

### Examen de remplacement de Thermodynamique

#### Exercice 1 :

Un cycle composé d'une mole de gaz parfait fonctionne en parcourant le cycle de transformations réversibles ABC :

- Une détente adiabatique réversible A ( $T_A, V_A$ )  $\rightarrow$  B ( $T_B, V_B$ ) avec  $T_B < T_A$  ;
- Une compression isotherme réversible B ( $T_B, V_B$ )  $\rightarrow$  C ( $T_B, V_C$ ) au cours de laquelle le gaz est en contact avec un thermostat de température  $T_B$  ;
- À partir de l'état C, le gaz est mis en contact direct avec un autre thermostat de température  $T_A$  et effectue une transformation isochore revenant à son état initial A.

- 1) Représenter le cycle sur le diagramme de Clapeyron. Ce cycle est-il ou non un cycle moteur ?
- 2) Pour chacune des transformations donner les expressions du travail et des quantités de chaleur échangées en fonction de ( $T_A, T_B, c_v$  et R). Donner le signe de chaque quantité.
- 3) Donner les expressions de la variation de l'entropie du gaz pour chaque transformation puis démontrer  $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$ .

#### Exercice 2 :

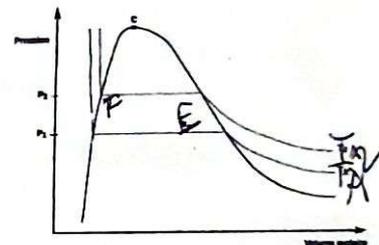
I) Un gaz d'équation d'état  $V = V(T, P)$  a pour coefficient de dilatation thermique isobare  $\alpha = \frac{R}{PV}$  et pour coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T = \frac{RT}{VP^2}$ .

- 1) Donner en fonction de  $\alpha$  et de  $\chi_T$  l'expression de la différentielle  $dV$  du volume du gaz en fonction de  $dT$  et  $dP$ .
- 2) Dédurre l'équation d'état du gaz sachant que pour  $V = 2b$  on a  $T = \frac{bP}{R}$ .

On donne  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  ;  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

II) On considère les courbes isothermes aux températures  $T_1$  et  $T_2$  sur le diagramme ci-contre :

- 1) La température  $T_1$  est-elle supérieure ou inférieure à  $T_2$  ?
- 2) Quel est l'état du système aux points E et F ?
- 3) Calculer le titre en vapeur à la température  $T_2 = 50^\circ\text{C}$  pour un volume massique du mélange égal à  $0.002 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ . Les volumes massiques de la vapeur saturée et du liquide saturé sont respectivement  $0.0823$  et  $0.00185 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ .



#### Exercice 3 :

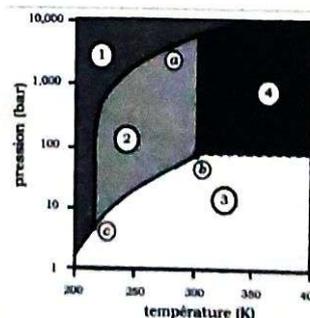
Le volume molaire d'un gaz réel à  $75^\circ\text{C}$  est donné par l'équation :  $V_m = \frac{RT}{P} + A$  ; valable dans un domaine de pression :  $0 < P \leq 15 \text{ bar}$ . On donne  $A = -330 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

- 1) Calculer à pression  $P_1 = 1 \text{ bar}$  et  $P_2 = 14 \text{ bar}$  le volume molaire et le facteur de compressibilité Z. Commenter les résultats obtenus.
- 2) À partir de l'expression de  $V_m$  établir l'expression du potentiel chimique de ce gaz.
- 3) Exprimer le coefficient de fugacité  $\phi$  de ce gaz sachant que le potentiel chimique d'un gaz réel s'écrit sous forme :  $\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$
- 4) Calculer le coefficient de fugacité puis la fugacité à  $75^\circ\text{C}$  pour les pressions 1 bar et 14 bars sachant que pour ce domaine de pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

#### Questions de cours :

On propose le diagramme de phases du  $\text{CO}_2$  :

1. Donner le nom de l'état physique dans chacune des quatre zones 1, 2, 3 et 4.
2. Donner les noms des points b et c et préciser leur particularité.
3. Un morceau de dioxyde de carbone solide est laissé à température ambiante sous pression atmosphérique. Ce solide est instable. Quel est le changement de phase observé dans ce cas.
4. Quelle doit être la pression minimale pour que le  $\text{CO}_2$  reste solide à la température de  $280 \text{ K}$  ?



#### Caractéristiques des points a, b et c

point a :  $T_a = 280 \text{ K}$  ;  
 $P_a = 4 \cdot 10^5 \text{ bar}$

point b :  $T_b = 304 \text{ K}$  ;  
 $P_b = 70,4 \text{ bar}$

point c :  $T_c = 216 \text{ K}$  ;  
 $P_c = 5,11 \text{ bar}$

Exercice 1

A → B, c diabolique (détente ⇒  $(V_B > V_A)$  et  $P_B < P_A$ ).

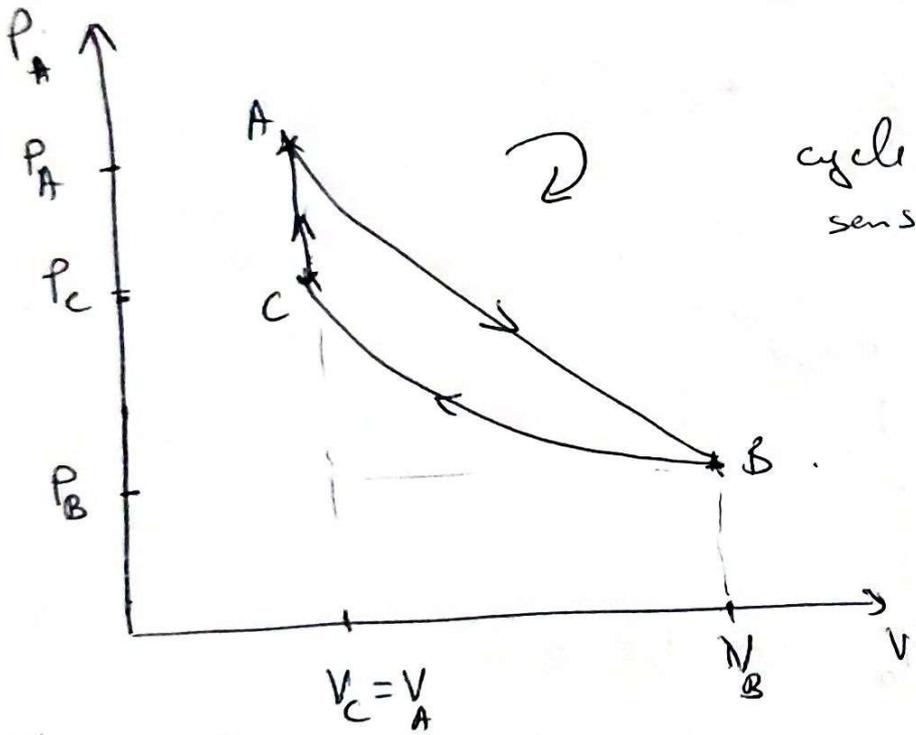
B → C isotherme (compression)  $(V_B > V_C)$  ( $P_C > P_B$ )

C → A isochore ( $V_C = V_A$ ).

1) représentation du cycle.:

$T_B < T_A$  et  $T_B = T_C$ .

$P \uparrow T \uparrow$  à  $V = \text{cst}$  ⇒  $P_C < P_A$



cycle moteur.  
sens trigonométrique.

2) Expression de  $w$  et  $\varphi$  avec la ligne.

A - B:  $w_{A-B} = \frac{P_A V_A - P_B V_B}{\gamma - 1} = \frac{mR(T_B - T_A)}{\gamma - 1} = m c_v (T_B - T_A)$ .

on a  $\Delta u = \varphi + w = m c_v (T_B - T_A)$ .

$w_{A-B} = m c_v (T_B - T_A)$  |  $T_B < T_A \Rightarrow w_{A-B} < 0$

$\varphi = 0$

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

$$w_{B-c} = -nRT \ln \frac{V_c}{V_B}$$

on  $\frac{T}{A} V_A^{\gamma-1} = \frac{T}{B} V_B^{\gamma-1}$

$$\Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \left( \frac{T_B}{T_A} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

et  $V_A = V_C \Rightarrow \frac{V_C}{V_B} = \left( \frac{T_B}{T_A} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$

$$\Rightarrow w_{B-c} = -nRT \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \frac{nRT}{\gamma-1} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$w_{B-c} = -\frac{nRT}{\gamma-1} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$T_B < T_A \Rightarrow w > 0$ .

$\Delta U = Q + w \Rightarrow Q = -w$ .

$$Q_{B-c} = \frac{nRT}{\gamma-1} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$Q_{B-c} < 0$ .

C-A  $v = \text{cst}$ .

$w = 0$ .

$\Delta U = Q + w$

$Q = \Delta U = n c_v (T_A - T_C)$ .

$$Q_{C-A} = n c_v (T_A - T_C)$$

on a  $T_B = T_C \Rightarrow T_C < T_A \Rightarrow Q_{C-A} > 0$

### 3) Variation d'entropie:

A-B:  $Q = 0$ .

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = 0$$

$\Delta S_{A-B} = 0$ .

B-c:  $T = \text{cst}$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{V_C}{V_B} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$\Delta S_{B-C} = nR \ln \frac{V_B}{T_A}$$

$$\Delta S_{B-C} \neq 0 \text{ car } T_B < T_A$$

C-A  $v = \text{cst}$

$$\Delta S = n c_v \ln \frac{T_A}{T_C}$$

$$T_C < T_A \Rightarrow \Delta S > 0$$

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_A}{T_C}$$

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \cancel{\Delta S_{A-B}} + \Delta S_{B-C} + \Delta S_{C-A}$$

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right) + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T_A}{T_C} \right) \quad (T_B = T_C)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{cycle}} = 0$$

Exercice 2:

$$I) \alpha = \frac{R}{Pv} \quad , \quad \chi_T = \frac{RT}{vP^2}$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad \chi_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT$$

$$dv = -\chi_T v dP + \alpha v dT$$

$$dv = -\frac{RT}{vP^2} v dP + \frac{R}{Pv} v dT$$

$$\Rightarrow dv = -\frac{RT}{P^2} dP + \frac{R}{P} dT$$

2) Equation d'état  $dv$  est une dTCE  $\Rightarrow$

$$v = \int dv = \int -\frac{RT}{P^2} dP \Leftrightarrow v = \frac{RT}{P} + C$$

$$\text{on a. : } \left. \begin{array}{l} V = 2b \\ T = \frac{bP}{R} \end{array} \right\} \Rightarrow 2b = \frac{R}{P} \times \frac{bP}{R} + C$$

$$\Rightarrow C = 2b.$$

$$\Leftrightarrow \boxed{V = \frac{RT}{P} + b} \Leftrightarrow \boxed{P(V-b) = RT}$$

II

1)  $T_2 > T_1$ .

2) état du système :

\* F : liquide.

: E : liquide + vapeur.

3) calcul de  $x_v$  :

$$x_v = \frac{V - V_L}{V_v - V_L} = \frac{0,002 - 0,00185}{0,0823 - 0,00185} = 0,99.$$

$$\boxed{x_v = 0,99}$$

Exercice 3 :

1) calcul de  $z$  à 348 K.

$P = 1 \text{ atm}$ .  $z = \frac{V_{m,air}}{V_{m,gP}}$

$$V_{m,air} = \frac{RT}{P} + A = \frac{8,31 \times 348}{1 \times 10^5} - 330 \times 10^{-6} = 28588,8 \times 10^{-6}$$

$$V_{m,gP} = \frac{RT}{P} = \frac{8,31 \times 348}{1 \times 10^5} = 28918,8 \times 10^{-6}$$

$$z = \frac{28588,8 \times 10^{-6}}{28918,8 \times 10^{-6}} \approx 0,98 \approx 1.$$

$$\boxed{z \approx 0,98}$$

$$P = 14 \text{ bar.}$$

$$V_{g,R} = \frac{8,31 \times 348}{14 \times 10^5} = 1735,62 \times 10^{-6} \text{ m}^3.$$

$$V_{g,P} = \frac{8,31 \times 348}{14 \times 10^5} = 2065,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3.$$

$$Z = \frac{1735,62}{2065,6} = 0,8402.$$

$$Z = 0,8402$$

à basse pression le gaz réel se comporte comme un gaz parfait et plus la pression augmente le gaz réel s'éloigne du comportement d'un gaz parfait.

2) à  $T = \text{const}$ .

$$d\pi = v_m dP - s dT \rightarrow 0$$

$$d\pi = v_m dP \Rightarrow \int d\pi = \int v_m dP = \int \left( \frac{RT}{P} + A \right) dP.$$

$$\pi - \pi^0 = \int \frac{RT}{P} dP + \int A dP.$$

$$\pi = \pi^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} + A(P - P^0).$$

3) expression de  $\phi$  on a  $\pi = \pi^0 + RT \ln \frac{f}{f^0}$

$$\pi = \pi^0 + RT \ln \frac{f}{f^0} = \pi^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} + A(P - P^0).$$

$$\Rightarrow RT \ln \frac{f}{P} = A(P - P^0).$$

$$\ln \phi = \frac{A(P - P^0)}{RT} \Rightarrow$$

$$\phi = \exp \frac{A(P - P^0)}{RT}$$

4) Calcul de  $\phi$  à 1 bar et 14 bar avec  $P^0 = 0$

$\phi(1 \text{ bar})$  :

$$\phi = \exp \frac{-330 \times 10^{-6} (10^5)}{8,31 \times 348} = 0,98$$

$$\boxed{\phi = 0,98}$$

$\phi(14 \text{ bar})$ .

$$\phi = \exp \frac{-330 \times 10^{-6} (14 \times 10^5)}{8,31 \times 348} = 11,9 \text{ bar}$$

$$\boxed{\phi = 11,9 \text{ bar}}$$

Question de cours :

- 1) ① solide.  
② liquide.  
③ gaz.  
④ fluide supercritique.

2) (b) point critique.

(c) point triple.

3) à  $25^\circ\text{C}$  et 11 bar le  $\text{CO}_2$  est gazeux  $\Rightarrow$   $\text{CO}_2$  solide est instable  $\Rightarrow$  il doit subir une sublimation (solide  $\rightarrow$  gaz).

4) Pression minimal. pour que  $\text{CO}_2$  reste solide à  $280\text{K}$  :  
d'après le diagramme P/T  $\Rightarrow P > P_a = 4 \times 10^3 \text{ bar}$ .