

### Examen de remplacement thermodynamique

#### Questions de cours (2pts) :

I/ Répondre à ces questions par oui ou par non en justifiant en quelques lignes votre réponse

1. Un gaz qui vérifie à la fois la première loi de Joule (son énergie interne ne dépend que de la température) et la seconde loi de Joule (son enthalpie ne dépend que de la température) est-il un gaz parfait ?
2. La fonction  $f(x,y)=x^2+2xy$  peut-être une différence totale exacte ?

II/ Compléter les phrases suivantes :

1. la loi de la place régit toute transformation ..... du gaz parfait
2. le cycle de Carnot est constitué de deux ..... et de deux .....
3. La variation élémentaire de l'énergie interne est une .....

#### Exercice 01(5pts) :

On considère les fonctions des deux gaz parfaits et réels suivantes, respectivement :

$$P(V, T) = \frac{RT}{V} \quad P(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

1. Calculer les dérivées partielles de P pour les deux gaz et en déduire leurs différentielles.
2. Vérifier que ces différentielles sont totales exactes.
3. Comparer les deux gaz.
4. Calculer le coefficient thermoélastique  $\beta$  ( $\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ ) pour les deux gaz et conclure.
5. Donner pour un gaz de Van Der Wals les coordonnées critique ( $V_C$ ,  $P_C$  et  $T_C$ ) en fonction de a et b.

#### Exercice 02(8pts) :

On considère une mole de gaz parfait à laquelle on fait décrire un cycle constitué par les transformations suivantes :

- A - B une transformation à pression constante
- B - C une transformation à volume constant
- C - A une compression adiabatique

**On donne :**  $V_C = 2V_A$  et  $T_B = 2 T_A$ . On désigne par  $C_V$  et  $C_P$  les capacités calorifiques molaires.

1. Faire un schéma du cycle étudié en coordonnées (P,V) (diagramme de Clapeyron)
2. Calculer le travail  $W$ , la chaleur  $Q$  échangée, la variation de l'énergie interne  $\Delta U$  et de l'enthalpie  $\Delta H$  ainsi que la variation de l'entropie  $\Delta S$  pour chacune des trois transformations.
3. Calculer le travail total  $W_{\text{Cycle}}$  et la chaleur totale  $Q_{\text{Cycle}}$ .
4. Exprimer le rapport  $T_C/T_B$  en fonction de  $T_A/T_B$  et  $V_A/V_C$
5. Donner l'expression du rendement du cycle  $\rho$ , en fonction de  $\gamma = 1.4$ ,  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $V_C$  et  $V_A$

#### Exercice 03(5pts):

I- Une mole de méthane ( $\text{CH}_4$ ) à  $T=300 \text{ K}$  est modélisée par l'équation du viriel tronquée au 2<sup>ème</sup> terme

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m}$$

Où P est la pression,  $V_m$  le volume molaire,  $R=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , et  $B(T)$  le deuxième coefficient du viriel. À  $300 \text{ K}$ ,  $B(300 \text{ K}) = -105 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .

1. Calculer le volume molaire  $V_m$  du méthane à  $P=10 \text{ bar}$  en utilisant cette équation.
  2. Comparer ce résultat avec le volume molaire obtenu par la loi des gaz parfaits ( $V_{mGP}$ ) dans les mêmes conditions.
  3. Déterminer le facteur de compressibilité Z correspondant.
- II- 1. Calculer le changement de potentiel chimique d'une mole d'un gaz parfait lorsque la pression augmente de façon isotherme de  $92 \text{ kPa}$  à  $252 \text{ kPa}$  à  $30^\circ\text{C}$ .

Le coefficient de fugacité d'un certain gaz à  $T = 300 \text{ K}$  et  $P = 2,1 \text{ MPa}$  est de 0,7. Calculer la différence de potentiel chimique entre le gaz réel et le gaz parfait dans les mêmes conditions. Déduire la fugacité f.

## Solution Examen de remplacement

### Réponse aux questions de cours : (2pts)

I/ 1. **Oui** : Un gaz vérifiant la première loi de Joule et la seconde loi de Joule satisfait les relations  $\left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_T = 0$  et  $\left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T = 0$ . Ces conditions conduisent respectivement à  $T \left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_V = P$  et  $T \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P = V$ . En intégrant, on obtient l'équation d'état  $PV=nRT$ , donc, un tel gaz est nécessairement parfait. **(0,25pts)**

2. **Oui** : Pour qu'une expression différentielle soit une différentielle exacte, il faut que ses dérivées partielles croisées sont égales  $\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$  or on a :  $\frac{\partial}{\partial y} \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x = 2$  et on a ;  $\frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]_y = 2$  ; Les deux dérivées croisées sont égales (théorème de Schwarz). Donc, la différentielle de la fonction  $f(x,y)$  est une différentielle totale exacte. **(0,5pts)**

II/

1. **La loi de la place** régit toute transformation **adiabatique et réversible** du gaz parfait. **(0,5pts)**
2. **Le cycle de Carnot** est constitué de 2 transformations isothermes et de deux transformations adiabatiques réversibles **(0,5pts)**.
3. La variation élémentaire de l'énergie interne est une **différentielle totale exacte**. **(0,25pts)**

### Solution de l'Exercice 1: (5pts)

1. Calculer les dérivées partielles de P et en déduire leurs différentielles.

❖ Pour le gaz parfait :

$$\bullet \quad P(V, T) = \frac{RT}{V}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{RT}{V}\right) = -\frac{RT}{V^2} \quad (0,25pts)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V}\right) = \frac{R}{V} \quad (0,25pts)$$

La différentielle de P (pour le gaz parfait) est :  $dP = \frac{R}{V} dT - \frac{RT}{V^2} dV$  **(0,25pts)**

❖ Pour le gaz de Van Der Wals

$$\bullet \quad P(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{RT}{V-b}\right) - \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{a}{V^2}\right) = -\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \quad (0,25pts)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V-b}\right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{V^2}\right) = \frac{R}{V-b} \quad (0,25pts)$$

La différentielle de P (pour le gaz de Van Der Wals) est :

$$\bullet \quad dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT = \left(-\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right) dV + \left(\frac{R}{V-b}\right) dT \quad (0,25pts)$$

2. Vérifier que ces différentielles sont totales exactes :

❖ Pour le gaz parfait :

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{R}{V}\right) = -\frac{R}{V^2} \quad (0,125pts)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{RT}{V^2}\right) = -\frac{R}{V^2} \quad (0,125pts)$$

Donc la différentielle de P est une DTE. (0,25pts)

❖ Pour le gaz de Van Der Waals

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial V \partial T}\right) = -\frac{R}{(V-b)^2} \quad (0,125pts)$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial T \partial V}\right) = -\frac{R}{(V-b)^2} \quad (0,125pts)$$

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial V \partial T}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T \partial V}\right) \text{ donc la différentielle de P est une DTE } (0,25pts)$$

3. Comparer les deux gaz : (1pts)

- ✓ Le gaz parfait est un cas limite du gaz de Van der Waals quand  $a=0$  et  $b=0$ .
- ✓ Gaz parfait : pas d'interaction entre molécules, volume négligeable.
- ✓ Gaz de Van der Waals : interaction attractive ( $a$ ), volume propre fini ( $b$ ).

Dans le diagramme  $P=f(V)$  à  $T$  fixé :

- ✓ Gaz parfait : hyperbole
- ✓ Van der Waals : courbe non-monotone pour  $T < T_c$  (isotherme de Van der Waals), avec un palier de liquéfaction (si correction de Maxwell).

4. Coefficients thermoélastiques  $\beta$  ( $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ) pour les deux gaz et conclusion :

❖ Pour le gaz parfait :

$$\bullet \quad PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \quad (0,125pts)$$

$$\text{Donc } \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P} \times \frac{nR}{V} = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{T} \quad (0,125pts)$$

❖ Pour le gaz de Van Der Waals

$$P(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad (0,125pts)$$

$$\text{Donc } \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P} \times \frac{R}{V-b} \quad (0,125pts)$$

**Conclusion :** Lorsque  $a \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow 0$ , on retrouve les coefficients du gaz parfait. (0,25pts)

4. Les coordonnées critique  $V_c$ ,  $P_c$  et  $T_c$  en fonction de  $a$  et  $b$  pour un gaz de V.D.W:

$$P_c = \frac{a}{27 b^2}; \quad (0,25pts) \quad V_c = 3b; \quad (0,25pts) \quad T_c = \frac{8a}{27 Rb} \quad (0,25pts)$$

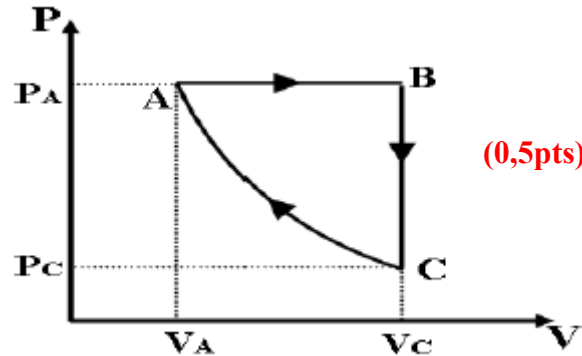
**Solution de l'Exercice 2 : (8pts)**

1. Schéma du cycle :

$A \rightarrow B$ : isobare  $\rightarrow P_A = P_B, V_B = 2V_A$

$B \rightarrow C$ : isochore  $\rightarrow V_C = V_B = 2V_A$

$C \rightarrow A$ : Compression :  $P_C < P_A$  et  $V_A < V_C$  ( $V_C = 2V_A$ )



2.  $W, Q, \Delta U, \Delta H$  et  $\Delta S$  pour chaque étape ?

$A \rightarrow B$ : isobare

- Travail :  $W_{AB} = -P_A(V_B - V_A) = -P_A(2V_A - V_A) = -P_A V_A = -RT_A$ . (0,25pts)
- Chaleur :  $Q_{AB} = Q_p = C_p(T_B - T_A) = C_p(2T_A - T_A) = C_p T_A$ . (0,25pts)
- $\Delta U_{AB} = C_v(T_B - T_A) = C_v T_A$  (0,25pts)
- $\Delta H_{AB} = C_p(T_B - T_A) = C_p T_A$ . (0,25pts)
- $\Delta S_{AB} = C_p \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + R \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right)$  et on a  $P_B = P_A$  donc  $\Delta S_{AB} = C_p \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = C_p \ln 2$  (0,25pts)

$B \rightarrow C$ : isochore

- $W_{BC} = 0$  car volume constant (0,25pts)
- $Q_{BC} = Q_v = C_v(T_C - T_B)$  (0,25pts)
- $\Delta U_{BC} = C_v(T_C - T_B) = Q_{BC}$  car  $W = 0$ . (0,25pts)
- $\Delta H_{BC} = C_p(T_C - T_B)$ . (0,25pts)
- $\Delta S_{BC} = C_v \ln\left(\frac{T_C}{T_B}\right) + R \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right)$  et on a  $V_C = V_B$  donc  $\Delta S_{BC} = C_v \ln\left(\frac{T_C}{T_B}\right)$  (0,25pts)

$C \rightarrow A$ : adiabatique

Adiabatique de C vers A  $\Rightarrow T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$ . (0,25pts)

Si on va de C à A, V diminue (compression), T doit augmenter si  $\gamma > 1$ .

$$V_C = 2V_A, V_A < V_C \Rightarrow \frac{T_C}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = 2^{1-\gamma} T_A \quad (0,25\text{pts})$$

(On a aussi  $T_C = 2^{1-\gamma} T_A \Rightarrow T_C = 2^{1-\gamma} \cdot \frac{T_B}{2} = 2^{-\gamma} T_B$ ) utile pour la question 5

- $Q_{CA} = 0$  (0,25pts)
- $W_{CA} = \Delta U_{CA} = C_V(T_A - T_C)$  (car  $Q=0$ ). (0,25pts)  $W_{CA} = C_V T_A [1 - 2^{1-\gamma}]$ . (0,25pts)
- $\Delta S_{CA} = 0$  (adiabatique réversible). (0,25pts)
- $\Delta H_{CA} = C_P(T_A - T_C)$  (0,25pts)  $\Delta H_{CA} = C_P T_A [1 - 2^{1-\gamma}]$ . (0,25pts)

### 3. Le travail total $W_{\text{Cycle}}$ et la chaleur totale $Q_{\text{Cycle}}$ :

$$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA}$$

$$W_{\text{cycle}} = -RT_A + 0 + C_V T_A (1 - 2^{1-\gamma}) \quad (0,25\text{pts})$$

$$\begin{aligned} \text{On a : } R &= C_P - C_V \Rightarrow W_{\text{cycle}} = -(C_P - C_V) T_A + C_V T_A (1 - 2^{1-\gamma}) \\ &= -C_P T_A + C_V T_A + C_V T_A - C_V T_A \cdot 2^{1-\gamma} \\ &= -C_P T_A + 2C_V T_A - C_V T_A \cdot 2^{1-\gamma} \\ &= -C_P T_A + C_V T_A [2 - 2^{1-\gamma}] \quad (0,25\text{pts}) \end{aligned}$$

Pour un cycle, on a aussi  $Q_{\text{cycle}} = -W_{\text{cycle}}$  car  $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ . (0,25pts)

Ou bien on peut vérifier  $Q_{\text{cycle}} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA}$ .

### 4. Exprimer le rapport $T_C/T_B$ en fonction de $T_A/T_B$ et $V_A/V_C$

C → A adiabatique :

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_C}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{\gamma-1} \quad (0,25\text{pts})$$

$$\text{Mais } \frac{T_C}{T_B} = \frac{T_C}{T_A} \cdot \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{\gamma-1} \cdot \frac{T_A}{T_B} \quad (0,25\text{pts})$$

$$\text{Donc : } \frac{T_C}{T_B} = \left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{\gamma-1} \cdot \frac{T_A}{T_B} \quad (0,25\text{pts})$$

### 5. L'expression du rendement du cycle $\rho$ , en fonction de $\gamma = 1.4$ , $T_A$ , $T_B$ , $V_C$ et $V_A$

$$\text{Le rendement du cycle : } \eta = \left| \frac{W_{\text{Cycle}}}{Q_{\text{reçu}}} \right| \quad (0,5\text{pts})$$

$W_{cycle}$  : Le travail total effectué par le gaz pendant un cycle

$Q_{reçu}$  : Chaleur reçue par le gaz au cours du cycle

**Q reçue = ?**

- $Q_{AB} = C_P T_A > 0$
- $Q_{BC} = Q_V = C_V (T_C - T_B)$

On a :  $T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_C}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = 2^{1-\gamma} T_A$   
 $\Rightarrow T_C = 2^{1-\gamma} \cdot \frac{T_B}{2} = 2^{-\gamma} T_B$  et on sait que  $T_B = 2 T_A$

donc  $T_C = 2^{-\gamma} \cdot 2 T_A = 2^{1-\gamma} T_A$

$Q_{BC} = Q_V = C_V (T_C - T_B) = C_V (2^{1-\gamma} T_A - 2 T_A) = C_V T_A (2^{1-\gamma} - 2) = C_V 2 T_A (2^{-\gamma} - 1)$

Remarque :  $2^{-\gamma} - 1 < 0$  (chaleur cédée)

Donc  $Q_{reçu} = Q_{AB} > 0$  **(0,25pts)**

1<sup>er</sup> principe :  $\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{AB} + Q_{BC} = 0 \Rightarrow W_{cycle} = - (Q_{AB} + Q_{BC})$  **(0,25pts)**

$\rho = \left| \frac{W_{cycle}}{Q_{reçu}} \right| = 1 + \frac{Q_{BC}}{Q_{AB}}$  **(0,25pts)**

$$= 1 + \frac{C_V (T_C - T_B)}{C_P (T_B - T_A)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1 - \frac{T_C}{T_B}}{1 - \frac{T_A}{T_B}} = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1 - \frac{T_A}{T_B} \left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{\gamma-1}}{1 - \frac{T_A}{T_B}}$$

AN :  $V_C = 2 V_A$  et  $T_B = 2 T_A$  et  $\gamma = 1.4 \Rightarrow \rho = 11\%$  **(0,25pts)**

**Solution de l'Exercice 03 : (5pts)**

I :

1. Calcul du volume molaire  $V_m$

L'équation du viriel tronquée au second terme est :

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

$$P = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B(T)}{V_m}\right) = \frac{RT}{V_m} + \frac{RT B(T)}{V_m^2}$$

En réarrangeant, on obtient une équation du second degré en  $V_m$  :

$$P V_m^2 - RT V_m - RT B(T) = 0$$
 **(0,25pts)**

On a :

- $P = 10 \text{ bar} = 10^6 \text{ Pa}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $B = -105 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -105 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

En remplaçant les valeurs numériques :

$$10^6 V_m^2 - (8,314 \times 300) V_m - (8,314 \times 300 \times (-105 \times 10^{-6})) = 0$$

Soit :

$$10^6 V_m^2 - 2494,2 V_m + 0,2619 = 0 \quad (0,25pts)$$

En résolvant l'équation du second degré ( $ax^2 + bx + c = 0$ ), on trouve :  $V_m = 1.0984 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $V_m = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , et on ne conserve que la solution physiquement acceptable  $V_m = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (l'autre solution  $1.0984 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  est trop petite pour un gaz à 300 K et 10 bar (ce serait liquide au très haute pression)),

Soit :  $V_m \approx 2,38 \text{ L/mol}$  (0,5pts)

## 2. Comparaison avec le gaz parfait

Pour un gaz parfait :

$$V_m^{GP} = \frac{RT}{P} \quad (0,25pts) \quad V_m^{GP} = \frac{8,314 \times 300}{10^6} = 2,494 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit :  $V_m^{GP} \approx 2,49 \text{ L/mol}$  (0,25pts)

### Comparaison

- Gaz parfait : **2.49 L/mol**
- Viriel (réel) : **2.38 L/mol**

Le méthane occupe un volume  $\approx 4,4 \%$  plus petit que prévu par la loi des gaz parfaits, Le méthane est donc **plus compressible que le gaz parfait** à cette pression.

Le coefficient du viriel étant négatif ( $B < 0$ ), cela indique que les **forces attractives dominent**. (0,25pts)

### 3) Facteur de compressibilité Z

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \quad (0,75pts)$$

$$Z = \frac{10^6 \times 2,38 \times 10^{-3}}{8,314 \times 300} \rightarrow Z \approx 0,96 \quad (0,25pts)$$

(ou bien :  $Z = 1 + B/V_m$ )

$Z < 1$  : interactions **attractives dominantes**, comportement plus compressible qu'un GP

## II.1. Pour un gaz parfait, la variation isotherme du potentiel chimique est donnée par :

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (0,5pts)$$

$$\Delta\mu = 8.314 \times 303.15 \times \ln \left( \frac{252}{92} \right)$$

$$\boxed{\Delta\mu \approx 2540 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (0,25pts)$$

### 3. Différence de potentiel chimique entre gaz réel et gaz parfait

Pour un gaz réel, on utilise le coefficient de fugacité  $\phi$ :

$$\mu_{\text{réel}} - \mu_{\text{gaz parfait}} = RT \ln \phi \quad (0,5pts)$$

$$\Delta\mu_{\text{réel} \rightarrow \text{parfait}} = 8.314 \times 300 \times \ln(0.7)$$

$$\boxed{\mu_{\text{réel}} - \mu_{\text{parfait}} \approx -890 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (0,25pts)$$

Fugacité :

$$f = \phi P = 0.7 \times 2.1 \text{ MPa} \quad (0,5pts)$$

$$f = 1.47 \text{ MPa} \quad (0,25pts)$$