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

2023/2024

Examen de Thermodynamique

Exercice 1 (7pts)

I. Soit un gaz réel de Joule décrit par l'équation d'état : **$P (V- n b) = n R T$**

1- Que représente le paramètre b. Donner son unité.

2- Donner l'expression du coefficient de dilatation isobare $\left(\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right)$ de ce gaz.

II. La figure (page 2) représente un ensemble de courbes expérimentales, appelées isothermes d'Andrews, représentant la pression P de n moles de CO_2 en fonction du volume massique (spécifique) occupé, pour différentes températures : T= 340K ; 325K ; 310K ; 280K ; 265K ; 250K et 235K.

1- Compléter ce diagramme en plaçant les températures et en identifiant les courbes de rosée et d'ébullition ainsi que le point critique C.

2- Préciser l'état du système dans les différents domaines.

3- Tracer l'isotherme à la température critique : $T=T_C= 295°K$.

4- Placer les points A et B sur la courbe, tel que : **A :** $T_A = 280K$ - $V_A = 6{,}7.10^{-3}\ m^3.Kg^{-1}$, **B :** $T_B = 310K$ – $V_B = 2{,}9.10^{-3}\ m^3.Kg^{-1}$. Préciser l'état physique du CO_2 et calculer les titres molaires x_v, et x_L de la vapeur et du liquide pour ces points.

Données :

T(K)	P_{sat} (bar)	$V_L (m^3.Kg^{-1})$	$V_V (m^3.Kg^{-1})$
280	41,9	$1{,}1.10^{-3}$	$8{,}1.10^{-3}$

P_{sat} est la pression de vapeur saturante. **V_L** et **V_V** sont les volumes massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante.

Exercice 2 (7pts)

On considère une mole de gaz supposé parfait à la température $T_1 = 423°K$ dans un volume $V_1 =$ 1litre, et sous une pression P_1. Cette mole subi les 3 transformations réversibles suivantes :

1—>2 : Une détente adiabatique jusqu'à un volume $V_2 = 10\ V_1$, sa pression est alors P_2.

2—>3 Le gaz subit ensuite une compression isotherme qui l'amène à la pression initiale $P_3 = P_1$ avec un volume V_3 égal à 0.46 litre.

3—>1 Le gaz est ensuite réchauffé jusqu'à la température T_1 à pression constante.

1- Calculer les paramètres P_1, P_2 et T_2.

2- Tracer le cycle suivi par le gaz dans un diagramme de Clapeyron (P,V). Donner la nature du cycle. Justifier.

3- Calculer Q, W et ΔU mis en jeu par le gaz au cours des trois transformations.

4- Calculer l'entropie pour chaque transformation ainsi que pour le cycle. Commenter le résultat.

Donnée : $R = 8{,}31$ J/mole.°K, $R = 0.082$ l.atm.mol^{-1}.K^{-1}, $\gamma = 1{,}33$

Exercice 3 (3pts)

1- Calculer le changement de potentiel chimique d'une mole d'un gaz parfait lorsque la pression augmente de façon isotherme de $92\ KPa$ à $252\ KPa$ à $30\ °C$.

2- Le coefficient de fugacité d'un certain gaz à $T = 300°K$ et $P = 2{,}1\ MPa$ est de 0,7, calculer la différence de potentiel chimique entre le gaz réel et le gaz parfait dans les mêmes conditions. Déduire la fugacité f.

Questions de cours (3pts)

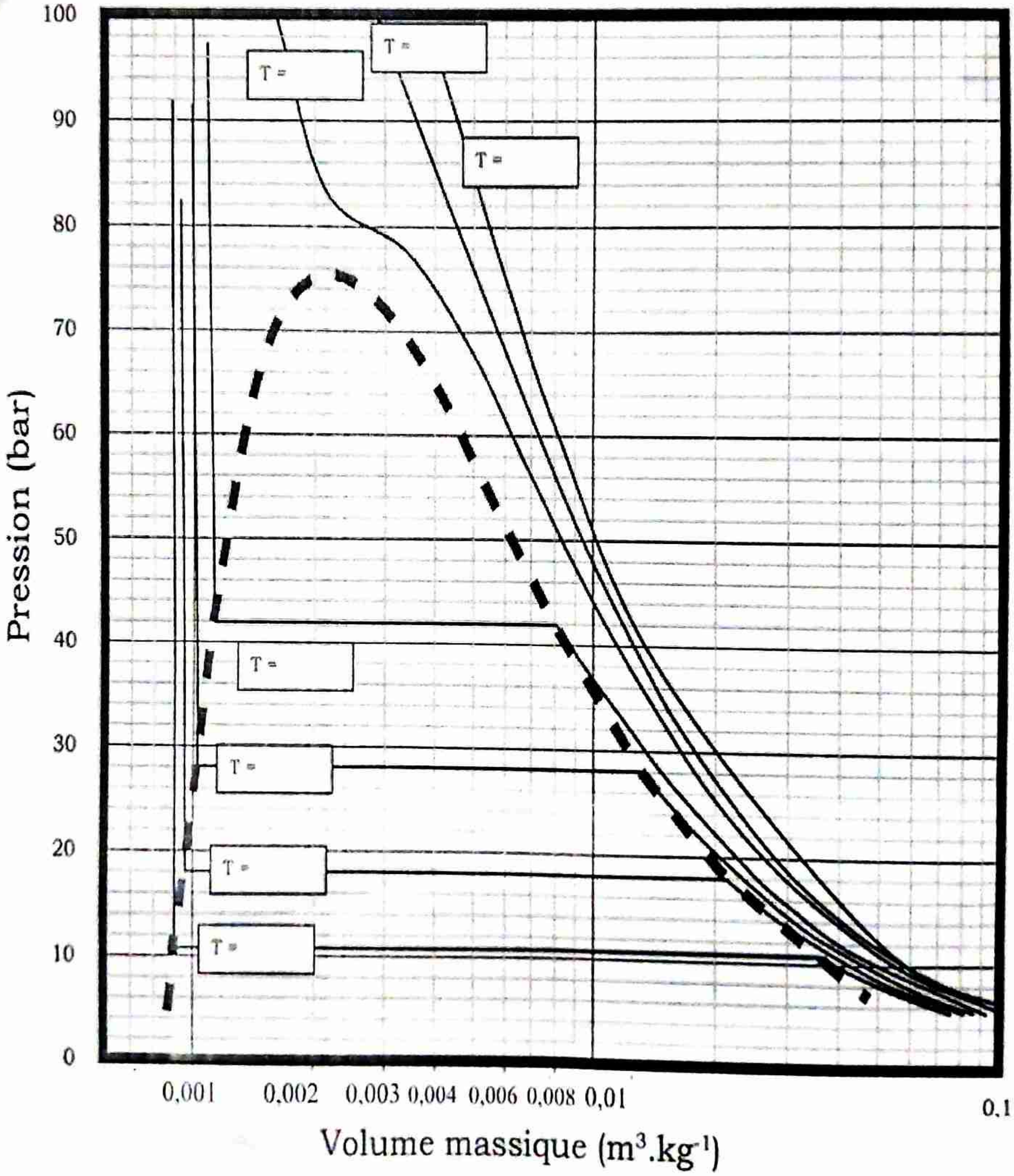
Soit la différentielle de G : **$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$** tel que **$G = \sum_i \mu_i n_i$**

1- Démontrer la relation de Gibss Duhem : **$\sum_i n_i d\mu_i = VdP - SdT$**

2- Montrer que $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ à T et P = cst.

3- Donnez l'expression du volume V et de l'entropie S.

Nom : ……………….
Prénom : ……………
Groupe : ……………



correction de l'examen Thermodynamique. (1)

ST ingénieur et MT (2023/2024).

Exercice 1 : 7 pts

I - $P(V - nb) = nRT$

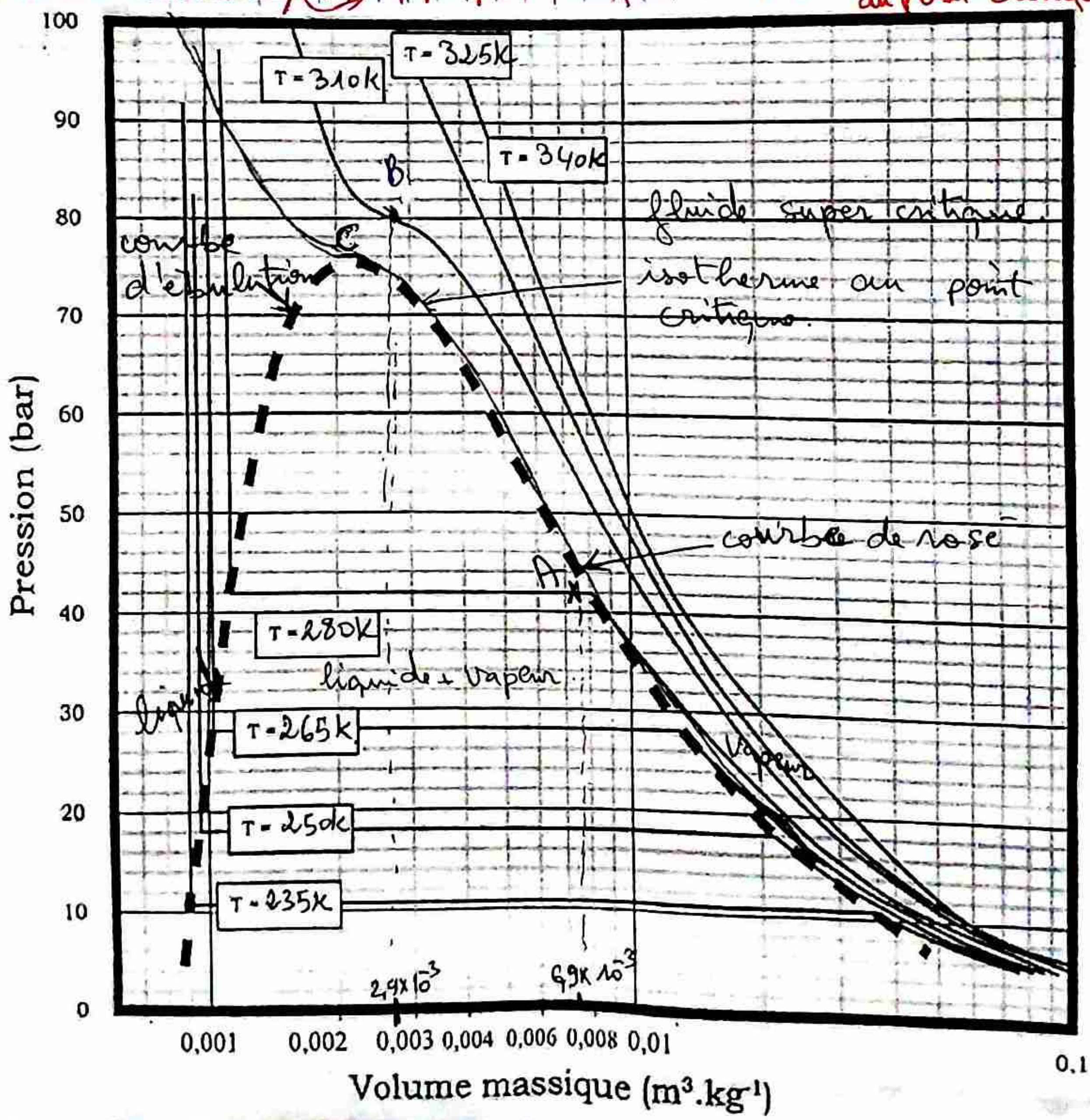
1) b = covolume ou volume de la particule (0,25) ($m^3 . mol^{-1}$ ou $l . mol^{-1}$) (0,25)

2) $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ on a $V = \frac{nRT}{P} + nb$ (0,25)

$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$ (0,5) $\Rightarrow \alpha = \frac{nR}{V \times P}$ (0,25) on a $P = \frac{nRT}{V - nb} \Rightarrow$

en remplaçant P dans α on obtient $\alpha = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)$.

II - 1, 2, 3 : (1 pts) pour les températures / (0,25 pts) critique / (0,25 pts) courbe de rosé / (0,25 pts) courbe d'ébullition / (0,25) × 4 pts pour chaque état physique / (0,5 pts) pour l'isotherme au point critique.



état physique au point A et B et le titre X_v et X_L. (2)

$(0{,}25) \times 2$ pour l'état physique de A et B et $(0{,}25) \times 2$ pts pour les points dans la courbe.

A : liquide + vapeur.

$$X_v = \frac{V_m - V_L}{V_v - V_L} \; (0{,}25) \quad \frac{6{,}7 \times 10^{-3} - 1{,}1 \times 10^{-3}}{8{,}1 \times 10^{-3} - 1{,}1 \times 10^{-3}} = 0{,}8$$

$\boxed{X_v = 0{,}8}$ (0,25)

$$X_L = \frac{V_m - V_L}{V_L - V_v} \; (0{,}25) = \frac{6{,}7 \times 10^{-3} - 8{,}1 \times 10^{-3}}{1{,}1 \times 10^{-3} - 8{,}1 \times 10^{-3}} = 0{,}2$$

$\boxed{X_L = 0{,}2}$ (0,25)

B : liquide supercritique car $T > T_c$ et donc on ne peut pas distinguer entre le liquide et la vapeur. On ne peut donc pas calculer X_v et X_L (0,25)

Exercice 2 : 7,5 pts

1) Calcul de paramètre P_1, P_2 et T_2.

$$(1) \xrightarrow{Q=0} (2) \xrightarrow{T=cst} (3) \xrightarrow{P=cst} (1)$$

$T_1 = 423K$	$T_2 = 197K$	$T_3 = T_2 = 197K$	T_1
$P_1 = 35{,}15 \times 10^5\ Pa$	$P_2 = 1{,}63 \times 10^5\ Pa$	$P_3 = P_1 = 35{,}15 \times 10^5\ Pa$	P_1
$V_1 = 1l$	$V_2 = 10V_1 = 10l$	$V_3 = 0{,}46\ l$	V_1

(0,25)

* P_1 : $PV = nRT \Rightarrow P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{1 \times 8{,}31 \times 423}{1 \times 10^{-3}} = 35{,}15 \times 10^5 Pa$

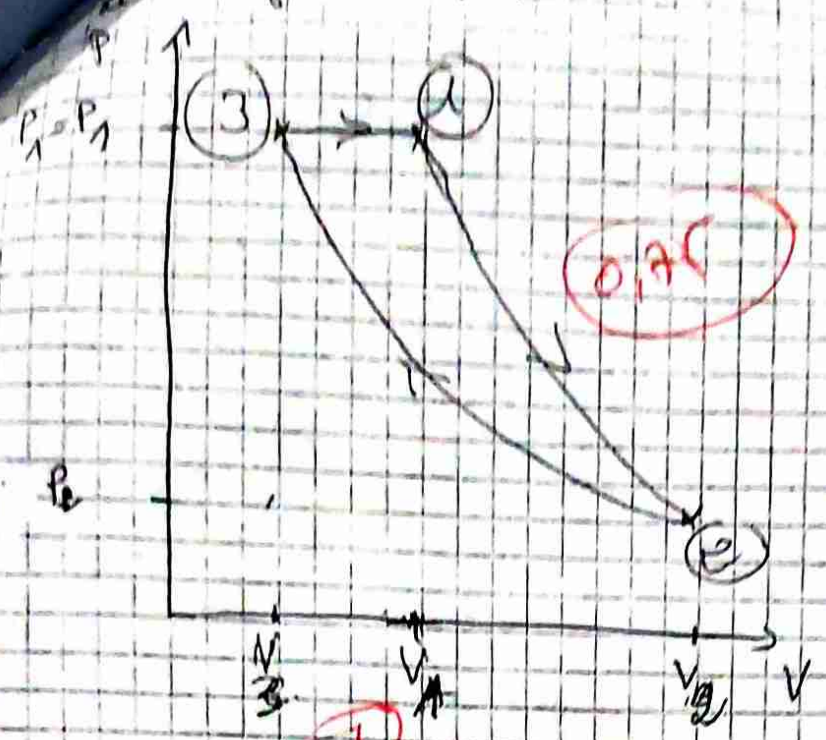
$\boxed{P_1 = 35{,}15 \times 10^5\ Pa}$ (0,25)

* T_2 : $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ (0,25) $= 423\left(\frac{1}{10}\right)^{1{,}33-1}$

$\boxed{T_2 = 197K}$ (0,25)

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{1 \times 8{,}31 \times 197}{10 \times 10^{-3}} = 1{,}63 \times 10^5\ Pa.$$

$\boxed{P_2 = 1{,}63 \times 10^5\ Pa}$ (0,25) diagramme P–V



0,25

c'est un cycle moteur car il suit le sens des aiguilles d'une montre.

0,25

3- Calcul de Q, W et ΔU.

① → ② adiabatique ⟹ $\boxed{Q_{1-2} = 0}$ 0,25

$\Delta U = \cancel{Q} + W \Rightarrow \Delta U_{1-2} = W_{1-2} = n c_v \Delta T$ ou bien

$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$ 0,25

$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} = n c_v \Delta T = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = \frac{1 \times 8{,}31}{1{,}33 - 1}(197 - 423)$

$\boxed{\Delta U_{1-2} = W_{1-2} = -5691{,}09\,J}$ 0,25

② → ③ T = cst. ⟹ $\boxed{\Delta U = 0}$ 0,25

$\Delta U = Q + W \Rightarrow Q_{2-3} = -W_{2-3}$

$W_{2-3} = -nRT \ln \frac{V_3}{V_2} = -1 \times 8{,}31 \times 197 \ln \frac{0{,}46}{10} = -5040{,}72\,J$ 0,25

$\boxed{W_{2-3} = +5040{,}72\,J}$ 0,25

$\boxed{Q_{2-3} = -5040{,}72\,J}$ 0,25

. $P = cst$:

$\Delta U_{3-1} = n C_v \Delta T = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_3) = \frac{1 \times 8,31}{1,33-1}(423 - 197)$

$\boxed{\Delta U_{3-1} = 5691,09\ J}$ 0,25

$W_{3-1} = -P(V_3 - V_1) = -35,15 \times 10^5 (0,46 - 1) \times 10^{-3}$ 0,25

$\boxed{W_{3-1} = 1898,1\ J}$ 0,25

$Q_{3-1} = n C_p \Delta T = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_1 - T_3) = \frac{1 \times 1,33 \times 8,31}{1,33 - 1}(423 - 197)$ 0,25

$\boxed{Q_{3-1} = 7569,15\ J}$ 0,25

4 - calcul de ΔS :

1 - 2 $\quad Q = 0$

$\Delta S_{1-2} = \int \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \boxed{\Delta S_{1-2} = 0\ J.K^{-1}}$ 0,25 0,25

2 - 3 $\quad T = cst$

$\Delta S_{2-3} = nR \ln \frac{V_3}{V_2} = 1 \times 8,31 \ln \frac{0,46}{10} = -25,58\ J.K^{-1}$ 0,25

$\boxed{\Delta S_{2-3} = -25,58\ J.K^{-1}}$ 0,25

3 - 1

$\Delta S_{3-1} = n C_p \ln \frac{T_1}{T_3} = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_1}{T_3} = \frac{1 \times 1,33 \times 8,31}{1,33 - 1} \ln \frac{423}{197}$ 0,25

$\boxed{\Delta S_{3-1} = 25,59\ J.K^{-1}}$ 0,25

$\Delta S_{cycle} = \Delta S_{1-2} + \Delta S_{2-3} + \Delta S_{3-1} = 0 + (-25,58) + 25,59 \simeq 0$

$\boxed{\Delta S_{cycle} = 0\ J.K^{-1}}$ ce résultat est logique puisque l'entropie est une fonction d'état, le calcul de cette dernière au cours d'un cycle est égal à zéro.

0,25 0,25

...ice 4 : 3 pts

(5)

1 - $\mu - \mu^* = RT \ln \frac{P}{P^*}$ 0,5 $= 8,31 \times 303 \times \ln \frac{252}{92} =$

$\Delta\mu = \mu - \mu^* = 2537,14\ J.mol^{-1}$ 0,5

2 - $\mu_{g,R} - \mu_{g,P} = RT \ln \phi = 8,31 \times 300 \times \ln 0,7 = -889,19\ J...$ 0,5

$\boxed{\Delta\mu = \mu_{g,R} - \mu_{g,P} = -889,19\ J.mol^{-1}}$ 0,5

$\phi = \frac{f}{P} \Rightarrow f = \phi \times P$ 0,25 $= 0,7 \times 2,1 = 1,47\ MPa$.

$\boxed{f = 1,47\ MPa}$ 0,5

Question de cours : 2,5 pts

On a $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$ — (1)

$G = \sum n_i \mu_i$ — (2)

1) démontrer que $\sum n_i d\mu_i = VdP - SdT$

0,5

On a $G = \sum n_i \mu_i \Rightarrow dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$ (3)

(3) = (1) $\Rightarrow VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$ 0,25

$\Rightarrow \sum n_i d\mu_i = VdP - SdT$ 0,25

2) $\sum n_i d\mu_i = 0$ à T et P = cst

à T et P = cst $dT = 0$ et $dP = 0$

$\Rightarrow \sum n_i d\mu_i = V\cancel{dP} - S\cancel{dT} = 0$ 0,25

$\boxed{\sum n_i d\mu_i = 0}$ 0,25

4) d'après (1) $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i}$ 0,5 $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i}$ 0,5