

### Série de TD N° 3

#### Exercice 1

On considère une mole de gaz décrivant de façon réversible le cycle suivant, entre les trois états successifs  $(P_1, V_1, T_1)$ ,  $(P_2, V_2, T_2)$  et  $(P_3, V_3, T_3)$  :

- $1 \rightarrow 2$  : compression isotherme ;
- $2 \rightarrow 3$  : échauffement isochore ;
- $3 \rightarrow 1$  : détente adiabatique.

I- On considère que le fluide est un gaz parfait.

1. Déterminer  $P$ ,  $V$  et  $T$  dans chacun des états.
2. Calculer, pour chacune des transformations, les travaux et chaleurs échangés, les variations d'énergie interne et les variations d'enthalpie.
3. Calculer le rendement thermique du cycle défini par :  $\rho = \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{reçue}}}$ .
4. Représenter le cycle dans le diagramme  $(P, V)$  et préciser sa nature.
5. Calculer, pour chaque transformation, la variation d'entropie  $\Delta S$ .

II- On suppose maintenant que le gaz obéit à l'équation d'état de Van der Waals

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

et que son énergie interne molaire est :  $U = C_v T - \frac{a}{V}$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes positives et  $C_v$  est supposée constante.

1. Déterminer la pression, le volume et la température dans chacun des états.
2. Calculer, pour chacune des trois transformations, le travail  $W$ , la chaleur  $Q$ , la variation d'énergie interne  $\Delta U$  et la variation d'enthalpie  $\Delta H$ .
3. En déduire le travail total  $W_{\text{cycle}}$  et la chaleur totale  $Q_{\text{cycle}}$ . Vérifier que  $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ .
4. Calculer le rendement du cycle.
5. Calculer la variation d'entropie  $\Delta S$  pour chaque transformation.

III- Refaire le calcul pour une pression  $P_1=20\text{bar}$ ,  $V_{1(\text{gp})}=1,247\text{L}$ ,  $V_{1(\text{gR})}=1,229\text{L}$ . Conclure.

**Données:**  $P_1 = 1 \text{ bar}$ ,  $V_1 = 24,92\text{l}$ ,  $T_1 = 300 \text{ K}$ ,  $\frac{V_1}{V_2} = 2$ ,  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$ ,  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $a = 0,136\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 3,65 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ,

#### Exercice 2

Calculer la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode solide à la température  $T_1 = 25^\circ\text{C}$ , se vaporise à la température  $T_2 = 200^\circ\text{C}$  sous une pression de 1atm.

**Données :**

$C_p(\text{I}_2)_s = 54,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $C_p(\text{I}_2)_l = 81,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $C_p(\text{I}_2)_g = 93,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  
 $\Delta H_{\text{fus}} = 15,633 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\Delta H_{\text{vap}} = 25,498 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; Température de fusion de  $\text{I}_2$  (solide) est  $T_{\text{fus}} = 113,6^\circ\text{C}$  ; température de vaporisation de  $\text{I}_2$  (liquide) est  $T_{\text{vap}} = 184^\circ\text{C}$ .

#### Exercice 3

On considère l'énergie interne d'un système donnée par  $U(T ; V) = a \cdot T \cdot V^b$  où  $T$  et  $V$  sont la température et le volume du système,  $a$  et  $b$  sont des constantes positives non nulles.

1. Est-ce l'énergie interne d'un gaz parfait ? Justifiez.
2. Déterminer l'expression de la capacité calorifique à volume constant du système.
3. Donner l'expression de  $dU$  pour ce système.

4. La chaleur élémentaire :  $\delta Q = C_v dT + l dV$ . Montrer que :

$$dU = C_v dT + (l - P) dV \text{ et } l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$dH = C_p dT + (h + V) dP \text{ et } h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Avec  $l$  et  $h$  sont des coefficients calorimétriques.

$l$  : coefficient de dilation isochore et  $h$  : coefficient de compression isobare.

#### Exercice 4

Un système homogène est formé de plusieurs constituants dont le nombre de moles du constituant  $A_i$  peut varier. Soit  $P$  et  $T$  la pression et la température du système.

1. Exprimer le potentiel chimique  $\mu_i$  du constituant  $A_i$  en fonction de la dérivée partielle de la fonction d'état  $G$  par rapport au nombre  $n_i$  de moles de  $A_i$ .
2. Démontrer la réaction de Gibbs-Duhem générale :  $\sum_i n_i d\mu_i = V dP - S dT$  où  $S$  est l'entropie et  $V$  le volume du mélange.

#### Exercice 5

1. On étudie l'effet de la température sur le potentiel chimique de l'eau liquide lors d'une variation de température de  $100 \text{ K}$  :
  - a. En supposant constante l'entropie molaire absolue de l'eau liquide entre  $298 \text{ K}$  et  $398 \text{ K}$ .
  - b. En tenant compte de la dépendance de l'entropie molaire de la température.
2. Calculer la variation du potentiel chimique de l'eau lorsqu'on augmente la pression de  $100 \text{ bar}$ .

**Données :**  $S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}, T = 298 \text{ K}) = 70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}, T = 298 \text{ K}) = 75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### Exercice 6

1. Calculer le changement de potentiel chimique d'une mole d'un gaz parfait lorsque la pression augmente d'une façon isotherme de  $92 \text{ KPa}$  à  $252 \text{ KPa}$  à  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .
2. 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 d'un gaz parfait dans le même état.

#### Exercice 7

1. Calculer la fugacité du gaz carbonique à la température de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  sous la pression de  $50 \text{ atm}$ , sachant que ce gaz obéit à l'équation de Berthelot :

$$PV = nRT \left( 1 + \frac{9}{128} \frac{T_c}{T} \frac{P}{P_c} \left( 1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right)$$

2. Donner le coefficient de fugacité de ce gaz à la pression de  $50 \text{ atm}$ .

**Données :** Pour une mole de gaz à température fixée :  $\Delta G_{P_0}^0 = RT \int_{f_0}^f d(\ln f) = \int_{P_0}^P V dP$  avec  $f \rightarrow P$  lorsque  $P \rightarrow 0$ .

Pour le  $\text{CO}_2$  :  $T_c = 31 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P_c = 73,0 \text{ atm}$