

Faculté de Technologie
 Département ST, 1ère année Ingénieur
 Durée : 1h30min

Examen de Rattrapage
Thermodynamique

Exercice 1 (8pts)

L'équation d'état de Van der Waals s'applique aux fluides et tient compte, dans une certaine mesure, des forces d'interaction entre les particules qui les constituent. Elle peut être écrite sous la forme suivante :

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

- 1- Comparer brièvement les gaz réels aux gaz parfaits.
- 2- À partir de l'équation d'état de Van der Waals, monter en expliquant comment peut-on retrouver l'équation d'état des gaz parfaits.
- 3- Exprimer P en fonction de T et V. Donner l'expression du coefficient de changement de pression isochore ($\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$) de ce gaz.
- 4- Calculer les dérivées partielles $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T$
- 5- Montrer qu'il existe un unique état tel que : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$. Déterminer son volume molaire critique V_{mC} , sa température critique T_C et sa pression critique P_C .

Exercice 2 (9pts)

Un moteur à gaz parfait fonctionne selon le cycle à trois transformations suivantes :

A-B : compression isotherme,

B-C : chauffage isochore,

C-A : détente adiabatique.

- 1) Calculer V_A , V_B , P_B et P_C .
- 2) Représenter le cycle sur un diagramme P-V. Donner la nature du cycle. Justifier.
- 3) Calculer la quantité de chaleur Q et le travail W mis en jeu le long de chaque transformation. En déduire la quantité de chaleur et le travail mis en jeu le long du cycle. Le principe d'équivalence est-il vérifié ?
- 4) Calculer la variation de l'énergie interne pour chaque transformation et pour le cycle. Conclure.

Données : $n = 1$ mole, $T_A = 300$ K, $P_A = 1,013 \cdot 10^5$ Pascal, $V_A = 2V_B$, $T_C = 396$ K, $\gamma = 1,4$,
 $R = 8,31$ J.mol⁻¹.K⁻¹

Exercice 3 (3pts)

- I- Déterminer le potentiel chimique d'un gaz parfait à 25°C et 1 atm de pression.
- II- Calculer la fugacité d'un gaz réel à 50°C et 5 atm de pression, sachant que son coefficient de fugacité est $\phi = 0,85$.

Données : $R = 8,31$ J.mol⁻¹.K⁻¹

Bon courage

corrigé de l'examen de rattrapage.
Thermodynamique. (2023/2024).

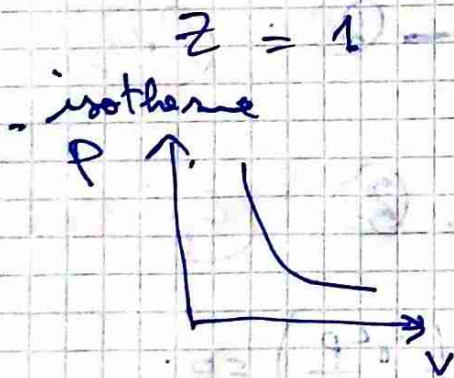
Exercice 1: 8 points

1. Comparaison entre un gaz parfait et un gaz réel.:

gaz parfait (15)

- $PV = nRT$

- Pas d'interaction entre les particules
- Pas de volume propre des particules
- ne se liquéfie pas



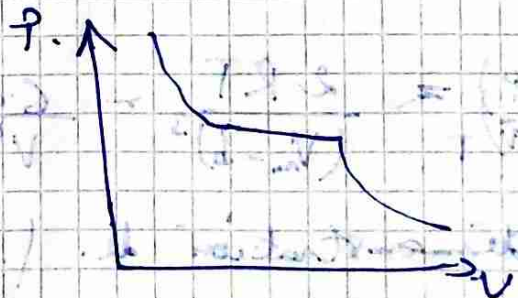
gaz réel. (15)

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

ou autre équations.

- z & z_f a interaction entre les particules.
- les particules ont un volume propre.
- se liquéfie à une température $< T_c$.

$z < 1$
 $z > 1$



2. $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT$.

on peut obtenir l'équation des gaz parfaits $PV = nRT$ à partir de l'équation de van der Waals si: $V \rightarrow \infty$ et $P \rightarrow 0$. (05)

\Rightarrow si $V \rightarrow \infty$ on aura donc :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (0,5)$$

$$\Rightarrow \boxed{P V_m = RT} \text{ on bien } \boxed{P V = n R T}$$

3. expression de P en fonction de T et V .

$$\boxed{P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}} \quad (1) \quad (0,5)$$

* expression de β :

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

$$\boxed{\beta = \frac{1}{P} \times \frac{R}{V_m - b}} \quad (0,5)$$

4. calcul des dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad (2) \quad (0,5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} \quad (2) \quad (0,5)$$

5. Démonstration de $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$.

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

$$\Rightarrow (2) = (2)$$

$$\Leftrightarrow \frac{-RT_c}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = \frac{2RT_c}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} \quad (0,5)$$

c est le point critique qui correspond au point unique. $(0,5)$ (2)

$$\Rightarrow V_{mc} = 3'6 \quad (0,5)$$

en remplaçant V_{mc} dans ① on obtient T_c .

$$T_c = \frac{p_a}{27Rb} \quad (0,5)$$

en remplaçant T_c et V_{mc} dans ① on aura

$$P_c = \frac{a}{27a^2} \quad (0,5)$$

Exercice 2: 3 pts

1. calcul de V_A , P_B , V_B et P_C .

$$P_A V_A = nRT_A \Rightarrow V_A = \frac{nRT_A}{P_A} \quad (0,25)$$

$$V_A = \frac{1 \times 8,31 \times 300}{1 \times 1,013 \times 10^5} = 2461,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \quad (0,25)$$

$$V_A = 2461 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$V_B = \frac{V_A}{2} \Rightarrow V_B = \frac{2461 \times 10^{-5}}{2} = 1230,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$V_B = 1230,6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \quad (0,25)$$

$$P_B V_B = nR.T_B \Rightarrow P_B = \frac{nRT_B}{V_B}$$

$$P_B = \frac{1 \times 8,31 \times 300}{1230,6 \times 10^{-5}} = 2,02 \times 10^5 \text{ Pa}$$

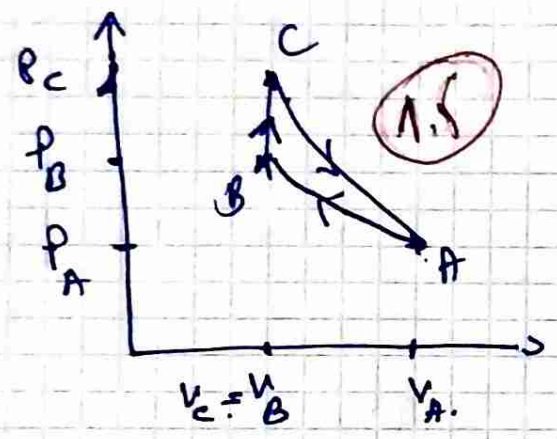
$$P_B = 2,02 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (0,25)$$

$$P_c V_c = n R T_c \quad V_c = V_B = 1230,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$P_c = \frac{n R T_c}{V_c} = \frac{1 \times 8,31 \times 396}{1230,6 \times 10^{-6}} = 2,674 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_c = 2,674 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (0,25)$$

a) Representation du cycle :



- c'est cycle moteur
 puisqu'il suit le sens
 des aiguilles d'une
 montre. (0,25)

b - calcul de Q et w .

A-B : $T = \text{cst}$.

$$\Delta U = Q + w \Rightarrow Q = -w \quad (0,25)$$

$$w = -n R T \ln \frac{V_B}{V_A} = 1 \times 8,31 \times 300 \cdot \ln \frac{1}{2}$$

$$w = -1728,0 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$Q = -1728,0 \text{ J} \quad (0,25)$$

B-C : $V = \text{cst}$.

$$w = 0 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (0,25)$$

$$Q = \Delta U = n c_v \Delta T = n \frac{R}{\gamma - 1} \Delta T \quad (0,25)$$

$$Q = 1 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} (396 - 300) = 1994,4 \text{ J} \quad (0,25)$$

C-A $\Phi = 0$ (0,25)

$$\Rightarrow w = \Delta u = \frac{p_A V_A - p_C V_C}{\gamma - 1} = m c_v (T_A - T_C) \quad (0,25)$$

$$w = \frac{(1,013 \times 10^5 \times 2461 \times 10^{-5}) - (2,67 \times 10^5 \times 1230,5 \times 10^{-5})}{1,4 - 1}$$

$$w = -1993,418 \quad (0,25)$$

$$w_{\text{cycle}} = 1728,01 + 0 - 1993,418 = -265,408$$

$$w_{\text{cycle}} = -265,408 \quad (0,25)$$

$$q_{\text{cycle}} = 1728,01 + 1994,4 + 0 = 266,39 \text{ J}$$

$$q_{\text{cycle}} = 266,39 \text{ J} \quad (0,25)$$

$-w_{\text{cycle}} \approx q_{\text{cycle}} \Rightarrow$ le principe d'équivalence est vérifié. (0,25) (0,25)

4. calcul de Δu :

A-B: $T = \text{const.}$ $\Delta u = m c_v \Delta T$

$$\Delta u = 0 \quad (0,25)$$

B-C: $v = \text{const.}$ (0,25)

$$\Delta u = q = m c_v \Delta T = \frac{m R}{\gamma - 1} \Delta T = \frac{1 \times 8,31}{0,4} (396 - 300)$$

$$\Delta u = 1994,4 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$c-D: \varphi=0$$

$$\Delta u = w = n c_v \Delta T = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$\Delta H = -1994,4 \text{ J}$$

$\gamma - 1$

si bien

$$\Delta H = 1993,4 \text{ J}$$

0,25

$$\Delta u_{\text{cycl}} = 0 + 1994,4 - 1994,4 = 0$$

$$\Delta u_{\text{cycl}} = 0 \text{ J}$$

0,25

$\Delta u_{\text{cycl}} = 0 \text{ J}$ puisque c'est une fonction d'état.

Exercice 3: 3 pts

I - Calcul de Π d'un gaz parfait à $T = 26^\circ \text{C}$ et $p = 1 \text{ atm}$.

$$\Pi = \Pi^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

1

$$p^\circ = 1 \text{ atm}$$

0,5

$$\Pi = \Pi^\circ = 8,31 \times 298 \ln \frac{1}{1} \Rightarrow \Pi = \Pi^\circ$$

$$\Pi = \Pi^\circ$$

0,5

II - Calcul de la fugacité d'un gaz réel:

$$\varphi = \frac{f}{p} \Rightarrow f = \varphi \times p$$

$$f = 0,85 \times 5 = 4,25 \text{ atm}$$

$$f = 4,25 \text{ atm}$$

0,5