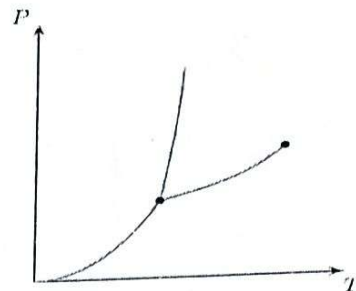


Examen de Thermodynamique

Questions de cours (3pts)

- Représenter les phases (liquide, solide, gaz et fluide supercritique) sur le diagramme (P, T).
- Nommer les courbes qui séparent les différentes phases par : courbe de vaporisation, courbe de fusion et courbe de sublimation.
- Représenter le point triple et le point critique sur le diagramme (P, T) et quelles phases coexistent au point triple ?
- Quelle est la variance (ν) d'un corps pur au point triple ? $\nu = 3 - \psi$



Exercice 1 (8pts)

I- 1- On note v le volume massique en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ d'un gaz parfait de masse molaire M . Montrer que l'équation d'état de ce gaz peut s'écrire sous la forme $Pv = rT$. Calculer la valeur de r pour le dioxygène et déduire son volume massique à 300 K et 1 bar.

Données : $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 1 bar = 10^5 Pa .

2- a- Donner l'expression de la différentielle de P (dP) en fonction de V et T d'un gaz parfait, et montrer que cette différentielle (dP) est totale exacte.

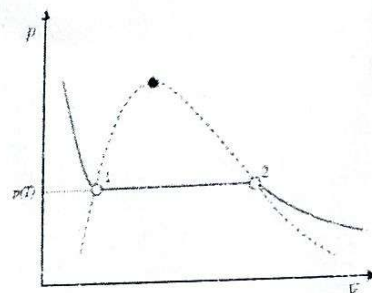
b- Donner l'expression du coefficient de changement de pression isochore β de ce gaz : $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

II- 1- Représenter sur le diagramme l'isotherme d'Andrews à la température critique, ensuite représenter les phases liquide et gaz ainsi que le point critique :

2- Indiquer la courbe de rosé et la courbe d'ébullition sur le diagramme et donner le titre en liquide et en vapeur sur la courbe de rosé.

3- Donner l'expression du volume critique de CO_2 en fonction de b décrit par l'équation : $\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$. Calculer V_c .

4- Calculer le facteur de compressibilité Z du dioxyde de carbone CO_2 à une température de 500K et une pression de 100 atm, en le considérant comme un gaz réel régi par l'équation de Van der Waals. Le CO_2 est-il plus compressible ou moins compressible qu'un gaz parfait ?



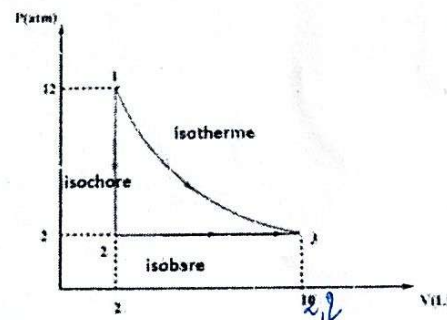
Données : $b = 4,267 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, volume molaire (CO_2) $V_m = 0,367 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $Z = \frac{PV_m}{RT}$,

Exercice 2 (6pts)

Une mole d'un gaz diatomique considéré comme étant un gaz parfait se trouve initialement à l'état 1 défini par (P_1, V_1, T_1) subit trois transformations : $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ (voir le schéma).

1- Calculer w , Q , ΔU et ΔS au cours de chaque transformation. Déduire ΔU et ΔS pour le cycle.

Données : $C_V = 20,77 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_P = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T_1 = 298 \text{ K}$, $T_2 = 49 \text{ K}$.



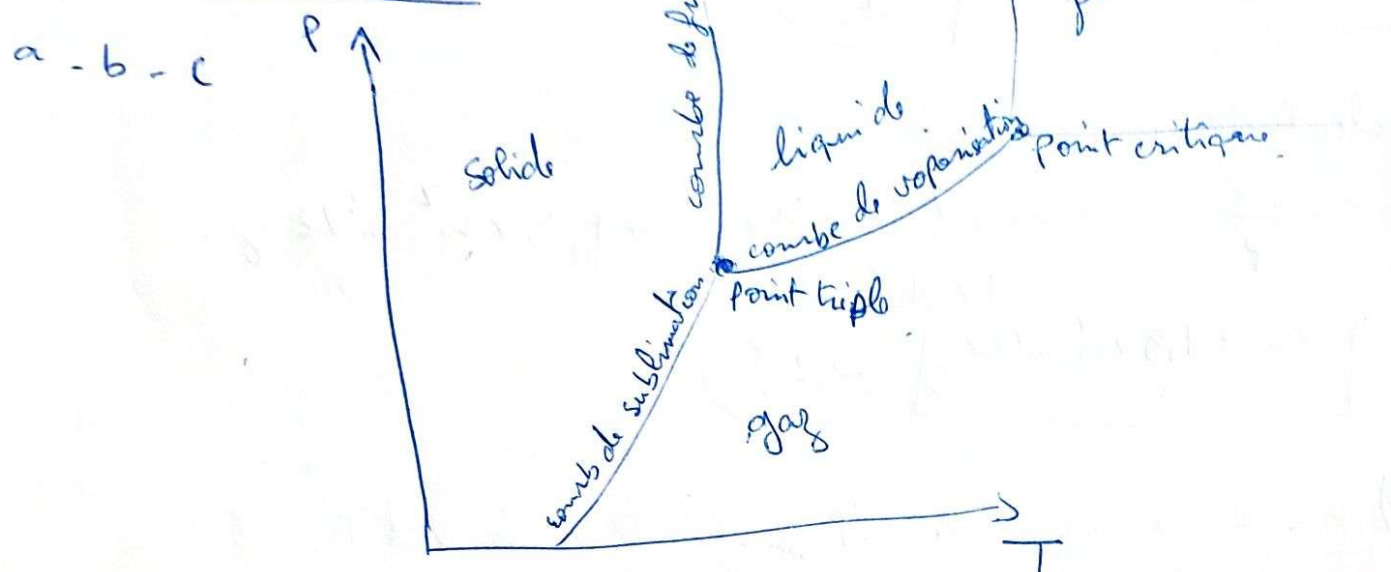
Exercice 3 (3pts)

1- Établir l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait et celle d'un gaz réel.

2- Déterminer la fugacité d'un gaz réel à 50°C et 5 atm de pression, sachant que son coefficient de fugacité est $\phi = 0,85$. Déduire la différence du potentiel chimique d'un gaz réel à celui d'un gaz parfait.

corrigé de l'examen de Thermodynamique
(cycle ingénier)

Question de cours 3pts



a - solide, liquide, gaz, fluide supercritique.
(0,25) (0,25) (0,25) (0,25)

b - courbe: vaporisation, fusion, sublimation.
(0,25) (0,25) (0,25)

c - Point triple, point critique.
(0,25) (0,25)

Les phases qui coexistent au point triple sont: liquide, solide et gaz.
(0,25)

d - calcul de la variance ν

$$\nu = 3 - \phi = 3 - 3 = 0.$$

$$\boxed{\nu = 0.} \quad (0,5)$$

Exercice 1 (8 pts).

I-1- $P_r = rT$?

on a $PV = nRT$.

$$\frac{R}{n} = r \Rightarrow \frac{PV}{n} = rT \text{ et } \frac{V}{n} = r \Rightarrow P_r = rT \quad (0,25) \quad (0,25)$$

(1)

calcul de r :

$$r = \frac{R}{T} = \frac{8,31}{32} = 0,2595 \cdot 10^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r = 0,2595 \cdot 10^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,25)$$

calcul de v :

$$v = \frac{rT}{P} = \frac{0,2595 \times 10^3 \times 300}{1 \times 10^5} = 77,9 \times 10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v = 77,9 \times 10^2 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (0,25)$$

2) a - l'expression de dp en fonction de V et T .

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT \quad (0,25)$$

$$dp = -\frac{nRT}{V} dV + \frac{nR}{V} dT \quad (0,25)$$

* dp est totale exacte.: $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{nRT}{V^2} \Rightarrow \frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} = -\frac{nR}{V^2} \quad (0,25)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \Rightarrow \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V} = \frac{nR}{V^2} \quad (0,25)$$

} $\Rightarrow$ c'est DTE $(0,25)$

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

$$\beta = \frac{1}{T} \quad (0,25)$$

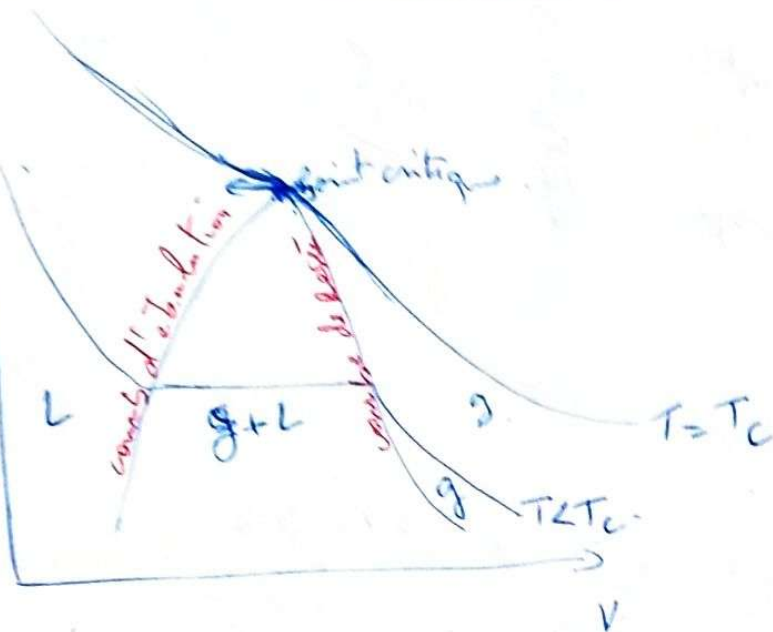
II - 1-2

1 - l'isotherme au point critique. $(0,25)$

.. les phases $(0,75)$

- le point critique $(0,25)$

2 - courbes: de rosée $(0,25)$ et d'ébullition $(0,25)$



* la tite sur la courbe de rosée:

$$X_V = \frac{V_V}{V_{\text{tot}}} = 1 \quad (0,25)$$

$$X_L = \frac{V_L}{V_{\text{tot}}} = 0 \quad (0,25)$$

3. expression de V_c en fonction de b .

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

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (0,25)$$

au point critique:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0 \quad (0,25)$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \quad (0,25) \quad \text{--- (1)}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \quad (0,25) \quad \text{--- (2)}$$

$$\textcircled{1} = \textcircled{2} \Leftrightarrow \frac{\frac{RT}{(V_m - b)^2}}{\frac{2RT}{(V_m - b)^3}} = \frac{\frac{2a}{V_m^2}}{\frac{6a}{V_m^4}} \quad (0,25)$$

$$\Rightarrow V_m = 3b \quad (0,25)$$

$$V_m = 3 \times 4,267 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = 12,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

④ calcul de z

$$z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{100 \times 0,367}{0,082 \times 500} = 0,895 \quad (0,25)$$

$$z = 0,895 \quad (0,25)$$

$z < 1 \Rightarrow \text{CO}_2$ est plus compressible qu'un gaz parfait. (0,25)

Exercice 2^e

calcul de Q , w , Δu et Δs .

$$V_1 = V_2 = 2 \text{ l} \quad (0,25)$$

$$V_3 = 12,2 \quad (0,25)$$

$$p_1 = 12 \text{ atm} \quad (0,25)$$

$$p_2 = p_3 = 2 \text{ atm} \quad (0,25)$$

$$T_1 = 298 \text{ K} = T_3 \quad (0,25)$$

$$T_2 = 49 \text{ K}$$

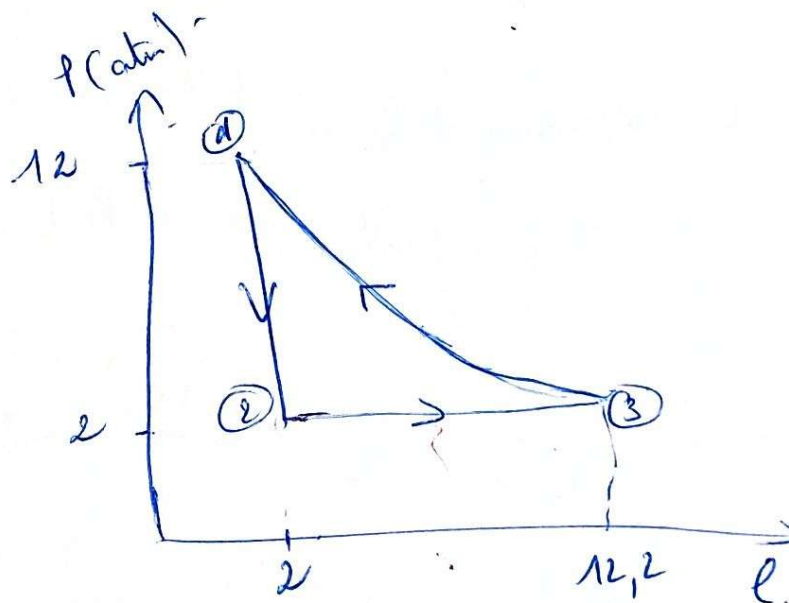
$$\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2} \quad V = \text{cst} \quad \text{on a} \quad \Delta u = Q + w? \quad (0,25)$$

$$w = 0 \quad (0,25)$$

$$Q = \Delta u = n c_v \Delta T = n c_v (T_2 - T_1) \quad (0,25)$$

$$\Delta u = Q = 1 \times 20,77 (49 - 298) = -5171,73 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$Q = \Delta u = -5171,73 \text{ J} \quad (0,25)$$



(4)

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{n c_v dT}{T} = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \times 20,77 \ln \frac{49}{298} = -37,49 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = -37,49 \text{ J K}^{-1}$$

$$2 \rightarrow 3 \quad P = \text{cst.}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = -P \Delta V = (-P)(V_3 - V_2) = -2 \times 1,013 \times 10^5 (12,2 - 2) \times 10^{-3} = -2066,52$$

$$W = -2066,52 \text{ J}$$

$$Q = n c_p \Delta T = 1 \times 29 (298 - 49)$$

$$Q = 7221 \text{ J}$$

$$\Delta U = n c_v \Delta T = 1 \times 20,77 (298 - 49) = 5171,73 \text{ J}$$

$$\Delta U = 5171,73 \text{ J}$$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_3}{T_2} = 1 \times 29 \ln \frac{298}{49}$$

$$\Delta S = 52,35 \text{ J K}^{-1}$$

$$3 \rightarrow 1 \quad T = \text{cst.}$$

$$\Delta U = 0 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Rightarrow Q = -W = +nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q = -4478,07 \text{ J} = 1 \times 8,31 \times 298 \ln \frac{2}{12,2} = -3985,7 \text{ J}$$

$$W = 4478,07 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{mix}} R \ln \frac{V_4}{V_3} = 1 \times 8,31 \ln \frac{2}{12,2} = -15,02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = 15,02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,2)$$

$$\Delta U_{\text{cycl}} = -517,173 + 517,173 + 0 = 0 \text{ J} \quad (0,4)$$

$$\Delta S_{\text{cycl}} = -37,49 + 52,35 - 15,02 = 0,1 \approx 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,2)$$

Exercice 3 (3pts)

1- Expression du potentiel chimique :

$$d\mu = v dp - s dT \quad T = \text{cst} \Rightarrow dT = 0$$

$$\Rightarrow d\mu = v dp \Leftrightarrow \int_{p^0}^p d\mu = \int_{p^0}^p v dp$$

$$\Rightarrow \mu_{g,p} = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (0,5)$$

$$\mu_{g,R} = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f^0} \quad (0,5)$$

2) calcul de f .

$$\varphi = \frac{f}{p} \Rightarrow f = \varphi \times p \quad (0,5)$$

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

- la différence $\mu_{g,R} - \mu_{g,p}$ (0,1)

$$\mu_{g,p} - \mu_{g,R} = RT \ln \varphi = 8,31 \times 323 \ln 0,85 = -436,22 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mu_{g,R} - \mu_{g,p} = 436,22 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$