

**Corrigé de l'examen de Thermodynamique**

**Exercice 1 (5 pts)**

**1) Expression de la différentielle  $dP(V, T)$**

$$dP(V, T) = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \quad (0,75\text{pts})$$

➤ **Expression de  $dP(V, T)$  en utilisant l'équation de Van Der Waals**

À partir de l'équation de Van der Waals :  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

On a :  $P(V, T) = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \quad (0,25\text{pts})$

Dérivée de  $P(V, T)$  par rapport à  $T$  à volume constant :  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{(V-b)} \quad (0,5\text{pts})$

Dérivée de  $P(V, T)$  par rapport à  $V$  à température constante :  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad (0,5\text{pts})$

sachant que :  $dP(V, T) = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$

Donc :  $dP(V, T) = \left(-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right) dV + \frac{R}{(V-b)} dT \quad (0,5\text{pts})$

**2) Vérification que  $dP$  est une DTE**

Pour que  $dP$  soit une différentielle totale exacte, il faut que :  $\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right)_T \quad (0,5\text{pts})$

On a :  $\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right)_V = -\frac{R}{(V-b)^2} \quad (0,5\text{pts})$

Et :  $\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right)_T = -\frac{R}{(V-b)^2} \quad (0,5\text{pts})$

Les deux dérivées sont égales, donc  $dP$  est une DTE.  $(0,25\text{pts})$

**3) Coefficient de changement de pression isochore  $\beta$**

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

et :  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{(V-b)}$

Donc :  $\beta = \frac{1}{P} \times \frac{R}{(V-b)} \quad (0,25\text{pts})$

En remplaçant l'expression de  $P$  :  $P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$  dans l'expression de  $\beta \quad (0,25\text{pts})$

On obtient :  $\beta = \frac{R/(V-b)}{\frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}}$

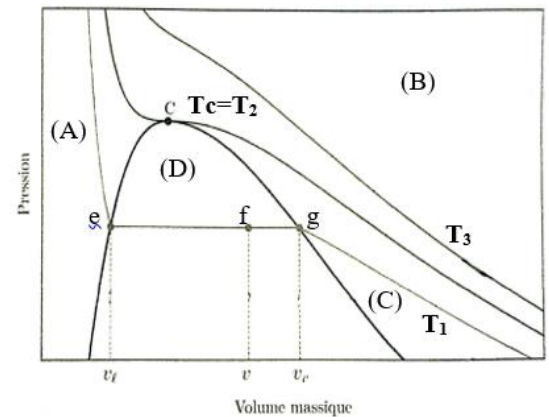
On peut aussi écrire :  $\beta = \frac{R}{RT - \frac{a(V-b)}{V^2}} \quad (0,25\text{pts})$

Ou encore :  $\beta = \frac{RV^2}{RTV^2 - a(V-b)}$

**Exercice 2 (4pts)**

**1- Représenter sur le diagramme (P,V):**

- Le point critique C (0,25pts)
- Phase (A) : liquide (0,25pts)
- Phase (B) : fluide supercritique (0,25pts)
- Phase (C) : gaz (vapeur) (0,25pts)
- Phase (D) : liquide + gaz (liquide + vapeur) (0,25pts)



**2- Identifier les isothermes d'Andrews sur le diagramme (P,V)**

- Isotherme à  $T_1$  :  $T_1 < T_c$  (0,5pts)
- Isotherme à  $T_2$  :  $T_2 = T_c$  (0,5pts)
- Isotherme à  $T_3$  :  $T_3 > T_c$  (0,5pts)
- La courbe de rosée : partie droite de la courbe de saturation (ou de la cloche) (0,25pts)
- La courbe d'ébullition : partie gauche de la courbe de saturation (ou de la cloche) (0,25pts)

**3- Composition du fluide aux trois points**

- Point e : le fluide est du liquide saturé (100% liquide, prêt à s'évaporer). (0,25pts)
- Point f : présence des deux phases du fluide (le liquide et la vapeur du fluide). (0,25pts)
- Point g : le fluide est de la vapeur saturante sèche (100% vapeur, prête à se condenser). (0,25pts)

**Exercice 3 (7pts)**

I-  $n = 1\text{mol}$ ,  $T_1 = 301\text{ K}$ ,  $P_1 = 10^5\text{ pas}$ ,  $P_2 = 5 \cdot 10^5\text{ pas}$

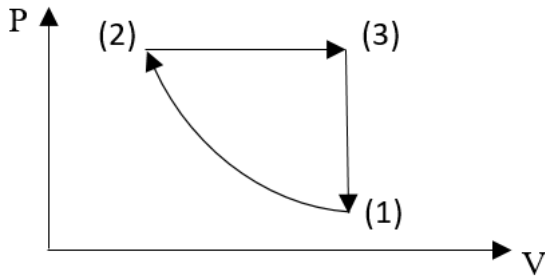
1) Calculer des paramètres :

- Etat 1 :  $V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$ , (0,25pts)  $V_1 = \frac{1 \times 8,314 \times 301}{10^5} = 25,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  (0,25pts)
- Transformation 1 → 2 :  $T_1 = T_2 = 301\text{K}$  donc  $P_1 V_1 = P_2 V_2$  (0,25pts),  
 $V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{10^5 \times 25,02 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^5} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  (0,25pts)  
 Ou :  $V_2 = \frac{nRT_1}{P_2} = \frac{1 \times 8,314 \times 301}{5 \cdot 10^5} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
- Transformation 3 → 1 :  $V_3 = V_1 = 25,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

$$\frac{T_3}{P_3} = \frac{T_1}{P_1} \quad T_3 = \frac{T_1}{P_1} P_3 = \frac{301}{10^5} \cdot 5 \cdot 10^5 = 1505 \text{ K} \quad (0,25\text{pts})$$

$$\text{Ou : } T_3 = \frac{P_3 V_1}{nR} = \frac{5 \cdot 10^5 \times 25,02 \cdot 10^{-3}}{8,314} = 1504,7 \text{ K}$$

2) Diagramme (P,V) : (0,5pts)



3) Calcul du travail  $W$  et de la quantité de chaleur  $Q$  :

➤ Transformation 1→2 isotherme :

$$\Delta U_{1\rightarrow 2} = 0 = W_{1\rightarrow 2} + Q_{1\rightarrow 2} \quad (0,25\text{pts})$$

$$W_{1\rightarrow 2} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right), \quad (0,25\text{pts}) \quad W_{1\rightarrow 2} = 4028 \text{ J}, Q_{1\rightarrow 2} = W_{1\rightarrow 2} = -4028 \text{ J} \quad (0,25\text{pts})$$

➤ Transformation 2→3 isobare :

$$W_{2\rightarrow 3} = -P_2(V_3 - V_2), \quad (0,25\text{pts})$$

$$W_{2\rightarrow 3} = -10010 \text{ J} \quad (0,25\text{pts})$$

$$Q_{2\rightarrow 3} = nC_p \Delta T, \quad (0,25\text{pts})$$

$$Q_{2\rightarrow 3} = 25025,14 \text{ J} \quad (0,25\text{pts})$$

➤ Transformation 3→1 isochore :

$$W_{3\rightarrow 1} = 0 \quad (0,25\text{pts})$$

$$Q_{3\rightarrow 1} = nC_v \Delta T, \quad (0,25\text{pts})$$

$$Q_{3\rightarrow 1} = -15015,08 \text{ J} \quad (0,25\text{pts})$$

Somme sur le cycle :

$$W_{\text{cycle}} = W_{1\rightarrow 2} + W_{2\rightarrow 3} + W_{3\rightarrow 1} = 4028 - 10010 = -5982 \text{ J} \quad (0,25\text{pts})$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{1\rightarrow 2} + Q_{2\rightarrow 3} + Q_{3\rightarrow 1} = -4028 + 25025,14 - 15015,08 = 5982 \text{ J} \quad (0,25\text{pts})$$

Le premier principe est bien vérifié (0,25pts) car :  $\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} \approx 0$  (0,25pts)

4) Calculer  $\Delta S$  :

➤ Transformation 1→2 isotherme :

$$\Delta S_{1\rightarrow 2} = -nR \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right), \quad (0,25\text{pts})$$

$$\Delta S_{1\rightarrow 2} = -13,38 \text{ J/K} \quad (0,25\text{pts})$$

➤ Transformation 2→3 isobare :

$$\Delta S_{2\rightarrow 3} = nC_p \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right), \quad (0,25\text{pts})$$

$$\Delta S_{2\rightarrow 3} = 33,45 \text{ J/K} \quad (0,25\text{pts})$$

➤ Transformation 3→1 isochore :

$$\Delta S_{3\rightarrow 1} = nC_v \ln\left(\frac{T_1}{T_3}\right), \quad (0,25\text{pts})$$

$$\Delta S_{3\rightarrow 1} = -20,07 \text{ J/K} \quad (0,25\text{pts})$$

Somme sur le cycle :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_{1\rightarrow 2} + \Delta S_{2\rightarrow 3} + \Delta S_{3\rightarrow 1} = -13,38 + 33,45 - 20,07 = 0 \text{ J/K} \quad (0,25\text{pts})$$

**Exercice 4 (4 pts)**

**1) Expression du potentiel chimique d'un gaz réel**

Pour un gaz parfait :  $\mu = \mu^\circ + RT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right)$

Pour un gaz réel, on remplace la pression  $P$  par la fugacité  $f$ :  $\mu = \mu^\circ + RT \ln \left( \frac{f}{P^\circ} \right)$  (0,5pts)

**2) Calcul de la fugacité**

Données :  $\varphi = 0,9$  ;  $P = 10$  bar

La fugacité vaut :  $f = \varphi P$  (0,5pts) ; et  $\varphi$  est le coefficient de fugacité.

$f = 0,9 \times 10 \rightarrow f = 9$  bar (0,5pts)

• **Cas du gaz parfait**

Pour un gaz parfait :  $\varphi = 1$  (0,5pts)

Donc :  $f = \varphi P = 1 \times 10 = 10$  bar (0,5pts)

**3) Variation du potentiel chimique**

On cherche :  $\Delta\mu = \mu - \mu^\circ$

Pour un gaz réel :  $\Delta\mu = \mu - \mu^\circ = RT \ln \left( \frac{f}{P^\circ} \right)$

À  $T = 25^\circ C = 298 K$  et  $P^\circ = 1$  bar,  $R = 8,314$  J/mol.K

On aura :  $\Delta\mu = 8,314 \times 298 \times \ln(9) \approx 5444$  J/mol = 5,444 KJ/mol (0,5pts)

**4) Différence de potentiel chimique entre gaz réel et gaz parfait**

Gaz réel :  $\mu_{GR} = \mu^\circ + RT \ln \left( \frac{f}{P^\circ} \right)$

Gaz parfait :  $\mu_{GP} = \mu^\circ + RT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right)$

Donc :  $\mu_{GR} - \mu_{GP} = RT \ln \left( \frac{f}{P} \right)$  (0,5pts) =  $RT \ln(\varphi)$  (0,5pts)