

Examen de Thermodynamique ING

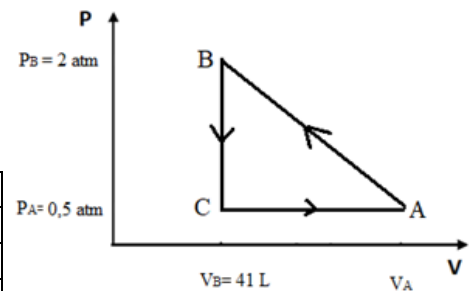
Questions de cours(3Pts)

- Soit l'énergie interne  $U(T, V)$ , écrire sa différentielle totale  $dU$ . Ensuite, en utilisant la relation fondamentale  $dU=TdS-PdV$ , déduire les expressions de  $T$  et  $P$  en fonction des dérivées partielles de  $U$  ( $(\frac{\partial U}{\partial V})_S$  et  $(\frac{\partial U}{\partial S})_V$ ).
- Quelle grandeur physique est utilisée pour quantifier le degré de désordre moléculaire dans un système ? a)  $\Delta H$  b)  $\Delta U$  c)  $\Delta S$
- Dans quel cas le gaz réel est plus compressible qu'un gaz parfait : a)  $Z > 1$  b)  $Z < 1$  c)  $Z = 1$   
 Donner la nature des interactions (attraction ou répulsion).

Exercice 1(7Pts)

On fait subir une mole d'un gaz parfait à un cycle de trois transformations réversibles représentées sur le diagramme ci-contre :

- Déduire du diagramme la nature des processus : AB, BC, CA. Ce cycle est-il ou non un cycle moteur ? Justifier.
- Déterminer  $V_A$ ,  $V_C$  et  $P_C$ .
- Compléter le tableau suivant en faisant les calculs nécessaires :



Processus	W (J)	Q(J)	$\Delta U$ (J)	$\Delta H$ (J)	$\Delta S$ (J/K)
AB					-11,52
BC				-21810	
CA	-6229,95		15577,5		

Données :  $T_A = T_B = 1000K$ ,  $T_C = 250K$ ,  $R = 8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  et  $R = 0,082 L \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ,  $\gamma = 1,4$ .

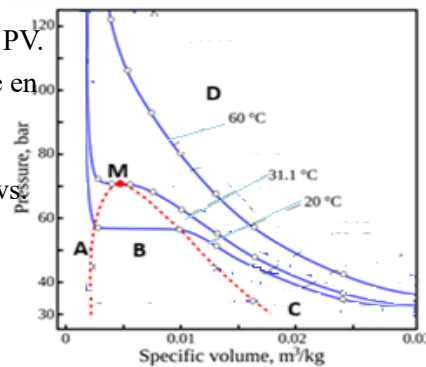
Exercice 2 (6Pts)

I. L'équation d'état de Van der Waals s'applique aux fluides réels, elle peut être écrite sous la forme suivante :  $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$

- À partir de l'équation d'état de Van der Waals, montrer en expliquant comment on peut retrouver l'équation d'état des gaz parfaits.
- Calculer  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$  et  $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T$ . A quel point correspond ces dérivées sur le diagramme PV.
- En utilisant l'équation de Van Der Waals donner l'expression du volume critique en fonction de b. Calculer  $V_c$ .
- Exprimer les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi_T$  dans le cas d'un gaz parfait.

II. On considère le diagramme P-v du CO<sub>2</sub> représentant les isothermes d'Andrews

- Identifier sur le diagramme : Le point M, La courbe de bulle, la courbe de rosée et les différentes phases aux zones A, B, C et D.
- Déterminer graphiquement les coordonnées du point critique.



Données :  $n = 1 mol$ ,  $b = 3,8 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$ .

Exercice 3 (4Pts)

I. On note  $v$  le volume massique en  $m^3 \cdot kg^{-1}$  d'un gaz parfait de masse molaire  $M$  d'équation :  $Pv = rT$ .

- Calculer la valeur de  $r$  pour le O<sub>2</sub>.
  - En déduire le volume massique du dioxygène à 300 K et 1 bar.
  - Donner l'expression du potentiel chimique en fonction de  $T$  et  $P$ . Quelle sera cette expression à  $T$  constante ?
- Calculer le changement du potentiel chimique pour une mole d'un gaz parfait lorsque la pression augmente d'une façon isotherme de 1bar à 10 bar à 300K.
  - On considère un mélange gazeux réel constitué de H<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> à la température  $T = 293K$ . Calculer la différence de potentiel chimique entre le gaz réel et le gaz parfait pour chaque gaz.

Données :  $M(O) = 16 g \cdot mol^{-1}$  ;  $\phi_{H_2} = 0,88$ ,  $\phi_{NH_3} = 0,72$ ,  $R = 8,314 J \cdot mol^{-1}$ .

Questions de cours (3 Pts)

4. A) La différentielle totale

U est en fonction de T et V, sa différentielle totale s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{à} \quad 1$$

B) Expressions de T et P en fonction des dérivées partielles de U  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$  et  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$

Nous avons :  $dU = TdS - PdV$  et  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS$

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{et} \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (\text{cette question ne sera pas notée})$$

3 La grandeur physique utilisée pour quantifier le degré de désordre moléculaire dans un système est  $\Delta S$ . 1

4 Le cas de gaz réel est plus compressible qu'un gaz parfait est :  $Z < 1$  0.5

La nature des interaction (attraction ou répulsion) :

- $Z < 1$  : les forces attractives dominent. Elles tendent à rapprocher les molécules, donc le volume est plus petit qu'attendu  $\Rightarrow$  plus facile à comprimer. 0.5

Exercice 1 (7Pts)

1. Dédurre du diagramme la nature des processus :

AB : dans les données  $T_A = T_B \Rightarrow$  la transformation est isotherme (0,25)

BC : sur le diagramme  $V_B = V_C \Rightarrow$  la transformation est isochore (0,25)

CA : sur le diagramme  $P_C = P_A \Rightarrow$  la transformation est isobare (0,25)

Ce cycle n'est pas un cycle moteur (0,25) car son parcours est inverse du sens horaire (sens des aiguilles d'une montre). (0,25)

2. Déterminer  $V_A$ ,  $V_C$  et  $P_C$

BC : sur le diagramme  $V_B = V_C \Rightarrow V_C = 41L$  (0,25)

CA : sur le diagramme  $P_C = P_A \Rightarrow P_C = 0,5 \text{ atm}$  (0,25)

Déterminer  $V_A$  :

$$\text{Nous avons } P_A V_A = RT_A \Rightarrow V_A = \frac{RT_A}{P_A} \quad 0.25 = \frac{0,082 \cdot 1000}{0,5} = 164l$$

$$V_A = 164l \quad (0,25)$$

3. Complété le tableau : calcule le travail (W), la chaleur échangée, la variation de l'énergie interne ( $\Delta U$ ), l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et de l'entropie ( $\Delta S$ ) pour les transformations AB, BC et CA :

A  $\rightarrow$  B : Compression isotherme

- Énergie interne ( $\Delta U_{BC}$ ) :  $\Delta U_{BC} = 0J$  0.25
- Enthalpie ( $\Delta H_{BC}$ ) :  $\Delta H_{BC} = 0J$  0.25
- Travail ( $W_{BC}$ ) : On intègre  $\delta W = -PdV = -\frac{RT_A}{V} dV \rightarrow$

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT_A}{V} dV = -nRT_A \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad 0.25$$

$$\Rightarrow W_{AB} = -8.314 \times 1000 \times \ln\left(\frac{41}{164}\right) = \mathbf{11520 \text{ J}} \quad 0.25$$

- **Chaleur ( $Q_{AB}$ )** :  $\Delta U = Q + W \quad 0.25 \Rightarrow Q = \Delta U - W = 0 - W_{AB}$   
 $\rightarrow Q_{AB} = RT_A \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \mathbf{-11520 \text{ J}} \quad 0.25$

**B → C : Détente Isochore**

- **Travail ( $W_{BC}$ )** :  $dV = 0 \rightarrow W_{BC} = 0 \text{ J} \quad 0.25$
- **Énergie interne ( $\Delta U_{BC}$ )** :  $dU = nC_v dT \rightarrow \Delta U_{BC} = Q_{BC} = nC_v(T_C - T_A) \quad 0.25$   
 $R = C_p - C_v = 8,31$  et  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4 \quad C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \Rightarrow \frac{8,31}{1,4 - 1} = 20,77 \quad 0.25$   
 $\Delta U_{BC} = 20,77 \times (250 - 1000) = \mathbf{-15577,5 \text{ J}} \quad 0.25$
- **Chaleur ( $Q_{BC}$ )** :  $Q = \Delta U - W = \Delta U - 0 \rightarrow Q_{BC} = \Delta U = \mathbf{-15577,5 \text{ J}} \quad 0.25$
- **Entropie ( $\Delta S_{BC}$ )** :  $dS = \frac{dQ}{T} \quad 0.25 \Rightarrow \Delta S_{BC} = \int_{T_B}^{T_C} nC_v \frac{dT}{T} = C_v \ln\left(\frac{T_C}{T_B}\right) \quad 0.25$   
 $\Delta S_{BC} = 20,77 \ln\left(\frac{250}{1000}\right) = \mathbf{-28,79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \quad 0.25$

**C → A : Evolution isobare**

- **Enthalpie ( $\Delta H_{CA}$ )** : À P=constante,  $\Delta H_{CA} = nC_p(T_A - T_C) \quad 0.25$   
 $\Delta H_{CA} = 29,08 \times (1000 - 250) = \mathbf{21810 \text{ J}} \quad 0.25$
- **Chaleur ( $Q_{CA}$ )** :  $Q_p = \Delta H = nC_p(T_A - T_C) \quad 0.25$
- $Q_{CA} = 29,08 \times (1000 - 250) = \mathbf{21810 \text{ J}} \quad 0.25$   
 $\Delta H = \mathbf{21810 \text{ J}} \quad 0.25$  (noter la valeur de  $\Delta H$ )
- **Entropie ( $\Delta S_{AB}$ )** :  $dS = \frac{dQ}{T} = \int_{T_C}^{T_A} C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow S_{CA} = nC_p \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) \quad 0.25$   
 $\Delta S_{BC} = 29,08 \ln\left(\frac{1000}{250}\right) = \mathbf{40,59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \quad 0.25$

Processus	W (J)	Q(J)	$\Delta U$ (J)	$\Delta H$ (J)	$\Delta S$ (J/K)
AB	11520	-11520	0	0	-11,52
BC	0	-15577,5	-15577,5	-21810	-28,79
CA	-6229,95	21810	15577,5	21810	40,59

**Exercice 2 (6Pts)**

5. Retrouver l'équation d'état des gaz parfaits à partir  $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

Pour un gaz parfait :

- Les forces d'attraction a sont très faibles donc  $a \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{n^2 a}{V^2} \rightarrow 0 \Rightarrow P + \frac{n^2 a}{V^2} = P$  0.25
- Le covolume b est très petit devant V  $\Rightarrow nb \rightarrow 0 \Rightarrow V - nb = V$  0.25

Alors l'équation devient  $PV=nRT$

6. Calcule  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$  et  $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T$ :

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad 0.25$$

-Première dérivée  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T \Rightarrow (\frac{\partial P}{\partial V})_T = -\frac{RT_c}{(V-nb)^2} + \frac{2an}{V^3}$  0.25

Deuxième dérivée  $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T : \Rightarrow (\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T = \frac{2RT_c}{(V-nb)^3} - \frac{6an}{V^4}$  0.25

Lorsque  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$  et  $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T = 0$  en un point, ces deux conditions correspondent au point critique, qui est le point d'inflexion horizontal de l'isotherme critique (isotherme d'Andrews) sur le diagramme PV. 0.25

7. L'expression du volume critique en fonction de b

Au point critique, on a:  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$  et  $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T = 0$  0.25

Donc :  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = -\frac{RT_c}{(V_c-nb)^2} + \frac{2an}{V_c^3} = 0$

Et :  $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T = \frac{2RT_c}{(V_c-nb)^3} - \frac{6an}{V_c^4} = 0$

$\Rightarrow \frac{RT_c}{(V_c-nb)^2} = \frac{2an}{V_c^3}$ .....1

$\frac{2RT_c}{(V_c-nb)^3} = \frac{6an}{V_c^4}$ .....2

$\frac{2}{1} \Leftrightarrow \frac{\frac{2RT_c}{(V_c-nb)^3}}{\frac{RT_c}{(V_c-nb)^2}} = \frac{\frac{6an}{V_c^4}}{\frac{2an}{V_c^3}} \quad 0.25 \Rightarrow V_c = 3nb \quad 0.25$

- Calcul de Vc

Nous avons : n= 1 mol et b=3,8×10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>

$V_c = 3nb = 3 \cdot 1 \cdot 3,8 \times 10^{-5} = 1,14 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

$V_c = 114 \text{ ml}$  0.25

4. Les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi_T$  dans le cas d'un gaz parfait

Soit l'équation d'état d'un gaz parfait :  $PV=nRT$ , (n=1)  $\Rightarrow V = \frac{RT}{P}$

- Coefficient de dilatation isobare

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad 0.25 \Rightarrow \alpha = \frac{R}{PV} = \frac{R}{RT} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{T} \quad 0.25$$

- Coefficient d'augmentation de pression isochore  $\beta$

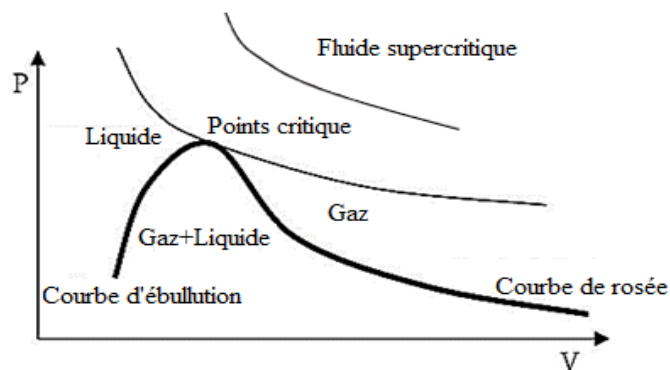
$$PV = nRT, (n=1) \Rightarrow P = \frac{RT}{V}$$

$$\text{Nous avons : } \beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad 0.25, \text{ la } \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \Rightarrow \beta = \frac{1}{P} \cdot \frac{R}{V} \Rightarrow \beta = \frac{1}{P} \cdot \frac{R}{V} = \frac{1}{T} \quad 0.25$$

- Coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$

$$\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad 0.25 \Rightarrow \chi = -\frac{1}{V} \left( -\frac{RT}{P^2} \right) = \frac{RT}{P^2 V} = \frac{1}{P} \quad 0.25$$

II. 1. Identification des points M (0.125), A (0.125), B (0.125), C (0.125), et D (0.25), les courbe de rosée (0.25) et d'ébullition (0.25) sur le digramme



5. Les coordonnées du point critique sur le graphe

$$P_C = 70 \text{ bar} \quad 0.25$$

$$V_C = 0,005 \text{ m}^3 \text{Kg}^{-1} \quad 0.25$$

$$T_C = 31,1 \text{ }^\circ\text{C} = 304,1 \text{ K} \quad 0.25$$

### Exercice 3 (4Pts)

1) Calcul de  $r$  pour  $O_2$

$$\text{Nous avons : } r = \frac{R}{M(O_2)} \quad 0.5, M(O_2) = 16 \times 2 = 32 \text{ g/mol} = 0,032 \text{ kg/mol} \quad 0.25$$

$$r = \frac{R}{M(O_2)} = \frac{8,31}{0,032} = 260 \text{ J. Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$r = 260 \text{ J. Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 0.25$$

2) Volume massique  $v$  du  $O_2$  à  $T=300\text{K}$  et  $P=1 \text{ bar}$

$$\text{Nous avons : } Pv = rT \Rightarrow v = \frac{rT}{P} \quad 0.25 \Rightarrow v = \frac{260 \times 300}{10^5} = 0,78 \text{ m}^3 \text{Kg}^{-1}$$

$$v = 0,78 \text{ m}^3\text{Kg}^{-1} \quad 0.25$$

3) L'expression du potentiel chimique en fonction de T et P

$$d\mu = V dP - SdT \quad 0.5$$

$$\text{à } T = \text{Cste} \Rightarrow SdT = 0 \Rightarrow d\mu = V dP \quad 0.5$$

a) Variation du potentiel chimique pour une mole d'un gaz parfait à  $T=300\text{K}$  de 1bar à 10 bar :

$$\text{Gaz parfait} \rightarrow V = RT \rightarrow d\mu = V dP \Rightarrow \Delta\mu = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad 0.25$$

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = 8,31 \times 300 \ln \frac{10}{1} = 5,74 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu = 5,74 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0.25$$

b) Calculer la différence de potentiel chimique entre le gaz réel et le gaz parfait :

$$\Delta\mu_i = \mu_i^{\text{GR}} - \mu_i^{\text{GP}} = RT \ln \phi_i \quad 0.5$$

a) Calcul pour  $\text{H}_2$

$$\Delta\mu_{\text{H}_2} = RT \ln \phi_{\text{H}_2}$$

$$\Delta\mu_{\text{H}_2} = 8,314 \times 293 \times \ln(0,88) = -311,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu_{\text{H}_2} = -311,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0.25$$

b) Calcul pour  $\text{NH}_3$

$$\Delta\mu_{\text{NH}_3} = RT \ln \phi_{\text{NH}_3}$$

$$\Delta\mu_{\text{NH}_3} = 8,314 \times 293 \times \ln(0,72) = -800,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu_{\text{NH}_3} = -800,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0.25$$