

Corrigé de l'examen de remplacement

Exercice 1 = $\frac{8,5}{8,5}$

1- Le cycle suit les sens des aiguilles d'une montre $\Rightarrow w_{\text{cycle}} < 0$ (cycle moteur).

2 - Etat ①

$P_1 = 120 \text{ kPa}$
 $T_1 = 300 \text{ K}$

$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{mRT_1}{MP_1} = \frac{0,271 \text{ m}^3}{0,125}$

Etat ②
 $T_2 = T_1 = 300 \text{ K}$

$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow P_2 = \frac{V_1}{V_2} P_1$

$P_2 = a P_1 = \frac{660 \text{ kPa}}{0,125}$

$V_2 = \frac{V_1}{a} = \frac{10,13 \text{ m}^3}{0,125}$

Etat ③
 $P_3 = P_2 = 660 \text{ kPa}$
 $T_3 = 900 \text{ K}$

$V_3 = \frac{mRT_3}{MP_3} = \frac{10,39 \text{ m}^3}{0,125}$

Etat ④
 $T_3 = T_4 = 900 \text{ K}$
 $P_4 = P_1 = 120 \text{ kPa}$

$V_4 = \frac{mRT_4}{MP_4} = \frac{2,15 \text{ m}^3}{0,125}$

3 - Calcul de $w, Q, \Delta U$ et ΔS :

$n = \frac{m}{M} = \frac{10^3}{29} = 34,48 \text{ mol}$

Etat ① \rightarrow Etat ② (isotherme) $T = \text{cte}$

$w_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \left(\frac{1}{a} \right)$

$w_{1 \rightarrow 2} = 146,4 \text{ kJ}$

$Q_{1 \rightarrow 2} = -w_{1 \rightarrow 2} = -146,4 \text{ kJ}$

$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0 \text{ kJ}$

$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1} = -488,66 \text{ J/K}$

Etat ② \rightarrow Etat ③ (isobare) ($P = \text{cte}$)

$w_{2 \rightarrow 3} = - \int_{V_2}^{V_3} P_{\text{ext}} dV = -P_2 (V_3 - V_2) = -172,8 \text{ kJ}$

$Q_{2 \rightarrow 3} = Q_p = \Delta H = n c_p \Delta T = \frac{m}{M} c_p (T_3 - T_2) = 601,71 \text{ kJ}$
 $c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = 29,095$

$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = n c_v \Delta T = \frac{m}{M} c_v (T_3 - T_2) = 429,69 \text{ kJ}$
 $c_v = \frac{R}{\gamma - 1} = 20,97$

Shakespeare was born on this date in 1564 and died on the same date in 1616

May	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
-----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{n c_p dT}{T} = n c_p \ln \frac{T_3}{T_2} = \frac{m}{M} \cdot \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_3}{T_2} = 1101,74 \text{ J/K}$$

Etat 03 \rightarrow Etat (4) Isotherme

$$W_{3 \rightarrow 4} = - \int_{V_3}^{V_4} p_{\text{ext}} dV = - nRT \ln \frac{V_4}{V_3} = -439,1 \text{ KJ}$$

$$Q_{3 \rightarrow 4} = -W_{3 \rightarrow 4} = 439,1 \text{ KJ}$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = 0 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_{3 \rightarrow 4} = nR \ln \frac{V_4}{V_3} = 489,12 \text{ J/K}$$

Etat (4) \rightarrow Etat (1) isobares

$$W_{4 \rightarrow 1} = -P(V_1 - V_4) = 172,8 \text{ KJ}$$

$$Q_{4 \rightarrow 1} = n c_p (T_1 - T_4) = \frac{m}{M} \cdot \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_1 - T_4) = -601,71 \text{ KJ}$$

$$\Delta U_{4 \rightarrow 1} = n c_v (T_1 - T_4) = \frac{m}{M} \cdot \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_1 - T_4) = -429,67 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_{4 \rightarrow 1} = n c_p \ln \frac{T_1}{T_4} = \frac{m}{M} \cdot \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_1}{T_4} = -1101,74 \text{ J/K}$$

Exercice n=2 = 6/5

1- P_c, V_c, T_c

Au point d'inflexion (Pointe) $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$

\rightarrow Le point C (critique) = marque la transition entre le mélange biphasé et le fluide supercritique.

In 1916 the Easter Rebellion began on Easter Monday in Dublin

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} \quad (air)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{(V_c - b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{(V_c - b)^3} = \frac{3a}{V_c^4}$$

$$\Rightarrow \frac{RT_c}{(V_c - b)^3} = \frac{3a}{V_c^4} \quad (air) \quad (2)$$

(1) $\Rightarrow RT_c = \frac{2a(V_c - b)^2}{V_c^3}$, On remplace RT_c ds (2)

(2) $\Rightarrow \frac{2a(V_c - b)^2}{V_c^3(V_c - b)^3} = \frac{3a}{V_c^4} \Rightarrow \boxed{V_c = 3b} \quad (air)$

* On remplace V_c ds d'équation (1) =

(1) $\Rightarrow \frac{RT_c}{(3b - b)^2} = \frac{2a}{(3b)^3} \Rightarrow \boxed{T_c = \frac{8a}{27Rb}} \quad (air)$

* $P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} = \frac{R}{3b - b} \cdot \frac{8a}{27Rb} - \frac{a}{(3b)^2} \Rightarrow \boxed{P_c = \frac{a}{27b^2}} \quad (air)$

2- $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \quad (air)$

$$dP = \left(-\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right) dV + \frac{R}{V - b} dT \quad (air)$$

* dP est une D.T.E si $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$

$$\underline{\theta_{ma}} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{R}{V-b} \right) = \frac{-R}{(V-b)^2} \quad \text{ans}$$

et:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \right) = \frac{-R}{(V-b)^2} \quad \text{ans}$$

Les dérivées croisées sont égales, donc dP est une D.T.E. \Rightarrow

est une Fonction d'Etat.

$$3 - \alpha_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{-1}{V} \times \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = \frac{-1}{V} \times \frac{(V-b)^2 V^3}{-RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

$$\alpha_T = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} \quad \text{ans}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \left(\frac{R}{V-b} \right); \quad P = \frac{RTV^2 - a(V-b)}{V^2(V-b)}$$

$$\text{Donc: } \beta = \frac{RV^2}{RTV^2 - a(V-b)} \quad \text{ans}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad P = \text{cte} \Rightarrow dP = 0$$

$$\Rightarrow \frac{2a(V-b)^2 - RTV^3}{V^3(V-b)^2} dV = \frac{-R}{V-b} dT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{-R}{V-b} \cdot \frac{V^3(V-b)^2}{2a(V-b)^2 - RTV^3}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} \Rightarrow \alpha = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} \quad \text{ans}$$

Exercice n°3 (5/5)

$$a) - \frac{P}{CO} = \frac{n}{CO} \frac{RT}{V} = 10^{-2} \cdot \frac{0,082 \times 300}{1} = 0,246 \text{ atm.} \quad \text{ans}$$

$$\frac{P}{CO_2} = \frac{n}{CO_2} \frac{RT}{V} = 3 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{0,082 \times 300}{1} = 0,738 \text{ atm.} \quad \text{ans}$$

1 - Le potentiel chimique de chaque gaz

$$\mu_i = \mu^\circ + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \text{ (or)}$$

$$\mu_{CO} = -169 \cdot 10^3 + (8,31 \times 300) \ln \left(\frac{0,246}{1} \right) = -1,7249 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

$$\mu_{CO_2} = -458 \cdot 10^3 + (8,31 \times 300) \ln \left(\frac{0,738}{1} \right) = -4,587 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

2 - $\Delta T = 100 \text{ K}$, $S = \text{state}$ entre 298 et 398

$$\text{ema} = dG = v dp - s dt + \mu_i dn_i \text{ (1)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S_m \text{ (or)} \quad S_m = \text{state} \Rightarrow S_m = S_m^\circ = \text{state}$$

$$\Rightarrow -S_m^\circ = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} \Rightarrow d\mu_i = -S_m^\circ dT$$

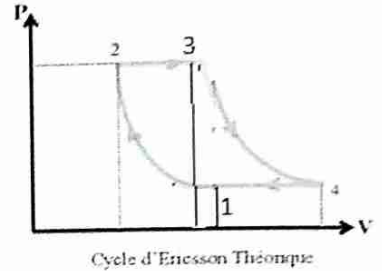
$$\Rightarrow \Delta \mu_i = \int_{T_0}^T d\mu_i = \int_{T_0}^T -S_m^\circ dT \text{ (or)}$$

$$= -S_m^\circ \int dT = -S_m^\circ (T - T_0) \text{ (or)}$$

$$\Delta \mu_i = -70(398 - 298) = -7000 \text{ J/mol} \text{ (or)}$$

Exercice 01 :

Le cycle représenté sur la figure ci-contre est constitué de deux isothermes et de deux isobares. Il est décrit par une masse $m=1\text{kg}$ d'air supposé gaz parfait. La pression au début de la compression est $P_1=120\text{ kPa}$ et le taux de compression est $a = V_1/V_2 = 5,5$. Les températures des deux isothermes sont $T_1=27^\circ\text{C}$ et $T_3= 627^\circ\text{C}$. On suppose que toutes les transformations du cycle sont réversibles :



- 1- Sans effectuer de calcul, donner le signe du travail de ce cycle W_{cycle} . Justifier votre réponse. Ce cycle est-il moteur ou récepteur ?
 - 2- Calculer les pressions, températures et volumes de l'air aux points 1,2,3 et 4 du cycle.
 - 3- Calculer W , Q , ΔU et ΔS au cours de chaque transformation du cycle.
- Données : $M_{\text{air}}=29\text{g/mole}$, $\gamma=1,4$; $R=8,31\text{ J.mol}^{-1}$

Exercice 2 :

Soit une mole de gaz réel satisfaisant à l'équation de Van Der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

- 1- Donner les expressions de P_c , V_c , T_c qui représentent les coordonnées du point d'inflexion à tangente horizontale sur l'isotherme $T = T_c$. Quelle est la signification de ce point C ? Expliquez.
- 2- Donner la différentielle de la pression dP . Vérifier que dP est une différentielle totale exacte.
- 3- Déterminer les expressions des coefficients thermoélastiques α , β et χ_T ;

Données :

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

Exercice 03 :

1- Un ballon fermé de 1L contient, à la température de 300K, 10^{-2} mole de monoxyde de carbone CO et $3 \cdot 10^{-2}$ mole de dioxyde de carbone CO_2 .

- a- Calculer la pression de chaque gaz.
- b- Calculer le potentiel chimique de chaque gaz.

Données : à 300K sous P_0 : $\mu_0(\text{CO}) = -169\text{ kJ.mol}^{-1}$, $\mu_0(\text{CO}_2) = -458\text{ kJ.mol}^{-1}$

2- On étudie l'effet de la température sur le potentiel chimique de l'eau liquide lors d'une variation de température de 100K. Calculer la variation du potentiel chimique en supposant constante l'entropie molaire absolue de l'eau liquide entre 298K et 398K ($S^0_{(\text{H}_2\text{O})_{\text{liquide}}} = 70\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).