

Sujet d'examen thermodynamique

Exercice 1 :

I- L'équation d'état des gaz parfaits peut s'écrire sous la forme $Pv = rT$.

- 1) Calculer la valeur de la constante de gaz parfait r pour le dioxygène.
- 2) En déduire le volume spécifique du dioxygène à 300 K et 10^5 Pa.

On donne: $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$.

II- Un fluide est caractérisé pour une mole, par l'équation d'état : $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$.

- 1) Montrer qu'en coordonnées de Clapeyron, il existe une isotherme qui admet une tangente horizontale à point d'inflexion. Représenter cette isotherme sur un diagramme P-V en désignant ce point.
- 2) Déterminer les coordonnées P_c , T_c , V_c correspondant à ce point.

Exercice 2 :

Une quantité de 34,48 mole d'air décrit un cycle de Carnot (2 isothermes et 2 adiabatiques) dans les conditions suivantes : $P_1 = 10^5 \text{ Pa}$; $T_1 = T_2 = 290 \text{ K}$, $V_1 = 8,309 \text{ L}$; $P_2 = 3.10^5 \text{ Pa}$, $V_2 = 2,767 \text{ L}$, $P_3 = 9.10^5 \text{ Pa}$, $V_3 = 1,264 \text{ L}$, $T_3 = T_4 = 397 \text{ K}$, $V_4 = 3,787 \text{ L}$, $P_4 = 3.10^5 \text{ Pa}$ $\gamma = 1.4$.

- 1) Représenter le cycle de Carnot en coordonnées P-V et T-S
- 2) Calculer ΔU et ΔS pour chaque transformation.
- 3) Calculer les quantités de chaleurs au cours du cycles. Déduire le travail du cycle à partir de la chaleur du cycle
- 4) Quelle est la nature du cycle? Justifier votre réponse.
- 5) Calculer le rendement thermodynamique de ce cycle.

Exercice 3 :

L'équation d'état d'un gaz réel s'écrit pour une mole: $P(V - b) = RT$: tel que $b = 0,5 \text{ L. mole}^{-1}$

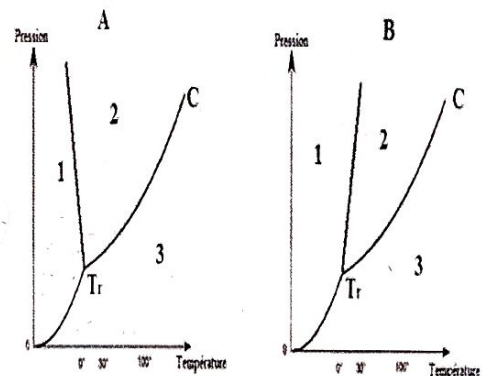
- 1) Que représente le paramètre b .
- 2) Déterminer l'expression du potentiel chimique du gaz réel à température constante.
- 3) Exprimer la fugacité f de ce gaz en fonction de P et T connaissant l'expression du potentiel chimique du gaz : $\mu = \mu^o + RT \ln(f/f^o)$
- 4) Calculer sa fugacité f sous une $P = 4.10^5 \text{ Pa}$ et $T = 298 \text{ K}$. En déduire son coefficient de fugacité Φ ?

Question de cours:

I- On sait que $\delta Q = C_V dT + P dV$ et $dS = \frac{\delta Q}{T}$. Tel que : $C_V = \text{constante}$ et $p = \frac{nRT}{V}$. Montrer que δQ n'est pas une différentielle totale exacte alors que dS est une différentielle totale exacte.

II- On donne les diagrammes de phase de l'eau (A) et d'un autre corps normal (B) :

- 1) Sous quelles formes stables se présente l'eau dans les zones 1, 2, 3 ?
- 2) Comment se nomment les courbes séparant les zones 1 et 2, 2 et 3, 1 et 3 ?
- 3) Que représentent physiquement les points T_r et C? Déterminer la variance au point T_r .
- 4) Commenter la différence entre les deux diagrammes A et B (signe de la pente $(\frac{dP}{dT})_{\text{fusion}}$)
- 5) Quelle condition doivent vérifier les potentiels chimiques μ_i d'un corps pur à l'équilibre?



Corrigé de l'examen de Thermodynamique
(Section Ingénieur)

Exercice 1: 5pts

I - $Pv = rT$.

Calcul de r : $r = \frac{R}{M} = \frac{8,31}{32} = 0,26 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$r = 0,26 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (0,5)

a) le volume spécifique v .

$v = \frac{rT}{P} \Rightarrow v = \frac{0,26 \times 10^3 \times 300}{10^5} = 0,78 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

$v = 0,78 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (0,5)

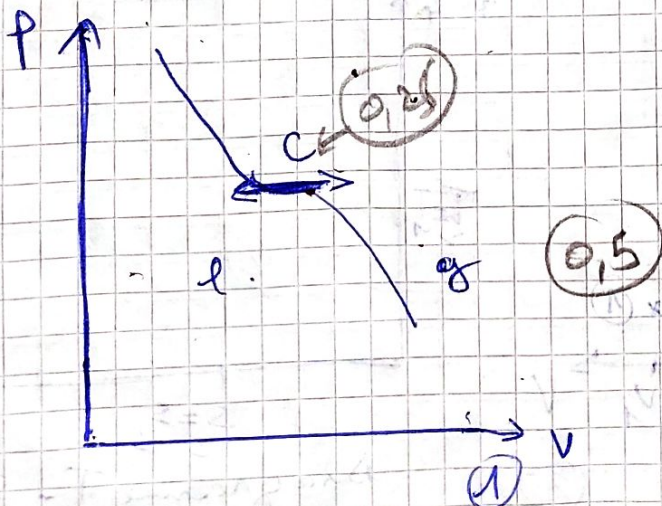
II $(P + \frac{a}{v^2})(V - b) = RT$.

a) isotherme qui admet une tangente horizontale à point

d'inflexion? $\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 v}\right)_T < 0$ ou $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ (0,2)

$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \Leftrightarrow \frac{dP}{dv} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$ (0,2) (1)

$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 v}\right)_T \Leftrightarrow \frac{d^2 P}{d^2 v} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} < 0$ (0,4) (2)



2) P_c, V_c, T_c correspondant à ce point :

$$\textcircled{1} \Rightarrow \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{(V_c - b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \quad \textcircled{1}$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \Rightarrow \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} = \frac{6a}{V_c^4} \quad \textcircled{2}$$

$\textcircled{1}$ et $\textcircled{2} \Leftrightarrow \textcircled{1}/\textcircled{2} \Rightarrow \boxed{V_c = 3b}$ en replace dans $\textcircled{1}$

$$\Rightarrow \boxed{T_c = \frac{8a}{27Rb}}$$

en replace dans $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Leftrightarrow$

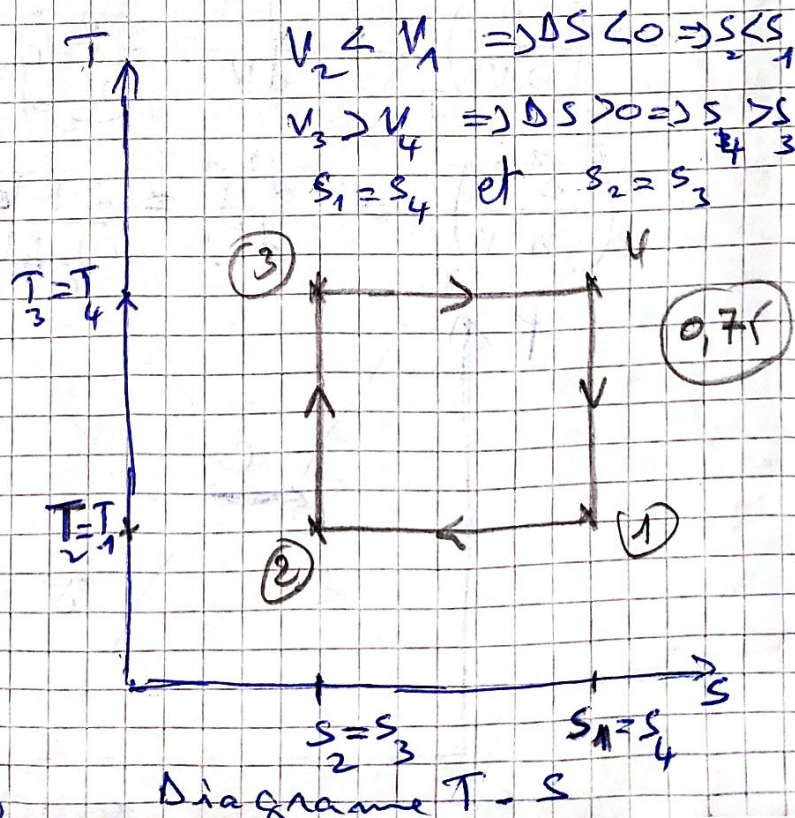
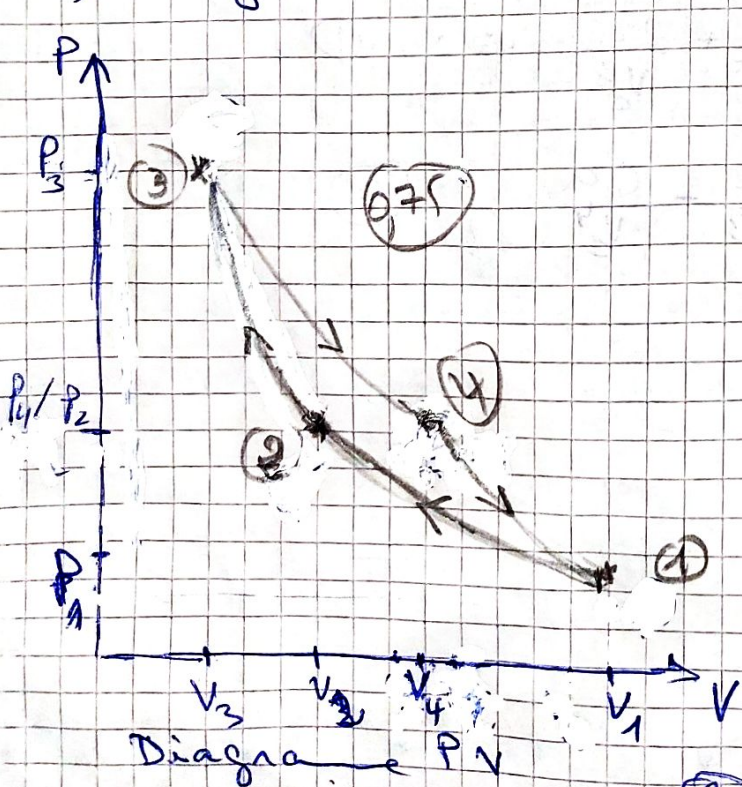
$$\boxed{P_c = \frac{a}{27b^2}}$$

Exercice 2: 6,5 pts

$n = 34,48 \text{ mole}$

	$\textcircled{1}$	$\textcircled{2}$	$\textcircled{3}$	$\textcircled{4}$	$\textcircled{1}$
T	290K	290K	397K	397K	
P	10^5 Pa	$3 \times 10^5 \text{ Pa}$	$9 \times 10^5 \text{ Pa}$	$3 \times 10^5 \text{ Pa}$	
V	8,308l	2,776l	1,263l	3,787l	

1) Le cycle de Carnot :



2) calcul de ΔU et ΔS pour chaque transformation.

① $T = \text{cst}$ → ②

$$\Delta U = Q + W = 0 \text{ J} \quad \boxed{\Delta U = 0 \text{ J}} \quad (0,25) \quad \Delta U = m c_v \Delta T \quad (0,25)$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 34,48 \times 8,31 \ln \frac{2,767}{8,309} = -315,06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\boxed{\Delta S = -315,06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \quad (0,25)$$

$$Q = \int \frac{\delta Q}{T} \quad (0,25)$$

② $P = 2$ → ③

$$\Delta U = m c_v \Delta T = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_3 - T_2)$$

$$\Delta U = 34,48 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} (397 - 290) = 76646,45 \text{ J}$$

$$\boxed{\Delta U = 76646,45 \text{ J}} \quad (0,25)$$

$$\boxed{\Delta S = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \quad (0,25)$$

③ $T = \text{cst}$ → ④

$$\boxed{\Delta U = 0 \text{ J}} \quad (0,25)$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_4}{V_3} = 34,48 \times 8,31 \times \ln \frac{3,787}{1,264} = 314,40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\boxed{\Delta S = 314,40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \quad (0,25)$$

④ $P = 0$ → ①

$$\boxed{\Delta S = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \quad (0,25)$$

$$\boxed{\Delta U = nR \ln \frac{V_1}{V_4} = -76646,45 \text{ J}} \quad (0,25)$$

3) calcul de Q au cours du cycle:

① → ②

$$\Delta U = Q + W = 0 \text{ J}$$

$$\Rightarrow Q_{1-2} = -W = -(-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}) = 34,48 \times 8,31 \times 290 \times \ln \frac{2,767}{8,309}$$

$$\boxed{Q = -91367,48 \text{ J}} \quad (0,25)$$

② → ③

$$Q_{2-3} = 0 \quad (0,25)$$

③ → ④

$$Q_{3-4} = nRT \ln \frac{V_4}{V_3} = 34,48 \times 8,31 \times 397 \ln \frac{3,787}{1,264} = 124819,8 \text{ J}$$

③

$$\Phi_{3-4} = 124819,18 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$\textcircled{4} \rightarrow \textcircled{1}$$

$$\Phi_{4-1} = 0 \quad (0,25)$$

$$\Phi_{\text{cycle}} = \Phi_{1-2} + \Phi_{2-3} + \Phi_{3-4} + \Phi_{4-1}$$

$$\Phi_{\text{cycle}} = -91367,42 + 124819,18 = 33451,76 \text{ J}$$

$$\Phi_{\text{cycle}} = 33451,76 \text{ J} \quad (0,25)$$

* w_{cycle} à partir de Φ :

$$w_{\text{cycle}} = -\Phi_{\text{cycle}} \quad \text{ou principe}$$

$$\Rightarrow w_{\text{cycle}} = -33451,76 \text{ J} \quad (0,25)$$

ou bien $w_{\text{cycle}} = -(\Phi_{\text{ch.}} + \Phi_{\text{froid}})$.

4) la nature du cycle :

$w_{\text{cycle}} \leq 0 \Rightarrow$ sens des aiguilles d'une montre \Rightarrow

le cycle est un cycle moteur $(0,25)$

5) le rendement du cycle :

$$\eta = \frac{-w_{\text{cycle}}}{\Phi_{\text{ref}}} = \frac{-(-33451,76)}{124819,18} = 0,268$$

$$\eta = 26,8 \approx 27\% \quad (0,25)$$

Exercice 3 35pts $P \times (V-b) = RT$. $b = 0,5 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1}$

1) Le paramètre b le covolume ou le volume propre des molécules. $(0,5)$

2) expressions du potentiel chimique à température constante :

$$d\mu = v dp - s dT \quad (0,21)$$

$$\text{à } T = \text{cst} \quad d\mu = v dp \quad (0,25)$$

$$\Rightarrow \int_{p^0}^p d\mu = \int_{p^0}^p v dp \Rightarrow \mu_{g,R} - \mu_{g,R}^0 = \int_{p^0}^p v_{g,R} dp = \int_{p^0}^p \left(\frac{RT}{p} + b \right) dp \quad (0,21)$$

$$= RT \int_{p^0}^p \frac{dp}{p} + b \int_{p^0}^p dp \quad (0,21)$$

$$\Rightarrow \mu_{g,R} - \mu_{g,R}^0 = RT \ln \frac{p}{p^0} + b(p - p^0)$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_{g,R} = \mu_{g,R}^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} + b(p - p^0)} \quad (0,5) \quad (1)$$

3) la fugacité du gaz réel :

$$\text{on a } \boxed{\mu_{g,R} = \mu_{g,R}^0 + RT \ln \left(\frac{f}{p^0} \right)} \quad (2)$$

si on fait l'égalité entre (1) et (2). On aura :

$$\mu_{g,R}^0 + RT \ln \frac{f}{p^0} = \mu_{g,R}^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} + b(p - p^0) \quad (0,21)$$

$$\Rightarrow RT \ln \frac{f}{p^0} = RT \ln \frac{p}{p^0} + b(p - p^0) \quad \begin{matrix} p \rightarrow 0 \\ \Rightarrow f \rightarrow p^0 \end{matrix}$$

$$\Rightarrow RT \ln \frac{f}{p} = b(p - p^0) \Rightarrow \ln \frac{f}{p} = \frac{b(p - p^0)}{RT} \quad (0,21)$$

$$\frac{f}{p} = \exp \frac{b(p - p^0)}{RT} \Rightarrow f = p \exp \frac{b(p - p^0)}{RT} \quad (0,21)$$

$$f = 4 \times 10^5 \times p \frac{0,5 \times 10^{-3} (4 - 1) \times 10^5}{8,31 \times 298} = 4,249 \approx 4,25 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\boxed{f = 4,25 \times 10^5 \text{ Pa}} \quad (0,21)$$

(5)

* calcul du coefficient de fugacité ϕ .

$$\phi = \frac{p}{p^*} \Rightarrow \phi = \frac{4,25 \times 10^5}{4 \times 10^5} = 1,06$$

$$\boxed{\phi = 1,06} \quad (0,25)$$

Questions de cours: 5 pts

$$I-S \varphi = c_v dT + P dV \quad \text{et} \quad dS = \frac{S \varphi}{T}$$

* $S \varphi = c_v dT + P dV$ n'est pas une différentielle totale exacte &
 $c_v = c_{st}$.

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_V = c_v \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial V} = 0$$

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

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)_T = P = \frac{nRT}{V} \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial V} = \frac{nR}{V}$$

(0,5)

$\Rightarrow \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial V} \neq \frac{\partial^2 \varphi}{\partial V \partial T} \Rightarrow$ la différentielle n'est pas totale exacte

(0,25)

$$* dS = \frac{S \varphi}{T} = \frac{c_v}{T} dT + \frac{P}{T} dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{c_v}{T}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = 0$$

donc dS est une différentielle totale exacte

(0,25)

- II - 1) ① → Solide (0,25)
 ② → liquide (0,25)
 ③ → gaz (0,25)

a) ① → ② course de fusion (solidification) (0,25)

② → ③ course de vaporisation (liquéfaction) (0,25)

① → ③ course de sublimation (condensation) (0,25)

3) T_r : représente le point triple qui correspond à la présence des 3 phases (liquide, solide, gaz) au même temps et son équilibre entre elle (0,25)

C : point critique : point au delà duquel on ne distingue plus entre le liquide et le gaz (0,25)

* Variance au point T_r : $V = C + 2 - \phi = 1 + 2 - 3 = 0$
 $V = 0$ (0,25)

4) la différence entre A et B :

On a pour A $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fusion}} < 0 \Rightarrow$ pente négative ($V_{\text{solide}} > V_{\text{liquide}}$) (0,25)

Pour B $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fusion}} > 0 \Rightarrow$ pente positive ($V_{\text{solide}} < V_{\text{liquide}}$) (0,25)

5) la condition que doivent vérifier les potentiels chimiques μ_i à l'équilibre est : $\mu_\alpha = \mu_\beta = \mu_\gamma$ (0,25)