la masse donc la masse totale $m = 1g$ occupe le volume totale $V = 1l$ à l'état F.

$$V_F = \frac{V}{m} = \frac{1L}{1g} = 1 \ (l/g).$$

d) Conclusion :

$V_L < V_F < V_G \Rightarrow$ F est sur le palier L.G

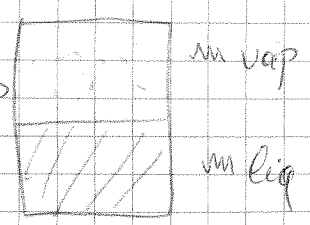
$\Rightarrow$ le système est diphasique

$\Rightarrow$ éq Liq $\rightleftharpoons$ Vap.

* à l'état final F, il y a donc coexistence de deux phases :

$m = m_{liq} + m_{vap}$

$V = V_{liq} + V_{vap}$



c'est le titre le vapeur x qui définira le partage

$$v_L = \frac{V_{liq}}{m_{liq}} \quad , \quad v_G = \frac{V_{vap}}{m_{vap}}$$

$$\downarrow F \qquad\qquad \downarrow F$$

$$V = V_L + V_{vap}$$

$$V = m_{liq}\, v_L + m_{vap}\, v_G$$

$$\frac{V}{m} = m_{liq} \frac{v_L}{m} + m_{vap} \frac{v_G}{m}$$

$$\frac{V}{m} = x_L v_L + x_G v_G$$

$$= (1 - x_G)\, v_L + x_G v_G$$

$$v_F = v_L + x_G (v_G - v_L)$$

$$v_F = v_L + x_G (v_G - v_L)$$

$$x_G = \frac{v_F - v_L}{v_G - v_L} = \frac{LF}{LG} \quad \text{titre en vapeur}$$

$$x_L = 1 - x_G = \frac{FG}{LG}$$

<u>AN</u> :

$$x_G = \frac{1 - 10^{-3}}{1{,}72 - 10^{-3}} = 0{,}58$$

càd 0,58 en vapeur $\Rightarrow$ 0,42 en liquide

$$x_G = \frac{m_{vap}}{m} \Rightarrow m_{vap} = x_G \cdot m = 0{,}58 \times 1$$

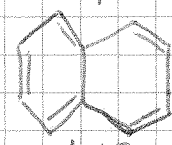
$$= 0{,}58\ kg$$

$m_{liq} = m - m_{vap} = 0,42\ g$

Série N° 3 :

I) Diagramme (P,T) du Naphtalène :

Naphtalène : $C_{10}H_8$



Insecticide (antemite)

$M = 128,17\ g/mol$

T° fusion = 80,2 °C

T° éb. 217,96 °C

$\rho = 1,162\ g/cm^3$ (20°C)

$P_{sat}(25°C) = 11\ Pa$

fiche technique

issue

→ pétrole

→ houille.

* Au voisinage du pt triple τ

vaporisation :

$$N_\ell \rightleftharpoons \quad \ln P_\ell = 22,76 - \frac{5566}{T}$$

sublimation :

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

a) Coordonnées du pts triple τ

au pt triple τ il y'a équilibre entre les phase du Naphtalène ; sous la m̂ pression P_τ

$$N_s \rightleftharpoons N_\ell \rightleftharpoons N_v$$

$$\ln P_\ell = \ln P_s \Leftrightarrow 22,76 - \frac{5566}{T_\tau} = 29,48 - \frac{7935}{T_\tau}$$

$$\Rightarrow T_\tau = \frac{7935 - 5566}{29,48 - 22,76} = 352,5 \text{ K}$$

⊗ Pour la pression au pt τ :

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

$$P_\tau = 1066 \text{ Pa}$$

b) Chaleurs latentes molaires de vap et de sub au voisinage de τ

Hypothèse :

- Vapeur ≡ G.P
- $v_v \gg v_\ell$ et $v_v \gg v_s$

Vap $\longrightarrow$ $\ell_v = \Delta H = T\Delta S = T(v_v - v_\ell)\left(\frac{dP_e}{dT}\right)_{e \Leftrightarrow v}$

Relation de Clapeyron pour une vapo

ℓ_v : chaleur latente massique de vapo.

* $v_v \gg v_\ell \Rightarrow \ell_v = T\, v_v \frac{dP_e}{dT}$ ⊗

- Vap ≡ G.P $\Rightarrow$ $PV = nRT$

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

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

$$\Rightarrow P v_v = \frac{RT}{M} \Rightarrow \boxed{v_v = \frac{RT}{M \times P}} \quad ⊗$$

$$\Rightarrow l_v = T \times \frac{RT}{MP} \times \frac{dP_\ell}{dT}\Big)_\ell$$

$$\text{or} \Rightarrow \frac{dP_\ell}{P} = d\ln P_\ell \Rightarrow l_v = \frac{RT^2}{M} \times \frac{d\ln P_\ell}{dT}$$

Mais : $\ln P_\ell = 22{,}76 - \frac{5566}{T}$

$$d\ln P_\ell = \frac{5566}{T^2} \quad \left(\frac{d\ln P_\ell}{dT}\right)$$

$$\Rightarrow l_v = \frac{R\cancel{T^2}}{M} \times \frac{5566}{\cancel{T^2}}$$

$$\Rightarrow l_v = \frac{R\ 5566}{M}$$

$$1\,kg \longrightarrow l_v$$

$$L_{vM} = M L_v \qquad M \longrightarrow L_{vM}$$

$$L_{vM} = R\,5566$$

$$= 46{,}28\ kJ/mol$$

$$N_\ell \rightleftharpoons N_v$$

b-2)

$$l_s = T(v_v - v_s)\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{s \rightleftharpoons v}$$

Relation de Clapeyron pour une sublimation.

l_s : Chaleur latente massique de sublimation

* $v_v \gg v_s \Rightarrow l_s = T\, v_v \frac{dP_s}{dT}$ (*)

* Vap $\equiv$ G.P $\Rightarrow$ $PV = mRT$

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

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

$$\Rightarrow P v_v = \frac{RT}{M}$$

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

$$\Rightarrow l_s = T \times \frac{RT}{PM} \times \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_s$$

Or : $\frac{dP}{P} = d\ln P_s \Rightarrow l_{as} = T^2 \times \frac{R}{M} \times \left.\frac{d\ln P_s}{dT}\right)_s$

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

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

$$\Rightarrow l_{as} = \frac{R\cancel{T^2}}{M} \times \frac{7935}{\cancel{T^2}} = \frac{7935\,R}{M}$$

$1\,Kg \longrightarrow l_s$

$M \xrightarrow{\times} l_{sM}$

$$L_{sM} = M \times l_s = 7935\,R$$

$$L_{sM} = 65,98\ kJ/mol$$

$N_s \longrightarrow N_v$

c) Chaleur latente molaire de fusion au voisinage de τ.

$$L_s = L_v + L_F$$

<u>Dem 1 :</u>

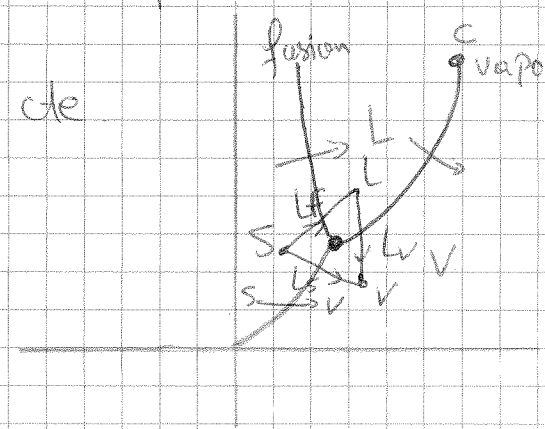
Considerons un cycle de transformation autour tout point triple τ.

et calculons ΔH à $P = cte$

La chaleur latente du cycle

$\Delta H_{cycle} = 0 = L_F + L_v - L_s$

$\Rightarrow L_s = L_F + L_v$



<u>Dem 2 :</u>

au voisinage de τ

$$l_F = T_\tau (s_\ell - s_s)$$

$$+ \quad l_v = T_\tau (s_v - s_\ell)$$

$$l_F + l_v = T_\tau (s_v - s_s)$$

d'où :

$$\boxed{L_{sM} = L_{FM} + L_{vM}}$$

et $L_{FM} = L_{sM} - L_{vM}$

$= 65,98 - 46,28$

$L_{FM} = 19,70$ kJ/mol

نادي الفيزياء
المكتب العلمي
كلية العلوم

d) Diagramme (P,T)

* Vaporisation :

$$\ln P_\ell = 22,76 - \frac{5566}{T}$$

$$\frac{d \ln P_\ell}{dT} = \frac{5566}{T^2} > 0 \quad \text{or} \quad \frac{d \ln P_\ell}{dT} = \frac{dP_\ell}{P dT} > 0$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0 \Rightarrow P_\ell \nearrow \text{q } dT \nearrow$$

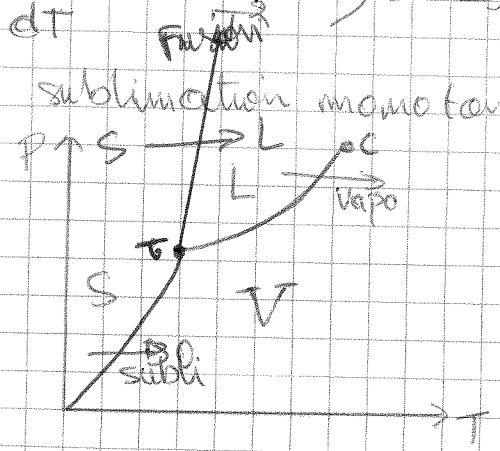
La courbe de vaporisation est monotone croissante entre τ et c.

* De m̂ pour la sublimation

$$\ln P_s = 29,28 - \frac{7935}{T}$$

$$\frac{d \ln P_s}{dT} = \frac{7935}{T^2} > 0 \Rightarrow \frac{dP_s}{dT} > 0$$

$\Rightarrow$ sublimation monotone croissante entre zéro et τ



* La fusion $L_F = T(v_\ell - v_s)\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fusion}$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fusion} = \frac{L_F}{T(v_\ell - v_s)}$$

* $\rho_{Naphtt}(20°C) = 1,162 \text{ g/cm}^3 = v_\ell > v_s$

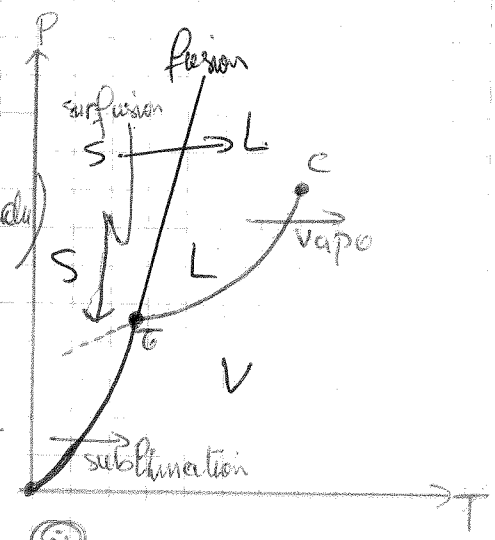
(v_ℓ légèrement supérieure v_s)

* $v_e - v_s > 0$ (petit

$\Rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_{Fusion} > 0$ (très grande pente)

(La courbe de fusion est presque verticale).

II) Surfusion du Naphtalène :



a) En refroidissement rapidement le Naphtalène le liquide (dit surfondu) ne s'est pas solidifié, tout se passe comme si l'équilibre liq/vap se prolongeait au dessous du pt T

Au voisinage de T l'équation de la courbe en pointillés est donc celle de la vapeur

La courbe en pointillés est entièrement dans le domaine de stabilité thermodynamique du solide. Ni le liquide surfondu ni sa vapeur en équilibre ne peuvent exister dans ce domaine.

Il s'agit donc d'état métastables (une légère secousse peut faire évoluer le système vers l'état solide).

$$\ln P_e = 22,76 - \frac{5566}{T}$$

éq. surfusion.

b) Comparaison des pentes de la surfusion et de la sublimation

* surfusion : $L_V = T(v_V - v_e)\left(\frac{dP}{dT}\right)_{surf}$

* sublimation : $\ell_s = T(v_v - v_s)\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\substack{sub \\ s \leftrightarrows v}}$

* $v_v \gg v_\ell$ et $v_v \gg v_s$

$$\Rightarrow \begin{cases} L_v = T\, v_v \left.\frac{dP}{dT}\right)_{surf} \\ L_s = T\, v_s \left.\frac{dP_s}{dT}\right)_{sub} \end{cases}$$

*) au voisinage de T_0 :

$$L_s = L_v + L_f \Rightarrow L_s > L_v$$

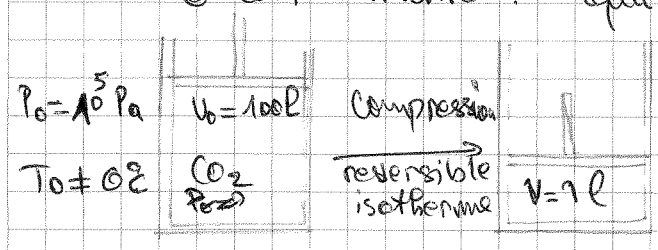
$$\cancel{T}\, \cancel{v_v} \left.\frac{dP}{dT}\right)_{sub} > \cancel{T}\, \cancel{v_v} \left.\frac{dP}{dT}\right)_{surf}$$

$$\Rightarrow \left.\frac{dP_s}{dT}\right)_{sub} > \left.\frac{dP_v}{dT}\right)_{surf}$$

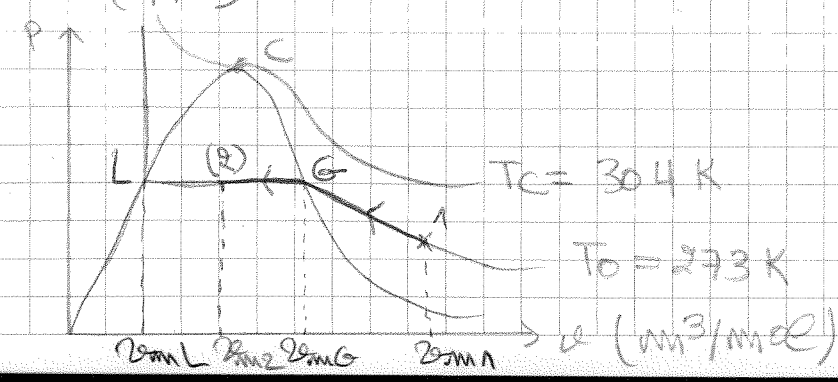
$\Rightarrow$ La courbe de surfusion est en dessous de celle de la sublimation.

III _ Liquéfaction du CO_2 :

diathermane : qui laisse passer la chaleur.



1°/ Diagramme (P, v).



*) Au Prealable : on remarque que $T_0 < T_c$
donc la liquefaction du CO_2 est possible.

*) Conversion :

$$M = 44 \cdot 10^{-3} \ kg/mol$$

- $V_V = V_G = 0{,}0104 \ m^3/kg$

$$\Rightarrow v_{m,G} = 0{,}0104 \times M = 45{,}8 \cdot 10^{-5} \ m^3/mol$$

$$1 \text{ mole} \xrightarrow{\text{pèse}} M$$

$$\frac{1}{M} (\text{mole}) \xrightarrow{\text{pèse}} 1 \ kg$$

- volume molaire au pt L

$$= \frac{1}{912} \ (m^3/kg)$$

$$\rho = 912 \ kg/m^3 \Rightarrow V_L = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \frac{1}{912} \times M \ m^3/mol$$

$$v_{mL} = \frac{1}{912} \times M \ m^3/mol$$

$$v_{mL} = 4{,}82 \cdot 10^{-5} \ m^3/mol$$

- Chaleur latente molaire :

$$L_V = 232 \ kJ/kg \Rightarrow L_{mV} = 232 \times M \ (kJ/mol)$$

$$= 232 \times 44 \cdot 10^{-3} \ \frac{\cancel{kg}}{mol} \times \frac{kJ}{\cancel{kg}} = kJ/mol$$

$$L_{mV} = 10{,}2 \ kJ/mol$$

*) Démarche : on calcule v_{m1} et v_{m2} à l'état initial et l'état final et on les compare avec v_{mG} et v_{mL}.

•) volume molaire initiale $v_{m,1}$ on suppose que l'état initial est vapeur.

$$P_0 V_0 = n\, R T_0 \Rightarrow n = \frac{P_0 V_0}{R T_0}$$

$$n = \frac{10^5 \times 100.10^{-3}}{8{,}32 \times 273} = 4{,}4 \text{ moles}$$

(soit une masse $m = n\, M = 0{,}194$ kg)

$$v_{m,1} = \frac{V_0}{n} = \frac{100.10^{-3}}{4{,}4} = 2{,}27 .10^{-2} \, m^3/mol$$
$$= 2270 .10^{-5} \, m^3/mol$$

$v_{m,1} > v_{mG}$ l'état initial est <u>bien</u> complètement vapeur.

•) Volume molaire à l'état final.

$$v_{m2} = \frac{V}{n} = \frac{1\ell}{n} = \frac{10^{-3}}{4{,}4} = 2{,}27 .10^{-4} \, m^3/mol$$

$$* \quad v_{m2} = \cancel{2{,}27.10} \; 22{,}7 .10^{-5} \, m^3/mol$$

on remarque que $v_{mL} < v_{m2} < v_{mG}$

donc l'état final se trouve sur le palier LG c'est un équilibre liq|vap (diphasique).

2°/ Pression P du début de condensation.

La condensation débute au point de rosée G cela correspond à l'apparition de la 1ère goutelette de CO_2 liquide.

$$P V_G = m R T_0 \Rightarrow P \underbrace{\frac{V_G}{m}}_{v_{mG}} = R T_0$$

$$\Rightarrow P = \frac{R T_0}{v_{mG}} = 49,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$P > P_{sat} (= 34,6 \cdot 10^5 \text{ Pa})$ car on a utilisé le modèle du Gaz parfait (l'approximation GP n'est pas bonne

3°/

$$x = \frac{L2}{LG} = \frac{v_{m2} - v_{mL}}{v_{mG} - v_{mL}}$$

$$x = \frac{22,7 \cdot 10^{-5} - 4,82 \cdot 10^{-5}}{45,8 \cdot 10^{-5} - 4,82 \cdot 10^{-5}} = 0,436$$

$\simeq 44\%$ en vapeur.

4°/ Travail et transfert thermique (qtité chaleur)

* Travail : W_{12}

$$W_{12} = \int_{12} -p\,dV = \int_{1G} -p\,dV + \int_{G2} -p\,dV$$

$$= W_{1G} + W_{G2}$$

•) calcul de W_{1G}

$\mathcal{T}_{1G}$: compression isotherme.

$$W_{1G} = \int_{1G} -p\,dV = \int_{V_1}^{V_G} -m R T_0 \frac{dV}{V} = -m R T \ln \frac{V_G}{V_1}$$

$$W_{1G} = m R T_0 \ln \frac{v_{m1}}{v_{mG}} = 4,4 \times 8,32 \times 273 \ln \frac{22,7 \cdot 10^{-2}}{45,8 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 38,69 \text{ kJ} \simeq 39 \text{ kJ}.$$

•) Calcul de W_{G2}

•) $W_{G2} = \int_{G2} -p\,dV = -p(V_2 - V_G)$

$= -nP(2v_{m2} - 2v_{mG})$

$= 4{,}4 \times 49{,}5 \cdot 10^5 (0{,}8 \cdot 10^{-5} - 22{,}7 \cdot 10^{-5})$

$W_{G2} = 5\ kJ$

d'où $W_{12} = W_{1G} + W_{G2}$

$= 39 + 5$

$= 44\ kJ$

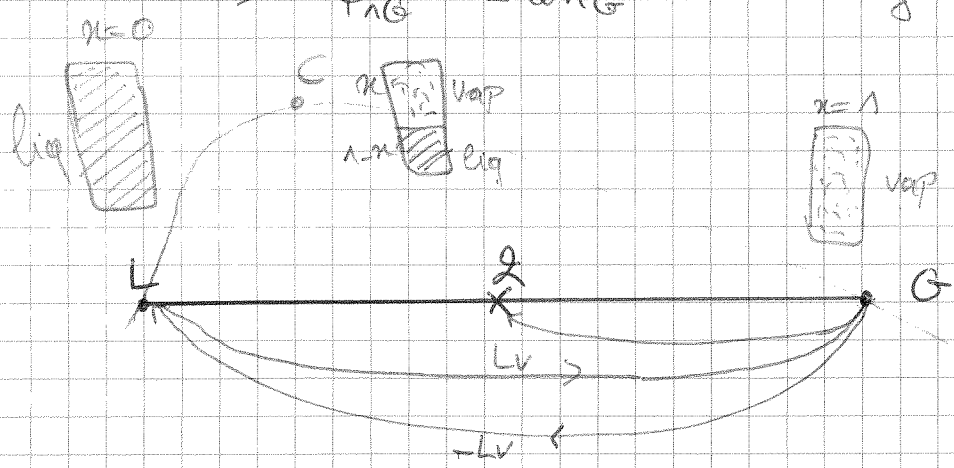
•) calcul de la chaleur Q_{12}

$Q_{12} = Q_{1G} + Q_{G2}$

•) Calcul de Q_{1G}

$\overline{G_{1G}}$ isotherme $\Rightarrow \Delta U_{1G} = 0 = W_{1G} + Q_{1G}$

$\Rightarrow Q_{1G} = -W_{1G} = -39\ kJ$



* Calcul de φ_{G2}.

$(1-x)n$ moles de CO_2 ont libéré φ_{G2} et se sont transformées de l'etat vapeur à l'état liquide.

$$\varphi_{2G} = -(1-x)\, L_v = -(1-x)\, n\, L_{mv}$$

o) Autre methode

$$\varphi_{G2} = \Delta H_{G2} = H_2 - H_G$$

or $H_2 = H_L + x(H_G - H_L)$.

$$\Rightarrow \varphi_{G2} = H_L + (x(H_G - H_L)) - H_G$$

$$= -(-H_L + H_G) + x(H_G - H_L)$$

$$= -(1-x)(H_G - H_L)$$

$$= -(1-x)\, L_v$$

$$= -(1-x)\, n\, L_{mv}$$

$$= -(1-0{,}44) \times 4{,}4 \times 10{,}2$$

$$= -25{,}3 \text{ kJ}$$

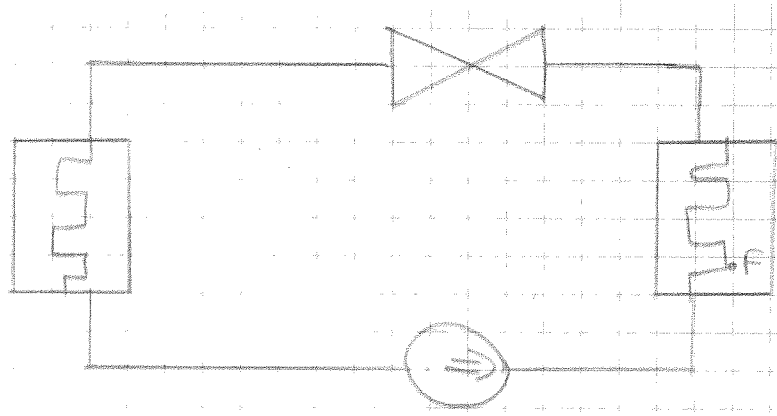
d'où : $\varphi_{12} = -39 - 25{,}3 = -64{,}3$ kJ

Série 4 :

II _ Etude théorique du fonctionnement d'une pompe à chaleur

Le NH_3 toxique, inflammable mais utilisé dans les grandes installations industrielles.

1°/



نادي الفيزياء
المكتب العلمي
كلية العلوم