

Corrige de la série 2

2025/2026

Thermodynamique

Exercice 1:

1. Calcul de la quantité de matière de H_2 :

Supposons que H_2 est un gaz parfait: $P_{H_2} V_{H_2} = n_{H_2} RT$

$$P_1 V_1 = n_1 RT_1 \Rightarrow n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{(250/760) \times 1,013 \times 10^5 \times 2,25 \times 10^{-3}}{8,314 \times 293}$$

$$\boxed{n_1 = 0,031 \text{ moles}}$$

2. Calcul de la fraction molaire de chaque gaz dans le mélange:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad \text{avec} \quad n_{\text{tot}} = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{He} = n_1 + n_2 + n_3$$

$$n_{\text{tot}} = 0,031 + 0,065 + 0,072 \Rightarrow \boxed{n_{\text{tot}} = 0,168 \text{ moles}}$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_1}{n_{\text{tot}}} = \frac{0,031}{0,168} = 0,185 \Rightarrow \boxed{x_1 = x_{H_2} = 0,185}$$

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_2}{n_{\text{tot}}} = \frac{0,065}{0,168} = 0,387 \Rightarrow \boxed{x_2 = x_{N_2} = 0,387}$$

$$x_{He} = \frac{n_{He}}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_3}{n_{\text{tot}}} = \frac{0,072}{0,168} = 0,428 \Rightarrow \boxed{x_3 = x_{He} = 0,428}$$

$$\sum x_i = x_1 + x_2 + x_3 = x_{H_2} + x_{N_2} + x_{He} = 1 \Rightarrow \boxed{\sum x_i = 1}$$

3. Calcul des pressions partielles de chaque gaz dans le mélange:

$$P_i V_{\text{tot}} = n_i RT \Rightarrow \boxed{P_i = n_i \frac{RT}{V_{\text{tot}}}}$$

$$P_{H_2} = n_{H_2} \frac{RT}{V_{\text{tot}}} = 0,031 \frac{8,314 \times 285}{6 \times 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{P_{H_2} = 0,12 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$P_{N_2} = n_{N_2} \frac{RT}{V_{\text{tot}}} = 0,065 \frac{8,314 \times 285}{6 \times 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{P_{N_2} = 0,26 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$P_{He} = n_{He} \frac{RT}{V_{\text{tot}}} = 0,072 \frac{8,314 \times 285}{6 \times 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{P_{He} = 0,28 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

4. Calcul de la pression totale du mélange:

Méthode 1: $P_{\text{tot}} V_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} RT \Rightarrow P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,168 \times 8,314 \times 285}{6 \times 10^{-3}}$

$$\boxed{P_{\text{tot}} = 0,66 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

1

Méthode 2: En utilisant la loi de Dalton : $P_{\text{tot}} = \sum P_i$

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{He}} = (0,26 + 0,28 + 0,12) \times 10^5$$

$$\boxed{P_{\text{tot}} = 0,66 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

Exercice 2:

1. Calcul de la pression exercée par 1 mole d'éthylène

• Cas (a) : $T_1 = 273 \text{ K}$, $V_1 = 22,4 \text{ l}$

▷ Gaz parfait : $P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \times 8,314 \times 273}{22,4 \times 10^{-3}}$

$$\boxed{P_{\text{GP}} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

▷ Gaz réel :

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$P_{\text{GR}} = \frac{1 \times 0,082 \times 273}{22,4 - 1 \times 0,05714} - \frac{4,471 \times 1^2}{(22,4)^2}$$

$$\boxed{P_{\text{GR}} = 0,993 \text{ atm}} \approx 1,005 \times 10^5 \text{ Pa}$$

• Cas (b) : $T_2 = 1000 \text{ K}$, $V_2 = 0,1 \text{ l}$

▷ Gaz parfait : $P_{\text{GP}} = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \times 0,082 \times 1000}{0,1} \Rightarrow \boxed{P_{\text{GP}} = 820 \text{ atm}}$

$$P_{\text{GR}} = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$= \frac{1 \times 0,082 \times 1000}{0,1 - 1 \times 0,05714} - \frac{4,471 \times 1^2}{(0,1)^2} \Rightarrow \boxed{P_{\text{GR}} = 1393,3 \text{ atm}}$$

2. Commentaire :

- Dans le premier cas : $P_{\text{GP}} \approx P_{\text{GR}}$ à basse pression $P = 1 \text{ atm}$

A cette pression le gaz réel peut se comporter comme un gaz parfait

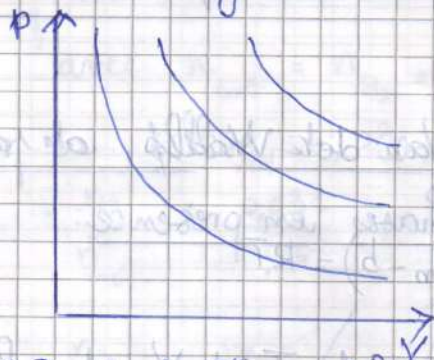
- Dans le second cas : $P_{\text{GR}} \gg P_{\text{GP}}$ à haute pression

A pression élevée, le comportement du gaz réel s'écarte de celui d'un gaz parfait car dans ces conditions le volume devient très faible d'où la nécessité de tenir compte du volume occupé par les molécules (terme b tend à augmenter la pression).

3. Comparaison des gaz réels aux gaz parfaits:

Propriétés d'un gaz parfait:

- Aucune interactions entre les molécules
- Le volume occupé par les molécules est négligeable (grande distance entre les molécules)
- Le gaz parfait est régi par une équation d'état : $PV = nRT$
- Les gaz parfaits ne sont liquifiables
- La variation de l'énergie interne $\Delta U = nC_V \Delta T$



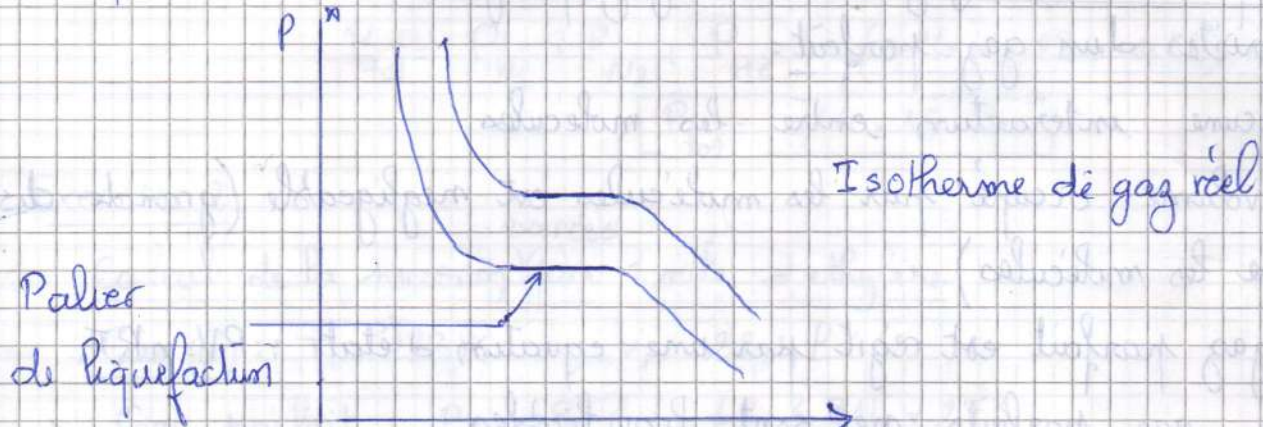
isothermes du gaz parfait

- La loi des GP peut être utilisée à basse pression et à haute température

Propriétés d'un gaz réel:

- Distance entre les molécules est faible ; le volume des molécules est non nul.
- Existence d'interactions entre les molécules (Force d'attraction et de répulsion entre molécules). L'existence d'interactions et de volume propre des molécules entraîne un écart de comportement par rapport au gaz parfait (Ecart de pression) particulièrement à haute pression et aux basses températures.
- Le gaz réel est décrit par des modèles (exemple : Modèle ou équation de Van der Waals $(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$
où a : tient compte des interactions (réduit la pression)
 b : " " du volume occupé par les molécules (répulsion)
- Les gaz réels peuvent être liquifiés en abaissant la température

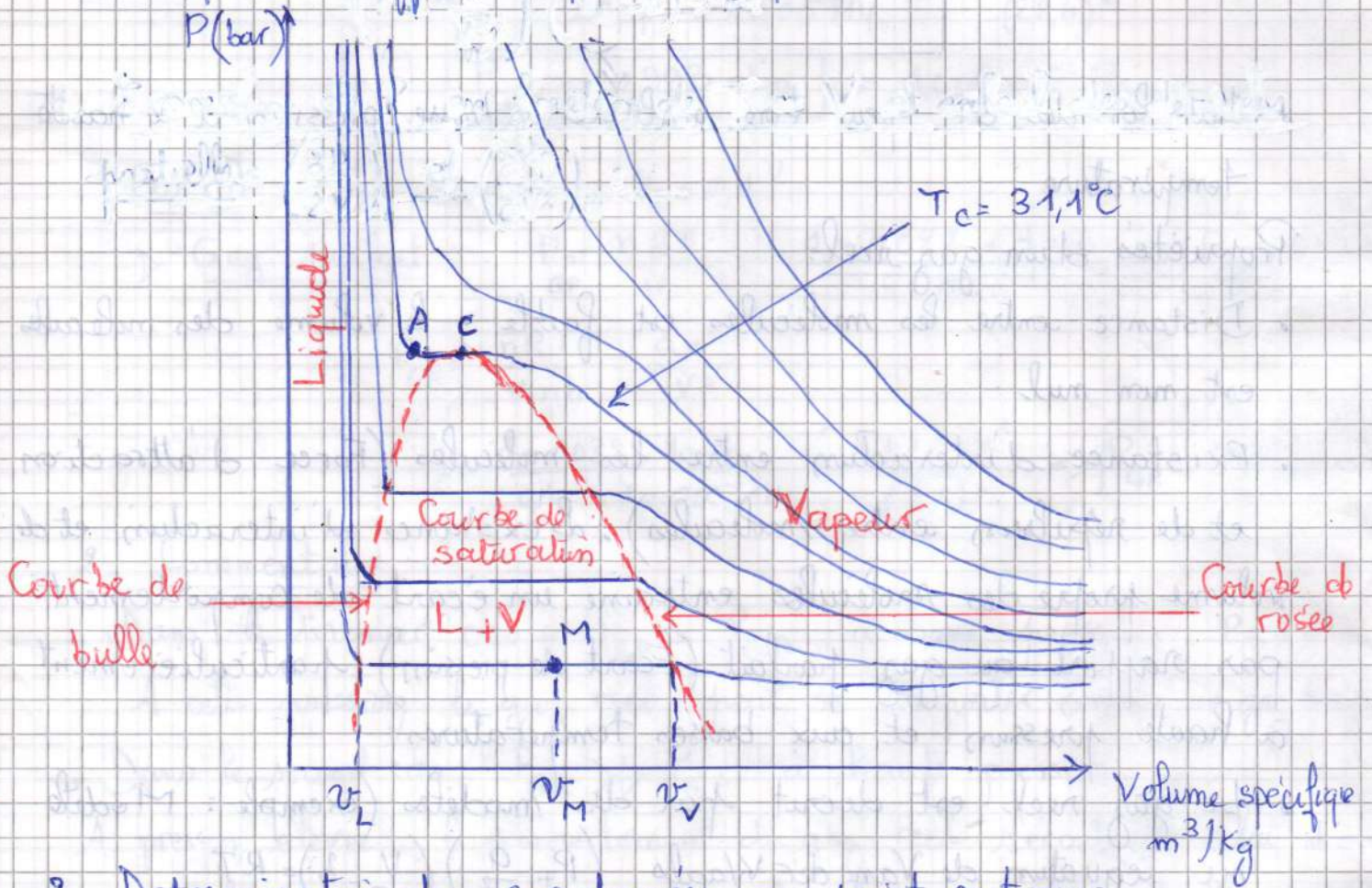
à pression élevée



• L'énergie interne : $U_{GR} = U_{GP} - \frac{a}{V}$

Exercice 3:

1. Identification des courbes de bulle, de rosée et de saturation, ainsi que les différentes phases en présence:



2. Détermination des coordonnées au point critique:

$P_c = 73,8 \text{ bar}$

$v_c = 0,009 \text{ m}^3/\text{kg} \Rightarrow \rho_c = 464 \text{ kg/m}^3$

$T_c = 31,1^\circ\text{C}$

(4)

3. L'état de CO_2 à $P = 40 \text{ bar}$ et $T = 20^\circ\text{C}$:

Dans ces conditions et en se référant à l'isotherme, le CO_2 se trouve en phase vapeur.

Détermination du volume massique et à la masse correspondante:

Le volume spécifique est de $0,02 \text{ m}^3/\text{kg}$

$$\text{Sachant que } v = \frac{V}{m} \Rightarrow m = \frac{V}{v} = \frac{30 \times 10^{-3}}{0,02}$$

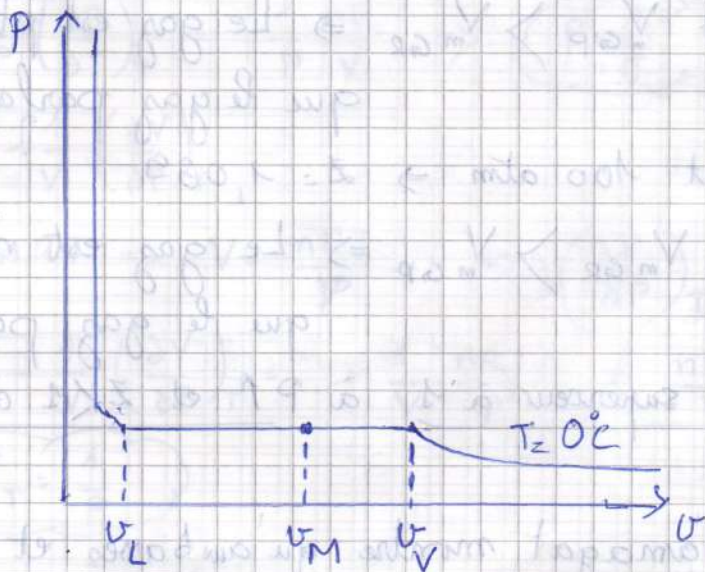
$$m = 1,5 \text{ Kg}$$

4. L'état physique de CO_2 au point A:

Le CO_2 est un liquide saturé.

5. Calcul du titre en vapeur et en liquide à $T = 0^\circ\text{C}$ au point M:

Voici l'isotherme à 0°C



$$x_v = \frac{v_M - v_L}{v_V - v_L}$$

$$v_L = 0,003 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_M = 0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_V = 0,11625 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$x_v = 0,528$$

$$x_L = 1 - x_v \Rightarrow$$

$$x_L = 0,472$$

5

Exercice 4:

1. Calcul de la valeur du facteur de compressibilité Z : (GP)

$$Z = \frac{V_{GR}}{V_{mGP}} = \frac{V_{mGR} P}{RT}$$

$$Z = \frac{22,4 \times 1}{0,082 \times 273} \Rightarrow \boxed{Z=1}$$

Le facteur de compressibilité d'un gaz parfait est égal à 1.

2. Calcul de Z pour CH_4 à 400K, $V=0,5$ l, $P=60$ atm:

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{60 \times 0,5}{0,082 \times 400} \Rightarrow \boxed{Z=0,914}$$

$Z < 1 \Rightarrow CH_4$ est plus compressible qu'un gaz parfait dans ces conditions.

3. N_2 à $0^\circ C$ et 100 atm $\Rightarrow Z=0,985$

~~H_2~~ $Z < 1 \Rightarrow V_{mGP} > V_{mGR} \Rightarrow$ Le gaz est plus compressible que le gaz parfait

H_2 à $0^\circ C$ et 100 atm $\Rightarrow Z=1,069$

$Z > 1 \Rightarrow V_{mGR} > V_{mGP} \Rightarrow$ Le gaz est moins compressible que le gaz parfait

4. Pourquoi Z est supérieur à 1 à $P \uparrow$ et $Z < 1$ à basse et haute pression:

- Le diagramme d'amagat montre qu'à basses et haute pression $Z < 1$. Les gaz sont généralement plus compressibles; Le $V_{GR} < V_{GP}$ et ceci est lié aux forces d'attraction entre les molécules du gaz.
- A très haute pression, $Z > 1$. Les gaz sont généralement moins compressibles dans ces conditions, en raison de l'existence des forces de répulsion dominantes entre les molécules qui rendent $V_{GR} > V_{GP}$.

Exercice 5:

I) Soient les coefficients thermoélastiques suivants :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T ; \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V ; \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

1. L'expression de α , β et χ pour un gaz parfait :

$$* \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{T}$$

$$* \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

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

$$* \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

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

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{nRT}{V} \times \frac{1}{P^2} = \frac{P}{P^2} = \frac{1}{P}$$

$$\chi_T = \frac{1}{P}$$

2. L'expression de α pour un gaz d'équation d'état $P(V-nb) = nRT$.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$P(V-nb) = nRT \Rightarrow PV - Pnb = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} + nb$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{nR}{P}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{nR}{P}$$

7

II. 1. Calcul du volume final du mercure:

Compression de 1 bar à 1000 bar ; $\chi_{\text{mercure}} = 38 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\chi_T dP$$

$$\int \frac{dV}{V} = -\int \chi_T dP \Rightarrow \ln \frac{V_f}{V_i} = -\chi_T (P_f - P_i)$$

$$V_f = V_i e^{-\chi_T (P_f - P_i)}$$

$$V_f = 1 e^{-38 \times 10^{-12} (1000 - 1) 10^5} \Rightarrow V_f = 0,9998$$

$\Rightarrow V_f \approx V_i$ Le mercure est un liquide peu compressible

2. Calcul de la pression P_f dans le recipient:

$m_{\text{eau}} = 1 \text{ kg}$, $P_0 = 1 \text{ bar}$, $T_0 = 293 \text{ K}$, $V_0 = 10^{-3} \text{ m}^3$, $\alpha = 3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

$$\chi_T = 5 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

Suite à un incendie, la température passe de T_0 à $T = 586 \text{ K}$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\chi_T dP$$

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

$$dV = \alpha V dT - \chi_T V dP$$

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \chi_T dP$$

$$\ln \frac{V_f}{V_i} = \alpha \Delta T - \chi_T \Delta P$$

L'eau est un liquide $\Rightarrow V_f \approx V_i \Rightarrow \ln \frac{V_f}{V_i} = 0$

$$\text{On obtient: } \alpha \Delta T = \chi_T \Delta P \Rightarrow P_f - P_i = \frac{\alpha}{\chi_T} (T_f - T_i)$$

$$P_f = P_i + \frac{\alpha}{\chi_T} (T_f - T_i)$$

(8)

$$P_f - P_0 \approx \frac{3 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-10}} (586 - 293)$$

$$\Delta P = 175,8 \times 10^6 \text{ Pa} = 1758 \text{ bar} \quad \text{avec } P_i = 1 \text{ bar}$$

$$P_f = 1759 \text{ bar}$$

Reprise du calcul pour un gaz parfait:

Le recipient est à $V = \text{cst}$

$$\Rightarrow \frac{P_f}{T_f} = \frac{P_0}{T_0} \Rightarrow P_f = P_0 \frac{T_f}{T_0} = 1 \times \frac{586}{293} \Rightarrow P_f = 2 \text{ bar}$$

La pression à augmenter faiblement:

$$P_f = P_0 \frac{T_f}{T_0} \Rightarrow P_f - P_0 = P_0 \frac{T_f}{T_0} - P_0 = P_0 \left(\frac{T_f}{T_0} - 1 \right)$$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{T_f - T_0}{T_0} = \frac{\Delta T}{T_0}$$

$$\Delta P = \frac{P_0}{T_0} \Delta T \Rightarrow \Delta P = 0,0034 \Delta T$$

Si on augmente la température
la pression augmente faiblement

Commentaire:

Dans le cas de l'eau (un liquide), la pression passe à 1759 bar quand la température s'élève à 586 K. Cette pression est énorme car l'eau est presque incompressible.

Quant au gaz, la pression est passée de 1 à 2 bar car le gaz est très compressible.

En d'autres termes, il est plus dangereux de chauffer un liquide dans un recipient fermé qu'un gaz.