

## Corrige de la série 3 ingénieur

### Exercice 1 :

#### I-gaz parfait :

1)

-**État 1** :  $T_1=300\text{K}$ ,  $V_1=24,92\text{L}$ ,  $P_1=1\text{bar}=10^5\text{Pa}$

-**État 2** : Compression isotherme de l'état 1 à 2  $\rightarrow T_2=T_1=300\text{K}$

$$\frac{V_1}{V_2} = 2 \rightarrow V_2 = \frac{V_1}{2} \rightarrow V_2 = 12,46\text{L} \quad \text{et} \quad P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} \rightarrow P_2 = 2\text{bar}$$

- **Etat 3**

Echauffement isochore de l'état 2 à 3  $\rightarrow V_3=V_2=12,46\text{L}$

Détente adiabatique de l'état 3 à l'état 1  $\rightarrow P_3V_3^\gamma = P_1V_1^\gamma \rightarrow P_3 = P_1 * \left(\frac{V_1}{V_3}\right)^\gamma \rightarrow P_3 = 2,64\text{bar}$ .

$$T_3 = \frac{P_3V_3}{nR} \rightarrow T_3 = 395,85 \quad (\text{N.B : il faut convertir } P_3 \text{ en atm})$$

2) **Etat 1**→**2** : Transformation isotherme ( $T = \text{constante}$ )

$$W_{1-2} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{ou bien} \quad W_1 = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \rightarrow W_1 = 1729\text{J}$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \rightarrow Q = -W = -1729\text{J} \quad \text{ET} \quad \Delta H_{1-2} = \gamma * \Delta U_{1-2} = 0$$

**Etat 2**→**3** : Transformation isochore ( $V = \text{constante} \rightarrow V_2=V_3$ )

$$W_{2-3} = -\int_{V_2}^{V_3} PdV = 0 \quad \text{et} \quad \Delta U_{2-3} = Q_{2-3} + W_{2-3} \rightarrow \Delta U_{2-3} = Q_{2-3}$$

$$\Delta U_{2-3} = Q_{2-3} = n C_V (T_3 - T_2)$$

$$C_P - C_V = R \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1,4 \rightarrow C_V = 20,78\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \rightarrow \Delta U_{2-3} = Q_{2-3} = 1992\text{J}$$

$$\Delta H_{2-3} = \gamma * \Delta U_{2-3} = 2788,8\text{J}$$

**Etat 3**→**1** : Transformation adiabatique ( $Q = 0$ )

$$Q_{3-1} = 0 \quad \text{et} \quad \Delta U_{3-1} = Q_{3-1} + W_{3-1} \rightarrow \Delta U_{3-1} = W_{3-1}$$

$$W_{3-1} = \frac{P_1V_1 - P_3V_3}{\gamma - 1} = \frac{nRT_1 - nRT_3}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_3) = n C_V (T_1 - T_3) = \Delta U_{3-1} = -1992\text{J}$$

$$\Delta H_{3-1} = \gamma * \Delta U_{3-1} = -2788,8 \text{ J}$$

### Le bilan thermique du cycle

$$\Delta U_{\text{cycle}} = Q_{\text{cycle}} + W_{\text{cycle}} = 0$$

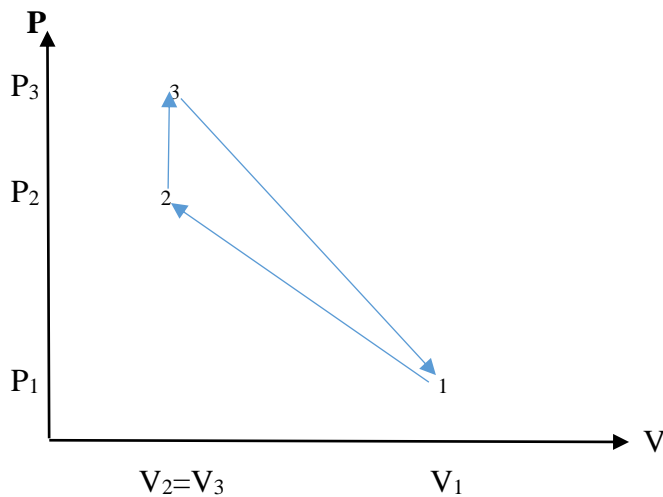
$$Q_{\text{cycle}} = Q_{1-2} + Q_{2-3} + Q_{3-1} = 263 \text{ J} \quad \text{et} \quad W_{\text{cycle}} = W_{1-2} + W_{2-3} + W_{3-1} = -263 \text{ J}$$

$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \rightarrow$  Le principe d'équivalence est vérifié

$$3) \rho = \frac{-W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{reçue}}}$$

$Q_{\text{reçue}} = Q_{2-3} (> 0)$  car, l'air reçoit de la chaleur au cours de cette transformation. Donc,  $\rho = 0,13$

### 4) Représentation des différentes transformations sur le diagramme de Clapeyron :



Dans le diagramme (P,V) : Le cycle est parcouru dans le **sens horaire** et  $W_{\text{cycle}} = -264,6 \text{ J} < 0$ , donc : le cycle est moteur.

### 5) Calcul de $\Delta S$

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T}$$

**Transformation 1→2 : Isotherme (T= Constante)**

$$\delta Q_{1,2} = -\delta W_{1,2} \quad (\Delta U = 0 \text{ à } T = \text{constante}) \quad \rightarrow$$

$$\Delta S_{1,2} = (nRT/T) \cdot dV/V = nR \ln(V_2/V_1) = 8,314 * \ln(12,46/24,92) \rightarrow \Delta S_{3,1} = -5,76 \text{ J/K}$$

**Transformation 2→3 : Isochore (V= Constante)**

$$\delta Q_{2,3} = nC_v \Delta T$$

$$\Delta S_{2,3} = nC_v \ln(T_3/T_2) = 20,78 * \ln(395,85/300) \rightarrow \Delta S_{2,3} = 5,76 \text{ J/K}$$

**Transformation 3→1 : Adiabatique (Q=0) →  $\delta Q_{3,1} = 0 \rightarrow \Delta S_{3,1} = 0 \text{ J/K}$**

## II- Gaz réel :

1. À partir de l'équation de Van der Waals,

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

On obtient l'expression explicite de la pression :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}.$$

-État 1 :  $T_1=300\text{K}$ ,  $V_1=24,92\text{L}$ ,  $P_1=1\text{bar}=10^5\text{Pa}$

-État 2 : Compression isotherme de l'état 1 à 2  $\rightarrow T_2 = T_1 = 300 \text{ K}$

La transformation 2  $\rightarrow$  3 est isotherme, donc

$$\frac{V_1}{V_2} = 2 \rightarrow V_2 = \frac{V_1}{2} \rightarrow V_2 = 12,46 \text{ L}$$

$$P_2 = \frac{8,31 \times 300}{12,46 * 10^{-3} - 3,65 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,136}{(12,46 * 10^{-3})^2} = 1,99 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_2 = 1,99 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

État 3 : La transformation 2  $\rightarrow$  3 est isochore, donc :  $V_3 = V_2 = 12,46$ .

La transformation 3  $\rightarrow$  1 est adiabatique réversible. Partons du premier principe :

$$dU = \delta Q + \delta W.$$

Comme la transformation est adiabatique réversible :  $\delta Q = 0$  et  $dU = -P dV$ .

$$\text{Or, } dU = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV,$$

$$\text{Car : } d\left(-\frac{a}{V}\right) = \frac{a}{V^2} dV.$$

En remplaçant  $P$  par son expression,

$$C_v dT + \frac{a}{V^2} dV = -\left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}\right) dV.$$

Les termes en  $a/V^2$  se simplifient, d'où

$$C_v dT = -\frac{RT}{V - b} dV.$$

On sépare les variables :

$$\frac{C_v}{T} dT = -R \frac{dV}{V - b}.$$

Puis on intègre entre les états 3 et 1 :

$$C_v \ln \left( \frac{T_1}{T_3} \right) = -R \ln \left( \frac{V_1 - b}{V_3 - b} \right).$$

On en déduit la relation adiabatique :

$$T(V - b)^{R/C_v} = \text{constante.}$$

$$\text{Or, } c_p - c_v = R \text{ et } \frac{c_p}{c_v} = \gamma \Rightarrow \frac{R}{c_v} = \gamma - 1 \Rightarrow T(V - b)^{\gamma-1} = \text{constante}$$

Comme  $V_3 = V_2$ , on obtient

$$T_3 = T_1 \left( \frac{V_1 - b}{V_2 - b} \right)^{R/C_v} = 300 \times \left( \frac{24,92 * 10^{-3} - 3,65. 10^{-5}}{12,46 * 10^{-3} - 3,65. 10^{-5}} \right)^{0,4} = 396,085\text{K}$$

Enfin,

$$P_3 = \frac{RT_3}{V_2 - b} - \frac{a}{V_2^2} = \frac{8,31 \times 396}{24,92 - 3,65. 10^{-5}} - \frac{0,136}{(24,92)^2} = 1,99. 10^5 \text{Pa}$$

## 2.1 Transformation 1 → 2 : compression isotherme

On a

$$T_2 = T_1.$$

Travail

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{RT_1}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) dV.$$

En intégrant :

$$\begin{aligned} W_{12} &= -RT_1 \ln \left( \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) + a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \\ W_{12} &= -8,31 \times 300 \ln \left( \frac{12,46 * 10^{-3} - 3,65. 10^{-5}}{24,92 * 10^{-3} - 3,65. 10^{-5}} \right) \\ &+ 0,136 \left( \frac{1}{24,92 * 10^{-3}} - \frac{1}{12,46 * 10^{-3}} \right) = 1727,1\text{J} \end{aligned}$$

## Variation d'énergie interne

Comme la transformation est isotherme,

$$\begin{aligned} \Delta U_{12} &= \left( C_v T_2 - \frac{a}{V_2} \right) - \left( C_v T_1 - \frac{a}{V_1} \right) = a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \\ \Delta U_{12} &= 0,136 \times \left( \frac{1}{24,92} - \frac{1}{12,46} \right) = -5,46\text{J} \end{aligned}$$

$$\Delta U_{12} = -5,46\text{J}$$

## Chaleur $Q_{12}$

D'après le premier principe,

$$Q_{12} = \Delta U_{12} - W_{12}.$$
$$Q_{12} = a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + RT_1 \ln \left( \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) - a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

$$\text{Donc : } Q_{12} = RT_1 \ln \left( \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) = 8,31 \times 300 \ln \left( \frac{12,46 - 3,65 \cdot 10^{-5}}{24,92 - 3,65 \cdot 10^{-5}} \right) = -1732,5\text{J}$$

Variation d'enthalpie  $\Delta H_{12}$

L'enthalpie vaut

$$H = U + PV.$$

En remplaçant  $U$  et  $P$  :

$$H = C_v T - \frac{a}{V} + V \left( \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) = C_v T + \frac{RTV}{V - b} - \frac{2a}{V}.$$

Ainsi,

$$\Delta H_{12} = RT_1 \left( \frac{V_2}{V_2 - b} - \frac{V_1}{V_1 - b} \right) + 2a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$
$$\Delta H_{12} = 8,31 \times 300 \times \left( \frac{24,92}{24,92 - 3,65 \cdot 10^{-5}} - \frac{12,46}{12,46 - 3,65 \cdot 10^{-5}} \right) + 2 \times 0,136$$
$$\times \left( \frac{1}{24,92} - \frac{1}{12,46} \right) = -5,38\text{J}$$

$$\Delta H_{12} = -5,38\text{J}$$

## 2.2 Transformation 2 $\rightarrow$ 3 : échauffement isochore

On a :  $V_3 = V_2$ .

Comme  $dV = 0$ ,  $W_{23} = 0$ .

Variation d'énergie interne  $\Delta U_{23}$

$$\Delta U_{23} = \left( C_v T_3 - \frac{a}{V_2} \right) - \left( C_v T_2 - \frac{a}{V_2} \right) = C_v (T_3 - T_2).$$

Or  $T_2 = T_1$ , donc

$$\Delta U_{23} = C_v (T_3 - T_1).$$

$$\Delta U_{23} = 0,20785(396,085 - 300) = 1997,1\text{J}$$

Chaleur  $Q_{23}$

$$Q_{23} = \Delta U_{23} = 1997,1\text{J}$$

Variation d'enthalpie  $\Delta H_{23}$

À volume constant  $V_2$ ,

$$\Delta H_{23} = \left[ C_v + R \frac{V_2}{V_2 - b} \right] (T_3 - T_1).$$

$$\Delta H_{23} = \left[ 20,7 + 8,31 \frac{12,46}{12,46 - 3,65 \cdot 10^{-5}} \right] (396,085 - 300) = 2796 \text{ J}$$

$$\Delta H_{23} = 2796 \text{ J}$$

2.3 Transformation 3  $\rightarrow$  1 : détente adiabatique réversible :

Chaleur  $Q_{31}$  :

Par définition d'une adiabatique réversible,

$$Q_{31} = 0.$$

Variation d'énergie interne  $\Delta U_{31}$ :

$$\Delta U_{31} = \left( C_v T_1 - \frac{a}{V_1} \right) - \left( C_v T_3 - \frac{a}{V_2} \right) = C_v (T_1 - T_3) + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$\Delta U_{31} = 20,7 \times (300 - 396,085) + 0,136 \left( \frac{1}{12,46} - \frac{1}{24,92} \right) = -1991,7 \text{ J}$$

$$\Delta U_{31} = -1991,7 \text{ J}$$

Travail  $W_{31}$ :

Comme  $Q_{31} = 0$ ,

$$W_{31} = \Delta U_{31} = -1991,7 \text{ J}$$

Variation d'enthalpie  $\Delta H_{31}$

$$\Delta H_{31} = \left[ C_v T_1 + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right] - \left[ C_v T_3 + \frac{RT_3 V_2}{V_2 - b} - \frac{2a}{V_2} \right].$$

Donc

$$\Delta H_{31} = C_v (T_1 - T_3) + R \left( \frac{T_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{T_3 V_2}{V_2 - b} \right) + 2a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

$$\Delta H_{31} = 20,7 \times (300 - 396,085) + 8,31 \times \left( \frac{300 \times 24,92}{24,92 - 3,65 \cdot 10^{-5}} - \frac{396,085 \times 12,46}{12,46 - 3,65 \cdot 10^{-5}} \right) + 2 \times 0,136 \times$$

$$\left( \frac{1}{24,92} - \frac{1}{12,46} \right) = -2790,6 \text{ J}$$

$$\Delta H_{31} = 2790,6 \text{ J}$$

3. Bilan du cycle

$$W_{\text{cycle}} = W_{12} + W_{23} + W_{31}.$$

$$W_{\text{cycle}} = 1727,1 + 0 - 1991,7 = -264,6 \text{ J}$$

La chaleur totale vaut

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{12} + Q_{23} + Q_{31}$$
$$Q_{\text{cycle}} = -1732.5 + 1997.1 + 0 = +264,6\text{J}$$

Ainsi,

$$Q_{\text{cycle}} = -W_{\text{cycle}}$$

1.  $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$  ?

On additionne les trois variations d'énergie interne :

En sommant,

$$\Delta U_{\text{cycle}} = -5,46 + 1997,1 - 1991,7 \approx 0\text{J}$$

Calcul du rendement :  $\rho = \frac{-W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{reçue}}}$

$$Q_{\text{reçue}} = Q_{2-3} (> 0).$$

$$\text{Donc, } \rho = \frac{264,6}{1997,1} = 0,1325$$

$$\rho = 0,1325\%$$

2. Variations d'entropie  $\Delta S$

Pour la compression isotherme réversible,

$$\Delta S_{12} = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{Q_{12}}{T_1} = R \ln \left( \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) = 8,31 \ln \left( \frac{12,46 - 3,65 \cdot 10^{-5}}{24,92 - 3,65 \cdot 10^{-5}} \right) = -5,77\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Pour l'échauffement isochore,

$$\Delta S_{23} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{C_v dT}{T} = C_v \ln \left( \frac{T_3}{T_1} \right) = 20,7 \ln \left( \frac{396,085}{300} \right) = 5,75\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Pour la détente adiabatique réversible,

$$\Delta S_{31} = 0.$$

Sur l'ensemble du cycle,

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 5,77 - 5,75 + 0 \approx 0\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

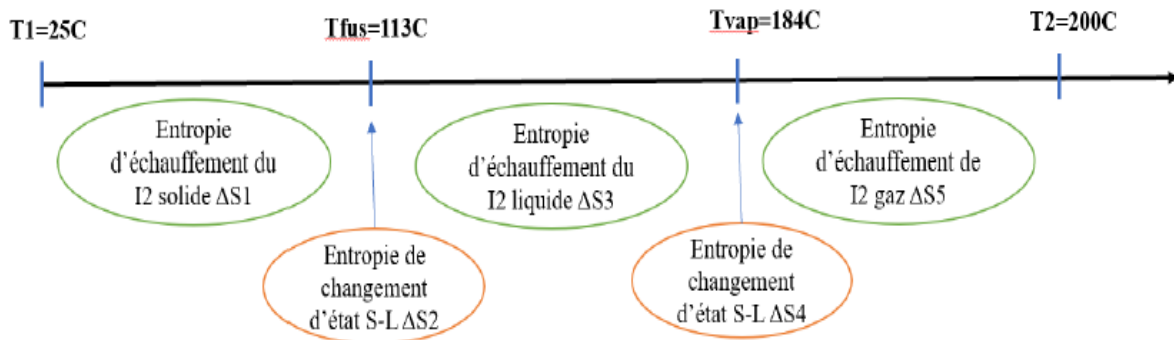
### III-

À 1 bar, le gaz réel se comporte comme un gaz parfait. À 20 bar, les écarts deviennent importants car les termes  $a/V^2$  et  $b$  deviennent significatifs. La transformation la plus affectée est l'isotherme 1→2.

Grandeur	Gaz parfait (GP)	Gaz réel (GR)	Écart
$V_1$	1.247 L	1.230 L	faible
$P_2$	40 bar	39.52 bar	faible
$P_3$	52.78 bar	54.01 bar	modéré
$T_3$	395.85 K	400.80 K	modéré
$W_{12}$	1729 J	1696 J	notable
$\Delta U_{12}$	0	-110 J	important
$Q_{12}$	-1729 J	-1806 J	important
$W_{23}$	0	0	nul
$Q_{23}$	1992 J	2095 J	modéré
$W_{31}$	-1992 J	-1985 J	faible
$W_{\text{cycle}}$	-263 J	-289 J	notable
Rendement	13.2%	13.8%	faible

### Exercice 2

Le  $I_2$  passe de l'état solide à  $25^\circ\text{C}$  à l'état liquide à  $113,6^\circ\text{C}$  puis il passe à l'état gaz à  $T = 184^\circ\text{C}$ . Ces changements sont représentés comme suit :



On constate qu'il y a 5 État :

$$S_T = \int_{T_1}^{T_{fus}} nC_{p(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} nC_{p(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^{T_2} nC_{p(g)} \frac{dT}{T}$$

On trouve :

$$S_T = C_{p(I_2)(s)} \ln \left( \frac{T_{fus}}{T_1} \right) + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + C_{p(I_2)(l)} \ln \left( \frac{T_{vap}}{T_{fus}} \right) + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + C_{p(I_2)(g)} \ln \left( \frac{T_2}{T_{vap}} \right)$$

$$S_T = 54,6 \ln\left(\frac{113}{25}\right) + \frac{15633}{113} + 81,5 \ln\left(\frac{184}{113}\right) + \frac{25498}{184} + 93,2 \ln\left(\frac{200}{184}\right)$$

$$S_T = 406,79 \text{ JK}^{-1}$$

### Exercice 3 :

1. Ce n'est pas l'énergie interne d'un gaz parfait, car l'énergie interne  $U$  d'un gaz parfait ne dépend que de la température, comme démontré par la loi de Joule.

Ici,  $U(T, V) = aTV^b$  varie explicitement avec  $V$  et  $T$ , ce qui indique des interactions moléculaires ou un volume moléculaire non négligeables, typiques des gaz réels. Cette dépendance en  $V^b$  (avec  $b > 0$ ) contredit le modèle idéal où  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ .

2. La capacité calorifique à volume constant est définie par  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ .

Pour  $U = aTV^b$ , on obtient  $C_V = aV^b$ , qui dépend du volume, contrairement au gaz parfait où elle ne dépend que de  $T$ .

3. La différentielle totale de  $U$  s'écrit :  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ .

En calculant les dérivées partielles :  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = aV^b$  et  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = aTbV^{b-1}$ .

on obtient :  $dU = abTV^{b-1} dV + aV^b dT$

4. On a :  $\delta Q = C_V dT + l dV$

Premier principe :  $dU = \delta Q - P dV$

Remplacement :  $dU = (C_V dT + l dV) - P dV$

Donc :  $dU = C_V dT + (l - P) dV$

Relation fondamentale :  $dU = T dS - P dV$

Donc :  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$

Or :  $l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P$

Donc :  $l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

Relation de Maxwell :  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Rightarrow l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Pour l'enthalpie :  $H = U + P V \Rightarrow dH = dU + P dV + V dP$

En remplaçant :  $dH = (\delta Q - P dV) + P dV + V dP \Rightarrow dH = \delta Q + V dP$

Avec :  $\delta Q = C_p dT + h dP \Rightarrow dH = C_p dT + (h + V) dP$

$$h = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_t$$

Relation de Maxwell :  $\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_t = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow h = - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

**Remarque :** Pour un Gaz Parfait

- $l = P$
- $h = -V$
- $(l - P)$  devient  $(P - P) = 0 \Rightarrow dU = C_v dT$  (1ere loi de Joule)  $(h + V)$  devient  $(-V + V) = 0 \Rightarrow dH = C_p dT$  (2eme loi de Joule)

Dans un gaz parfait, il n'y a pas d'interactions moléculaire et l'énergie interne ne dépend donc que de l'agitation des molécules (la température  $T$ ).

#### Exercice 4

1. Expression du potentiel chimique  $\mu_i$  du constituant  $A_i$  en fonction de dérivée partielle de la fonction d'état  $G$  par rapport à  $n_i$  :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

2. a démonstration de la relation de Gibbs-Duhem générale Selon la relation d'Euler on a :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

La variation d'enthalpie libre totale  $dG$  d'un système peut être obtenue par différentielle de l'enthalpie libre  $G$  :

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

Et on sait que :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Donc :

$$\sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

D'où,

$$VdP - SdT = \sum_i n_i d\mu_i$$

À  $T$  et  $P$  constantes, on obtient :

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad \text{relation de Gibbs Duhem}$$

### Exercice 5

1. On sait que :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,ni} = -S_m^0 \rightarrow d\mu = -S_m^0 dT$$

Donc,

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \int_{T_0}^T -S_m^0 dT = -S_m^0 \int_{T_0}^T dT = -S_m^0 (T - T_0) \\ &\rightarrow \Delta\mu = -70 (398 - 298) = -7000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. On a :

$$dS_m^0 = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_{p,m}^0 dT}{T} \rightarrow \int_{T_0}^T dS_m^0 = \int_{T_0}^T C_{p,m}^0 \frac{dT}{T}$$

Donc,

$$= S_m^0(T) - S_m^0(T_0) = C_{p,m}^0 \ln \frac{T}{T_0} \rightarrow S_m^0(T) = S_m^0(T_0) + C_{p,m}^0 \ln \frac{T}{T_0}$$

Et on sait que :  $d\mu = -S_m^0 dT$

D'où,

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= - \int_{T_0}^T S_m^0(T) dT \Rightarrow - \int_{T_0}^T (S_m^0(T_0) + C_{p,m}^0 \ln \frac{T}{T_0}) dT \\ &\Rightarrow \Delta\mu = - \int_{T_0}^T S_m^0(T_0) dT - \int_{T_0}^T C_{p,m}^0 \ln T dT - \int_{T_0}^T C_{p,m}^0 \ln T_0 dT \\ &\Rightarrow \Delta\mu = \Delta\mu(T_0) - [C_{p,m}^0 (T \ln T - T) + C_{p,m}^0 (T \ln T_0)]_{T_0}^T \\ &\Rightarrow \Delta\mu = \Delta\mu(T_0) - C_{p,m}^0 [(T \ln T - T) - (T_0 \ln T_0 - T_0) + (T - T_0) \ln T_0] \\ &\Rightarrow \Delta\mu = \Delta\mu(T_0) - C_{p,m}^0 (T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)) \end{aligned}$$

$$\rightarrow \Delta\mu = -7000 - 75,3 \times (398 \ln \frac{398}{298} - (398 - 298)) = -8141,9 \text{ J/mol}$$

3. On a :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{T,ni} = V_m \rightarrow d\mu = V_m dP \rightarrow \Delta\mu = V_m \Delta P$$

Avec :  $V_m = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta P = 100 \text{ bar} = 100 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$\rightarrow \Delta\mu = 18 \times 10^{-6} \times 100 \times 10^5 = 180 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Exercice 6

1.

$$P_1 = 92 \text{ KPa} \xrightarrow{\text{Augmente}} P_2 = 252 \text{ KPa}$$

Pour une mole, on a :

$$d\mu = V dP - S dT \quad \text{Or,} \quad S dT = 0 \text{ car, } T = \text{Cste} \quad \rightarrow d\mu = V dP$$

$$\text{Gaz parfait} \rightarrow V = \frac{RT}{P} \rightarrow \Delta\mu = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta\mu = 8,314 \times 303 \times \ln(252/92) \rightarrow \Delta\mu = 2538,38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.

$$\text{On sait que : gaz réel} \rightarrow \mu(f,T) = \mu^0(T) + RT \ln f \quad (1)$$

$$\text{gaz parfait} \rightarrow \mu(P,T) = \mu^0(T) + RT \ln P \quad (2)$$

$$(1) - (2) = \Delta\mu = \mu_{G,R} - \mu_{G,P} = RT \ln(f/P) = RT \ln(\phi)$$

$$\Delta\mu = 8,314 \times 300 \times \ln(0,70) \rightarrow \Delta\mu = -889,62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Exercice 7

1. Calcul de la fugacité du  $\text{CO}_2$  à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $50 \text{ atm}$

$$T = 150 \text{ }^\circ\text{C} = 423,15 \text{ K}$$

$$P = 50 \text{ atm}$$

Constantes critiques du  $\text{CO}_2$  :  $T_c = 31,1 \text{ }^\circ\text{C} = 304,25 \text{ K}$ ,  $P_c = 73,0 \text{ atm}$

Équation de Berthelot :

$$PV = RT \left( 1 + \frac{9}{128} \frac{T_c}{T} \frac{P}{P_c} \left( 1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right)$$

**On pose :**  $Z = \frac{PV}{RT}$  **Donc :**  $Z = 1 + AP$

**Avec**  $A = \frac{9}{128} \frac{T_c}{T} \frac{1}{P_c} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2}\right)$

**Calcul de A**

$$\frac{T_c}{T} = \frac{304,25}{423,15} = 0,719$$

$$\frac{T_c^2}{T^2} = 0,517$$

$$1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} = 1 - 6(0,517) = -2,10 \quad \text{et} \quad \frac{9}{128} = 0,0703125$$

$$A = 0,0703125 \times 0,719 \times 731 \times (-2,10)$$

$$A = -0,00146 \text{ atm}^{-1}$$

**À température constante :**  $\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP$  **Or :**  $Z - 1 = AP$

**Donc :**  $\frac{Z-1}{P} = A$

**Ainsi :**  $\ln \frac{f}{P} = AP \rightarrow \frac{f}{P} = e^{AP}$

**Application numérique**

$$AP = (-0,00146)(50) = -0,073 \quad \Phi = \frac{f}{P} = e^{-0,073} \rightarrow \Phi = 0,93$$

$$f = \Phi P = 0,93 \times 50 \rightarrow f = 46,5 \text{ atm}$$