

---

# Travaux dirigés de Thermodynamique 9 : Changements d'états

École Centrale Pékin

2019-2020 - Année 3

---

## Données et approximations usuelles pour les exercices

— *Eau liquide* :

Capacité thermique massique  $c = 4,20 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;

le volume massique de l'eau liquide est négligeable devant celui de la vapeur ;

— *Eau vapeur* :

assimilable à un gaz parfait d'exposant  $\gamma = 1,3$  ;

Capacité thermique massique à pression constante  $c' = 2,00 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;

— *Eau solide* :

Masse volumique (approximativement indépendante de la pression)  $\rho_{sol} = 0.92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

— *Chaleurs latentes* :

Enthalpie massique de vaporisation  $l_v(100^\circ\text{C}; 1\text{bar}) = 2,26 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  ;

Enthalpie massique de fusion  $l_f(\sim 0^\circ\text{C}; 1\text{bar}) = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  ;

## Exercice 1 : État Métastable

Une enceinte adiabatique de volume variable est placée à pression ambiante  $P_0 = 1,0 \text{ bar}$ . L'enceinte est remplie uniquement de vapeur d'eau à la température  $97^\circ\text{C}$ .

Avec une légère surpression, un expérimentateur génère la rupture de la métastabilité : L'eau rejoint très rapidement son état d'équilibre stable.

1. Qualitativement, pourquoi l'état initial est-il un état métastable ?
2. Quelle est la fraction massique  $x$  de vapeur d'eau qui passe sous forme liquide ?

## Exercice 2 : Détente adiabatique de vapeur

On considère un récipient adiabatique contenant une masse donnée de vapeur d'eau saturante, considéré comme un gaz parfait, à la température  $T$  et à la pression  $P$ . Ces valeurs sont suffisamment éloignées du point critique pour pouvoir faire l'approximation suivante :

La chaleur latente de vaporisation de l'eau se met sous la forme  $L(T) = A - BT$ , avec  $A = 3,08 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$ ,  $B = 2,14 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

1. On augmente légèrement le volume du récipient pour faire subir à cette vapeur une petite détente adiabatique quasi-statique. Calculer la pente  $\frac{\partial P}{\partial T}$  de la courbe suivi par le système dans le diagramme  $(P, T)$ .
2. Montrer que, si  $T$  est inférieure à une certaine valeur  $T_b$  à déterminer, une partie de la vapeur va se liquéfier (=formation de brouillard). Donner la valeur numérique de  $T_b$ . On donne  $M(\text{eau}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ .
3. Citer un exemple de la vie courante où l'on observe la formation de brouillard lors d'une détente adiabatique.
4. On part d'un échantillon d'eau sous forme de vapeur saturante à la température  $T_1 = 500\text{K}$ . Dans un système calorifugé (de volume variable), on lui fait subir une détente adiabatique quasi-statique qui l'amène jusqu'à la température  $T_2 = 400\text{K}$ . Déterminer la fraction d'eau liquéfiée durant cette opération.

*Aide pour la question 4 : Dessiner la transformation sur un diagramme  $(P, v)$  et utiliser le fait que  $S$  est une fonction d'état pour calculer sa variation en passant par un chemin fictif.*

*On fera l'approximation que le volume molaire du liquide saturant est indépendant de la température.*

## Exercice 3 (difficile) : Équilibre Liquide-Vapeur pour un fluide de Van der Waals

On donne l'équation de Van der Waals pour un gramme de fluide :

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

On a représenté Fig. 1 une isotherme du fluide de Van der Waals dans le diagramme  $(P, v_m)$ . Cette courbe est obtenue numériquement.

1. Expliquer qualitativement pourquoi la partie de la courbe  $AC$  est instable.
2. Déterminer théoriquement une équation paramétrique sur la température  $T_{crit}$  à partir de laquelle les isothermes du gaz de Van der Waals présentent une partie instable. Tracer qualitativement une isotherme pour  $T > T_{crit}$ .
3. *Question bonus* : Déterminer théoriquement  $T_{crit}$ .
4. Comparer cette courbe aux isothermes d'Andrews vus dans le cours. En réalité comment évolue la pression du système lors d'un changement d'état ? Comment doit être modifié l'isotherme du gaz de Van der Waals ?

On coupe donc l'isotherme de Van der Waals par une droite horizontale  $P = P_B$  entre  $P_A$  et  $P_C$ . On note  $B'$ ,  $B$  et  $B''$  les intersection de cette droite horizontale avec l'isotherme de Van

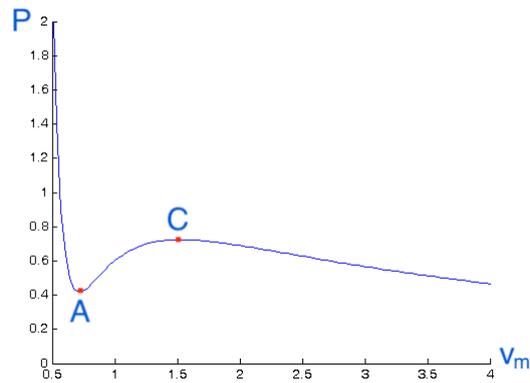


FIGURE 1 – Une isotherme du gaz de Van der Waals

der Waals.  $B'$  représente le point d'intersection du côté liquide et  $B''$  le point d'intersection du côté du gaz et  $B$  est le point d'intersection entre  $B'$  et  $B''$ .

5. On suppose que la stabilité de l'équilibre est assurée si la fonction  $G = H - TS$  est identique aux points  $B'$  et  $B''$ .

Montrer que cette condition peut se réécrire :

$$\int_{B'}^{B''} v_m dP = 0$$

6. Donner alors une condition graphique pour trouver la pression  $P_B$  et ainsi "corriger" l'isotherme de Van der Waals. Cette condition est appelée relation de Maxwell.