Série de TD N3 thermodynamique

Exercice 1 :

I- On considère une mole de gaz de Van der Waals d'équation d'état $\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$ et d'énergie interne $U=C_vT-\frac{a}{V}$. Ce gaz décrit le cycle réversible suivant :

1. État A → État B (Chauffage Isochore) **:** Le gaz est chauffé à volume constant $V_A=2$ L depuis la température T_A =300 K jusqu'à la température $T_B=400$ K.
2. État B → État C (Détente Isotherme) **:** Le gaz se détend à température constante T_B jusqu'à atteindre un volume V_C . On choisit V_C de telle sorte que la pression en C soit égale à la pression initiale en A ($P_C=P_A$).(pour ce gaz $V_C=2.74$ L)
3. État C → État A (Compression Isobare) **:** Le gaz est refroidi et comprimé à pression constante P_A pour retourner à son état initial.

On donne : $R=8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$, $C_v=28.5\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}, a=0.364\ \mathrm{Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}}, b=4.27\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$

Questions :

1. Exprimer les pressions P_A et P_B en fonction des volumes et températures correspondants.
2. Calculer le travail W, la variation d'énergie interne ΔU et la chaleur Q échangée et l'enthalpie ΔH pour chacune des trois transformations.
3. Calculer le travail total W_{cycle} et la chaleur totale Q_{cycle}.
4. Tracer l'allure du cycle dans le diagramme de Clapeyron en indiquant le sens de parcours. S'agit-il d'un cycle moteur ou récepteur ? Justifiez.
5. Vérifier algébriquement que $\Delta U_{cycle}=\Delta U_{AB}+\Delta U_{BC}+\Delta U_{CA}=0$.

II- On suppose maintenant que le fluide décrivant le cycle précédent (A → B isochore, B → C isotherme, C → A isobare) est un Gaz Parfait. Les températures T_A, T_B et les volumes V_A, V_C sont les mêmes que pour le gaz réel.

1. Recalculer W, ΔU, Q et ΔH pour les trois transformations dans le cas du gaz parfait.
2. Faire le bilan du cycle (ΔU_{cycle}).
3. Comparer avec les résultats du gaz de Van der Waals : sur quelle transformation la différence de modèle modifie-t-elle le plus les échanges de chaleur et de travail ?

III- Pour chaque étape du cycle, calculer la variation d'entropie ΔS pour le gaz parfait et le gaz de Van der Waals. Vérifier que $\sum \Delta S=0$ sur le cycle complet pour les deux modèles.

Exercice 2 :

Un récipient fermé dont les parois, rigides, perméables aux transferts thermiques, contient un gaz supposé parfait diatomique (γ = 1,4) à l'état A : P_A = 1 bar, V_A = 1L, T_A = 293 K. On place ce récipient dans une étuve portée à la température T_B = 333 K jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint.

- Calculer la variation d'entropie du gaz, la variation d'entropie de l'étuve et 'entropie créée.

Exercice 3 :

Le dioxyde de carbone (CO_2) est étudié à température constante $T = 300$ K. Le gaz suit l'équation d'état :

$$P(V_m - B) = RT$$

Où :

$B = -15 \times 10^{-6}$ m^3/mol est le second coefficient du Viriel, $R = 8.314$ J/mol · K

Le système est comprimé de l'état standard $P° = 1$ bar à une pression finale $P = 50$ bar.

1. Exprimer la variation du potentiel chimique $\Delta\mu(T, P)$ en fonction de la pression, en prenant comme référence le potentiel chimique standard $\mu°(T)$ à $P°$.
2. Déterminer le coefficient de fugacité ϕ à la pression finale $P = 50$ bar.
3. Calculer la différence d'enthalpie libre molair**e** entre l'état réel et l'état idéal (gaz parfait) à $P = 50$ bar.

Exercice 4 :

I. On étudie un gaz pur à température T et pression P.

1. À partir de l'équation d'état du gaz parfait, exprimer le potentiel chimique $\mu(T, P)$.
2. Quelle est la fugacité f d'un gaz parfait ?

II. On modélise le gaz réel par l'équation d'état du Viriel tronquée au second terme :

$$Z = 1 + \frac{B(T)P}{RT}$$

où Z est le facteur de compressibilité et $B(T)$ est le second coefficient du Viriel, fonction de la température.

1. Montrer que :

$$\ln(\phi) = \int_0^P \frac{Z-1}{P}\, dP$$

2. En déduire l'expression du coefficient de fugacité ϕ et de la fugacité f en fonction de $B(T)$, P, R et T.
3. Exprimer le potentiel chimique $\mu(T, P)$ pour ce gaz réel.

Exercices supplémentaires

Exercice 1 :

I. On considère du dioxyde de carbone (CO_2) à une température de 300 K et sous une pression de 50 bar. À cette température, le second coefficient du Viriel est $B = -130$ cm^3/mol.

1. Calculer le facteur de compressibilité Z.
2. Déterminer le coefficient de fugacité ϕ ainsi que la fugacité f.
3. Interpréter physiquement pourquoi le coefficient de fugacité ϕ est inférieur à 1.

II. À 350 K, la différence d'enthalpie libre entre un gaz réel et un gaz parfait (mêmes T,P) est $\Delta G = -850$ J/mol à P=20 bar

1. Calculer le coefficient de fugacité ϕ et la fugacité f.
2. Que vaudrait ΔG si $\phi = 1$?

Exercice 2 :

Une mole de gaz de Van der Waals subit une compression sans échange de chaleur de l'état $1(V_1, T_1)$ à l'état $2(V_2, T_2)$ avec $V_2 < V_1$.

1. En utilisant la relation $T(V-b)^{R/C_v} =$ constante, exprimer la température finale T_2 en fonction de T_1, V_1, V_2, b, R et C_v.
2. Exprimer le travail de compression $W_{1\to 2}$ en fonction des températures et des volumes.
3. Montrer que le travail fourni est différent de celui qu'on aurait obtenu pour un gaz parfait entre les mêmes températures. Quel est le rôle du terme a ici ?