Examen de remplacement de Thermodynamique

Exercice 1:

Soit une machine thermique utilisant comme fluide une mole d'air assimilé à un gaz parfait diatomique. Cette machine fonctionne selon le cycle des transformations suivantes:

- ✓ Deux transformations adiabatiques $1\rightarrow2$ et $3\rightarrow4$.
- ✓ Deux transformations isobares $2\rightarrow3$ et $4\rightarrow1$.

au cours desquelles le gaz se met progressivement en équilibre de température avec la source chaude à T_3 ou avec la source froide à T_1.

1) Trouver une relation entre T_1 et T_2, T_3 et T_4. Calculer T_2 et T_4.
2) Calculer P, V pour chaque état et représenter le cycle sur le diagramme de Clapeyron (P,V).
3) Calculer la quantité de chaleur ainsi que la variation d'entropie au cours de l'évolution $2\rightarrow3$.
4) Donner l'expression du travail échangé au cours du cycle en fonction des différentes températures puis calculer sa valeur. Déduire son rendement. Comparer ce rendement à celui qu'on obtiendrait si la machine fonctionnait selon le cycle de Carnot. Expliquer la différence.

On donne: $T_1 = 300$ K, $P_1 = 10^5$ Pa, $T_3 = 500$ K et $P_2 = 5\times10^5$ Pa, $R = 8{,}32$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

Exercice 2:

Les trois variables thermodynamiques pression P, volume V et température T d'un système binaire sont liées par une équation d'état que l'on peut écrire sous la forme:

$$F(P, V, T) = 0$$

1) Établir la relation: $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1.$

2) On définit les coefficients thermoélastiques:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,\ \beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,\ \chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

a) Nommer ces coefficients. Préciser leurs caractères intensifs ou extensifs.
b) Montrer que $\alpha = P\,\beta\,\chi_T$.
c) Déterminer α, β et χ_T pour:
   - Une mole de gaz parfait d'équation d'état PV= RT;
   - Un kilogramme de gaz parfait.

Exercice 3:

Le gaz du dioxyde de carbone CO_2 est l'un des principaux gaz à effet de serre et se comporte comme un gaz réel et on admet qu'il obéit à l'équation d'état:

$$PV = RT + BP \text{ avec } B = 0{,}1046 - \frac{5{,}065}{RT} - \frac{6{,}6\times10^5}{T^3}$$

Le volume en litres et la pression en atmosphère.

1) Établir l'expression de la fugacité en fonction de la pression pour une mole d'un gaz en variation isotherme.
2) Déterminer l'expression de la fugacité et du coefficient de fugacité pour le CO_2.
3) Calculer à 120°C et sous la pression de 1, 5, 50 et 1000 atm:
   - Le coefficient de fugacité de ce gaz;
   - La fugacité de ce gaz.

Bon courage

2022-2023

Corrigé de l'examen de remplacement de Thermodynamique (Tron Commun Ingénieur)

Exercice 1: (8 points)

$$\text{Etat 1} \xrightarrow[\text{adiabatique}]{} \text{Etat 2} \xrightarrow[\text{isobare}]{} \text{Etat 3} \xrightarrow[\text{adiabatique}]{} \text{Etat 4}$$

Etat 1	Etat 2	Etat 3	Etat 4
$P_1 = 10^5\ Pa$	$P_2 = 5\times10^5\ Pa$	$P_3 = P_2 = 10^5\times5\ Pa$	$P_4 = 10^5\ Pa$
$V_1 =$	$V_2 =$	$V_3 =$	$V_4 =$
$T_1 = 300K$	$T_2 =$	$T_3 = 500K$	$T_4 =$

Etat 4 → Etat 1 : isobare

1. Une relation entre T_1 et T_2, T_3 et T_4:

- La transformation $1 \to 2$ est adiabatique : $T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ (0,25)
- " " $3 \to 4$ " " : $T_4 = T_3 \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ (0,25)

Calcul de T_2 et T_4:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad \text{donc } \gamma = ?$$

L'air utilisé est assimilé à un gaz parfait diatomique $\Rightarrow \gamma = 1{,}4$ (0,25)

$$T_2 = 300 \left(\frac{10^5}{5\times10^5}\right)^{\frac{1-1{,}4}{1{,}4}} \Rightarrow \boxed{T_2 = 475{,}1K} \quad (0{,}25)$$

$$T_4 = T_3 \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 500 \left(\frac{5\times10^5}{10^5}\right)^{\frac{1-1{,}4}{1{,}4}} \Rightarrow \boxed{T_4 = 315{,}7K} \quad (0{,}25)$$

2. Calcul de V_1, V_2, V_3 et V_4: $P_3 = P_2$ (0,25) et $P_4 = P_1$ (0,25) (Transf. isobares).

Etat 1: $P_1V_1 = nRT_1 \Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$ (0,25) $= \frac{1\times8{,}32\times300}{10^5} = 0{,}02496\ m^3$

$$\boxed{V_1 \simeq 25\ell} \quad (0{,}25)$$

Etat 2: $P_2V_2 = nRT_2 \Rightarrow V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$ (0,25) $= \frac{1\times8{,}32\times475{,}1}{5\times10^5} = 0{,}00790\ m^3$

$$\boxed{V_2 \simeq 8\ell} \quad (0{,}25)$$

ou bien : $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma \Rightarrow \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1/\gamma} V_1 = V_2 \Rightarrow V_2 = 25\left(\frac{10^5}{5\times10^5}\right)^{1/1{,}4} \Rightarrow \boxed{V_2 \simeq 8\ell}$

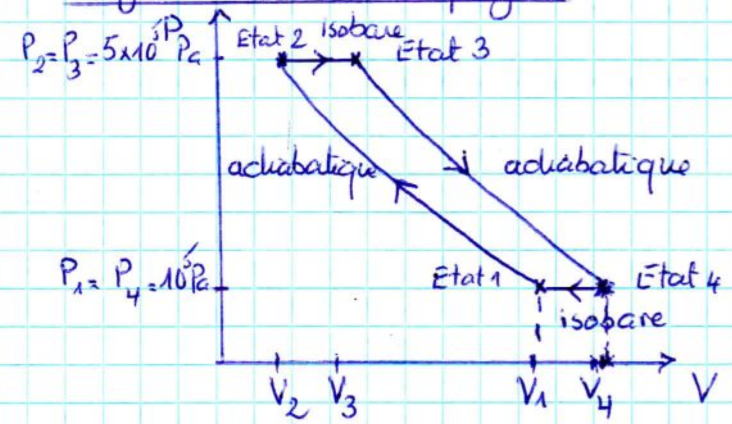
Etat 3: $P_3V_3 = nRT_3 \Rightarrow V_3 = \frac{nRT_3}{P_3}$ (0,25) $= \frac{1\times8{,}32\times500}{5\times10^5} = 0{,}06832\ m^3$

$$\boxed{V_3 = 8{,}32\ \ell} \quad (0{,}25)$$

Etat 4: $P_4V_4 = nRT_4 \Rightarrow V_4 = \frac{nRT_4}{P_4}$ (0,25) $= \frac{1\times8{,}32\times315{,}7}{10^5} = 0{,}02626\ m^3$

$$\boxed{V_4 = 26{,}26\ \ell} \quad (0{,}25)$$

Diagramme de Clapeyron :



3) Calcul de Q_{23} et ΔS_{23} :

Q_{12} et Q_{34} sont nulles car les transformations sont adiabatiques.

- $Q_{23} = n \cdot C_p (T_3 - T_2) = n \dfrac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_3 - T_2)$

$$Q_{23} = 1 \times \frac{1{,}4 \times 8{,}32}{1{,}4 - 1}(500 - 475{,}1) \Rightarrow \boxed{Q_{23} = 725{,}1\,J}$$

- $\Delta S_{23} = n \cdot C_p \ln \dfrac{T_3}{T_2} = n \dfrac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \dfrac{T_3}{T_2}$

$$= 1 \times \frac{1{,}4 \times 8{,}32}{1{,}4 - 1} \ln \frac{500}{475{,}1} \Rightarrow \boxed{\Delta S_{23} = 1{,}49\,J/K}$$

4) Calcul du travail échangé au cours du cycle :

$$\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle} = 0 \quad \text{(Transf. cyclique)}$$

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

$$= -(\cancel{Q_{12}}^{0} + Q_{23} + \cancel{Q_{34}}^{0} + Q_{41})$$

$$W_{cycle} = -(Q_{23} + Q_{41})$$

$$= -(n C_p (T_3 - T_2) + n C_p (T_1 - T_4))$$

$$W_{cycle} = -n C_p (T_3 - T_2 + T_1 - T_4)$$

$$\boxed{W_{cycle} = -n \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_3 - T_2 + T_1 - T_4)}$$

$$W_{cycle} = -\frac{1{,}4 \times 8{,}32}{0{,}4}(500 - 475{,}1 + 300 - 315{,}7)$$

$$\boxed{W_{cycle} = -268\,J}$$

- Calcul du rendement : $\rho = -\dfrac{W_{cycle}}{Q_{reçue}} = -\dfrac{W_{cycle}}{Q_{23}}$

$$\rho = \frac{268}{725{,}1} = 0{,}37 \Rightarrow \boxed{\rho = 0{,}37}$$

Si la machine fonctionnait selon le cycle de Carnot, le rendement serait :

$$\rho = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 1 - \frac{300}{500} \Rightarrow \boxed{\rho = 0{,}4}$$ 0,25 0,25

Le rendement de carnot est evidemment superieur, de relativement peu puisque les temperatures évoluent peu suivant les transformations isobares où il y a échange de chaleur. 0,25

Exercice 2 : (6,5 points)

Les variables P, V et T sont liées par l'equation : $F(P,V,T)=0$

1) Etablir la relation : $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1$:

$F(P,V,T)=0$

$$dF = F'_P\, dP + F'_V\, dV + F'_T\, dT = 0$$ 0,5

On en déduit :

$$dP = -\frac{1}{F'_P}\left(F'_V\, dV + F'_T\, dT\right) \quad \ldots (1)$$ 0,25

et

$$dV = -\frac{1}{F'_V}\left(F'_P\, dP + F'_T\, dT\right) \quad \ldots (2)$$ 0,25

et

$$dT = -\frac{1}{F'_T}\left(F'_P\, dP + F'_V\, dV\right) \quad \ldots (3)$$ 0,25

d'où :

$$(1) \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{F'_V}{F'_P}$$ 0,25

aussi $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{F'_P}{F'_T}$ 0,25

et $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{F'_T}{F'_V}$ 0,25

Par conséquent : $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(-\frac{F'_P}{F'_T}\right)\left(-\frac{F'_V}{F'_P}\right)\left(-\frac{F'_T}{F'_V}\right)$ 0,25

Donc : $\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1}$ 0,25

2. On définit les coefficients : $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ et $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

a- α est le coefficient de dilatation isobare (0,25)

β " " " d'augmentation de pression isochore (0,25)

χ_T " " " de compressibilité isotherme. (0,25)

α, β et χ_T sont de caractère intensif. (0,5)

b- Démonstration de $\alpha = P\beta\chi_T$:

A partir des relations (1), (2) et (3) de la 1[er] question, on déduit

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(-\frac{F'_T}{F'_V}\right) \quad (0{,}25)$$

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P}\left(-\frac{F'_T}{F'_P}\right) \quad (0{,}25)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{F'_P}{F'_V}\right) \quad (0{,}25)$$

Par conséquent :

$$\frac{1}{V}\left(-\frac{F'_T}{F'_V}\right) = \cancel{P}\left(\frac{1}{\cancel{P}}\,\frac{-F'_T}{\cancel{F'_P}}\right)\left(\frac{1}{V}\,\frac{\cancel{F'_P}}{F'_V}\right)$$

$$\boxed{-\frac{1}{V}\frac{F'_T}{F'_V} = -\frac{1}{V}\frac{F'_T}{F'_V}} \quad (0{,}25) \quad \text{donc} \quad \alpha = P\beta\chi_T \quad (0{,}25)$$

c. Détermination de α, β et χ_T pour :

• Une mole de gaz parfait d'équation d'état : $PV = RT$

$PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$ et $P = \frac{RT}{P}$ (0,25)

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{R}{P}\right) = \left(\frac{1}{\cancel{V}}\right)\left(\frac{R\cancel{V}}{\cancel{R}T}\right) = \frac{1}{T} \Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{T}} \quad (0{,}25)$$

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{1}{P}\right)\left(\frac{R}{V}\right) = \left(\frac{1}{P}\right)\left(\frac{RP}{RT}\right) = \frac{1}{T} \Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{T}} \quad (0{,}25)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{RT}{P^2}\right) = \frac{RT}{(PV)P} = \frac{RT}{RTP} = \frac{1}{P} \Rightarrow \boxed{\chi_T = \frac{1}{P}} \quad (0{,}25)$$

• ~~P~~ Un kilogramme de gaz parfait :

$\alpha = \frac{1}{T}$, $\beta = \frac{1}{T}$ et $\chi_T = \frac{1}{P}$ quelque soit la masse du gaz car le nombre de moles du gaz se simplifiera dans les calculs.

(0,5)

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \quad \text{et} \quad P = \frac{nRT}{V}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{nR}{P}\right) = \frac{1}{V}\left(\frac{nRV}{nRT}\right) = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P}\left(\frac{nR}{V}\right) = \frac{1}{P}\left(\frac{nRP}{nRT}\right) = \frac{1}{T}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{nRT}{P^2}\right) = \frac{nRT}{(PV)P} = \frac{nRT}{nRTP} = \frac{1}{P}$$

Exercice 3 : (5,5 points)

1. Etablir l'expression de la fugacité en fonction de la pression pour une mole d'un gaz quelconque en variation isotherme :

Pour une mole en variation isotherme :

$$dg = d\mu = VdP \quad (0{,}25) \Rightarrow \Delta\mu = \int VdP \Rightarrow \mu(P_1, T) - \mu(P_0, T) = \int_{P_0}^{P_1} VdP \quad (0{,}25)$$

$P_0 \to 0$ atm $\Rightarrow$ GP

$$\Delta g = \Delta\mu = \int_{P_0}^{P_1} \left\{\frac{RT}{P} + \left(V - \frac{RT}{P}\right)\right\} dP \quad (0{,}25) = \int_{P_0}^{P_1} \frac{RT}{P}\,dP + \int_{P_0}^{P_1} \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (0{,}25)$$

sachant que :

$$\Delta g = RT \ln \frac{f}{f_0} \quad (0{,}25) \quad \text{pour un GR :}$$

$$RT \ln \frac{f}{f_0} = RT \ln \frac{P}{P_0} + \int_{P_0}^{P_1} \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (0{,}25)$$

$$RT \ln \left(\frac{f_1/P_1}{f_0/P_0}\right) = \int_{P_0}^{P_1} \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (0{,}25)$$

$P_0 \to 0$ atm : GP $\Rightarrow f_0 = P_0 \Rightarrow \frac{f_0}{P_0} = 1$

en remplasant P_1 par P et f_1 par f :

$$RT \ln \frac{f}{P} = \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (0{,}25)$$

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP$$

$$\frac{f}{P} = e^{\frac{1}{RT}\int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP} \Rightarrow \boxed{f = P\, e^{\frac{1}{RT}\int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP}}$$

(0,25)

2) Determination de l'expression de f et de φ pour CO_2 :

On a : $PV = RT + BP$

$$PV - RT = BP$$

$$B = \frac{PV}{P} - \frac{RT}{P}$$

$$B = V - \frac{RT}{P}$$ 0,25

on a : $$f = P\, e^{\frac{1}{RT}\int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP}$$

$$= P\, e^{\frac{1}{RT}\int_0^P B\, dP}$$ 0,25

$$\boxed{f = P\, e^{\frac{BP}{RT}}}$$

$$\varphi = \frac{f}{P} \Rightarrow \boxed{\varphi = e^{\frac{BP}{RT}}}$$ 0,25

3) Calcul de f et de φ pour 1, 5, 50 et 1000 atm à 120°C :

$$\varphi = e^{\frac{BP}{RT}} \quad \text{avec} \quad B = 0,1046 - \frac{5,056}{RT} - \frac{6,6 \times 10^5}{T^3}$$

et $R = 0,082\ \ell.\text{atm}.K^{-1}.mol^{-1}$

$$B = 0,1056 - \frac{5,056}{0,082 \times 393} - \frac{6,6 \times 10^5}{(393)^3}$$

$$\boxed{B = -0,063\ \ell}$$ 0,5

P(atm)	1	5	50	1000	
φ	0,998	0,990	0,906	0,141	1
f	0,99	4,95	45,3	141	1