

Thermo TD 9 : Changements d'états

Exercice 1

1) Normalement, à $P_0 = 1 \text{ bar}$ et $T = 37^\circ\text{C}$, l'eau est sous forme liquide.

Ici on a un gaz sous 1 bar et 37°C , on n'est pas dans l'état stable de l'eau. Dans le texte on nous dit qu'on a cet état et qu'on applique une surpression, ça veut dire que l'état était observable (avant la surpression).
C'est donc un état métastable.

2) L'enceinte est adiabatique donc toute la chaleur générée par une partie du système va être absorbée par une autre partie...

■ Le système à l'état stable doit être composé d'une partie de gaz et d'une partie de liquide à 100°C .

⇒ il faut donc réchauffer le gaz jusqu'à 100°C

Pour cela une partie du système va se liquéfier $l_{\text{liq}} < 0$ donc chauffe l'autre partie du système

■ Énergie nécessaire pour faire passer une masse m de gaz de 37°C à 100°C : $\Delta Q_1 = c'm \Delta T = c'm(100 - 37) > 0$

■ Énergie nécessaire pour liquéfier une masse m' de gaz à environ 100°C : $\Delta Q_2 \approx m' l_{\text{liq}}(100^\circ\text{C}) = -m' l_{\text{vap}}(100^\circ\text{C})$
 $\Delta Q_2 < 0$

■ $M = m + m'$ le système a une masse M totale constante.

$x = \frac{m'}{M}$ fraction massique de gaz qui passe sous forme liquide

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$$

$$c'm \Delta T - m l_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}) = 0$$

$$c'(1-x)\Delta T - x l_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}) = 0$$

$$x = \frac{c'\Delta T}{c'\Delta T + l_{\text{vap}}(100^\circ\text{C})} \approx 2,6 \cdot 10^{-3} \rightarrow \text{Très peu de vapeur se condense pour réchauffer le gaz.}$$

NB: Si on trouve $x > 1$, ça veut dire que tout le gaz se liquéfie puis que le liquide se refroidit encore.

Exercice 2

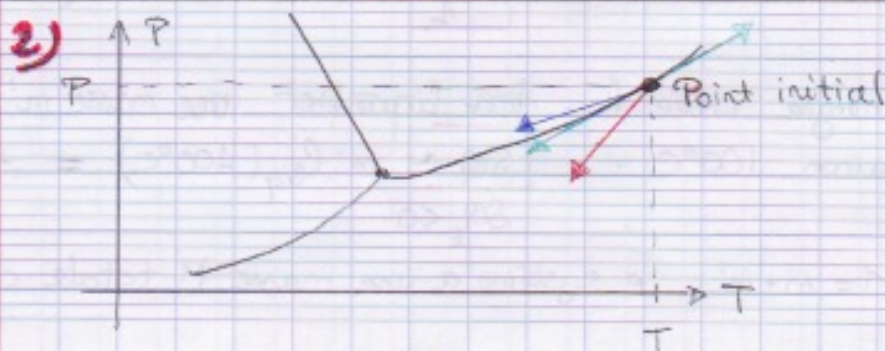
1) Détente Adiabatique + Quasi-Statique d'un gaz parfait $\Rightarrow PV^\gamma = \text{cte} \Leftrightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}$

$$\Leftrightarrow (1-\gamma) \ln(P) + \gamma \ln(T) = \text{cte}$$

$$(1-\gamma) \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dT}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \left. \frac{dP}{dT} \right|_s = \frac{P}{T} \frac{\gamma}{\gamma-1}$$

la détente est isentropique car adiabatique + quasi-statique



Il faut comparer la pente de l'évolution : $\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_S$ avec la pente $\frac{dP_{\text{sat}}}{dT}$ de l'équilibre Liquide - Gaz

Or $\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{l}{T(v_g - v_l)}$ Ici $l \approx A - BT$
 et $v_g \gg v_l$
 $v_g = \frac{V}{m} = \left(\frac{PM}{RT} \right)^{-1} = \frac{RT}{PM}$

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{A - BT}{T \cdot \frac{RT}{PM_{\text{sat}}}}$$

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{A - BT}{RT^2} P_{\text{sat}} \cdot M$$

On a formation de brouillard si $\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_S < \frac{dP_{\text{sat}}}{dT}$

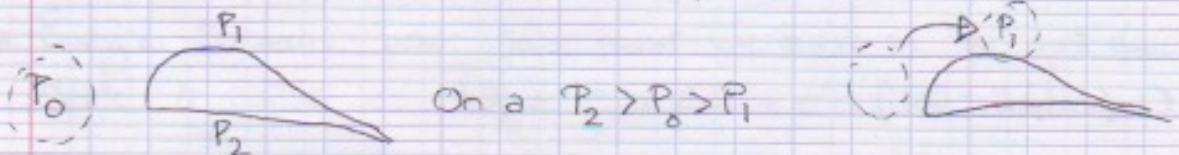
$$\frac{P}{T} \frac{\gamma}{\gamma - 1} < \frac{A - BT}{RT^2} P M$$

$$T < \frac{AM}{\frac{\gamma}{\gamma - 1} R + BM} = T_B$$

AN : $T_B = 744 \text{ K}$

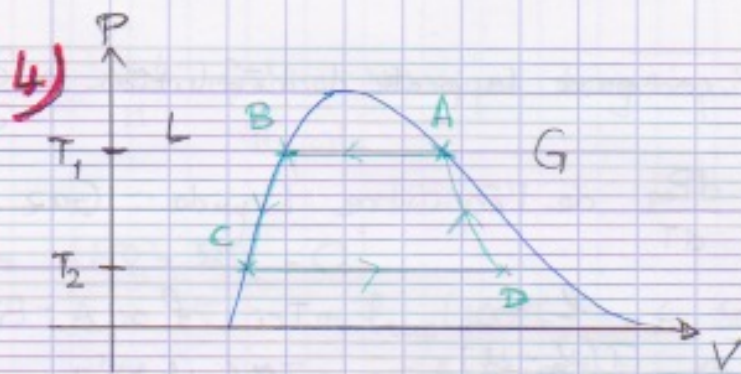
- 3) • Lorsqu'on débouche une bouteille de champagne, le gaz était à l'équilibre dans la bouteille.
 À l'ouverture, détente adiabatique (car très rapide)
 ⇒ formation d'eau qui est entraîné avec la vapeur → Brouillard

- Au dessus des ailes d'avion



Le système (c) passe de P_0 à P_1 rapidement... on peut avoir une détente suffisante pour observer un brouillard.

- Les nuages / Le brouillard au niveau du sol, mais attention, c'est très complexe ! Il y a beaucoup d'autres phénomènes qui rentrent en compte.



$$\Delta S_{\text{tot}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{A \rightarrow D} = \Delta S_{A \rightarrow B} + \Delta S_{B \rightarrow C} + \Delta S_{C \rightarrow D}$$

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = -\frac{L(T_1)}{T_1} \quad \Delta S_{C \rightarrow D} = \frac{xL(T_2)}{T_2}$$

Pour la transformation $B \rightarrow C$, on va supposer que $V_C(400^\circ\text{C}) \approx V_C(500^\circ\text{C})$ donc la transformation est isochore: $dU = TdS = C_V dT = c dT$

$$\Delta S_{B \rightarrow C} = c \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = c \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{xL(T_2)}{T_2} = \frac{L(T_1)}{T_1} + c \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad x = \frac{\frac{A}{T_1} - B + c \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{\frac{A}{T_2} - B}$$

$$x = 0,89$$

11% de l'eau s'est liquéfiée lors de la détente $A \rightarrow D$

Exercice 3

1) Dans la partie AC, on a $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$

Cela signifie que si on augmente le volume de dV , la pression augmente aussi \Rightarrow le volume augmente encore.

De même dans l'autre sens $dV < 0 \Rightarrow dP < 0 \Rightarrow dV < 0 \dots$

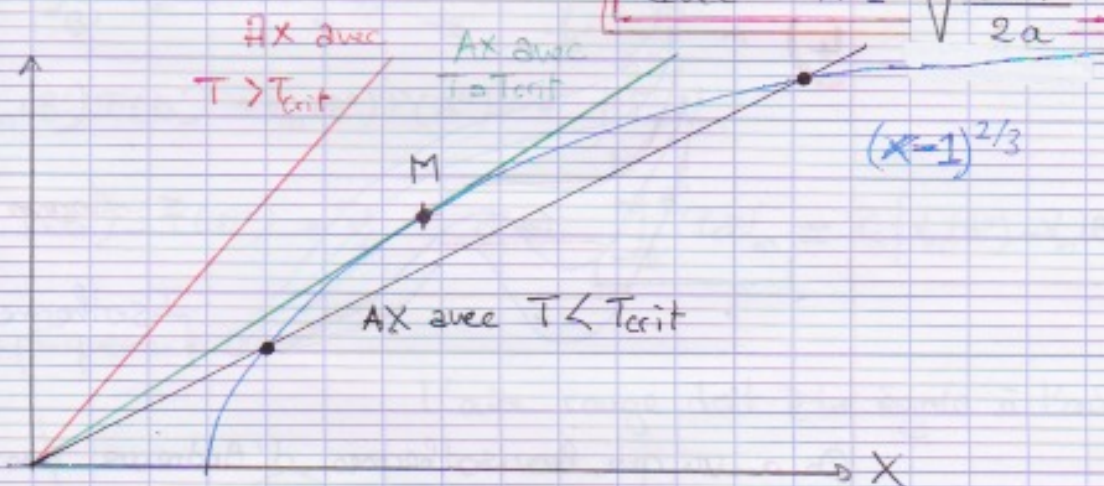
On est donc sur une zone instable.

2) Les isothermes ont une partie instable si $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$

On résout $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \Leftrightarrow \frac{RT}{(V_m - b)^2} = \frac{2a}{V_m^3}$

$\Rightarrow \left(\frac{V_m}{b} - 1\right)^2 = \frac{RTV_m^3}{2ab^2}$ On pose $X = \frac{V_m}{b}$

$\Rightarrow (X-1)^2 = \frac{bRT}{2a} X^3 \Rightarrow (X-1)^{2/3} = AX$
 avec $A = \sqrt[3]{\frac{bRT}{2a}}$



Pour $T < T_{critique}$, $(x-1)^{2/3} = AX$ a deux solutions et entre les 2 $AX < (x-1)^{2/3} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$

3) On voit que pour $T = T_{crit}$ la tangente à $y = (x-1)^{2/3}$ qui a son origine en $y=0$ a la même pente que A_{crit}

Tangente à $y = (x-1)^{2/3}$: $y = f'(M)(x-M) + f(M)$
au point M

On cherche M tel que l'ordonnée à l'origine soit nul :

$$f'(M)(-M) + f(M) = 0$$

$$\frac{2}{3} \frac{1}{(x_M-1)^{1/3}} (-x_M) + (x_M-1)^{2/3} = 0 \Rightarrow (x_M-1) = \frac{2}{3} x_M$$

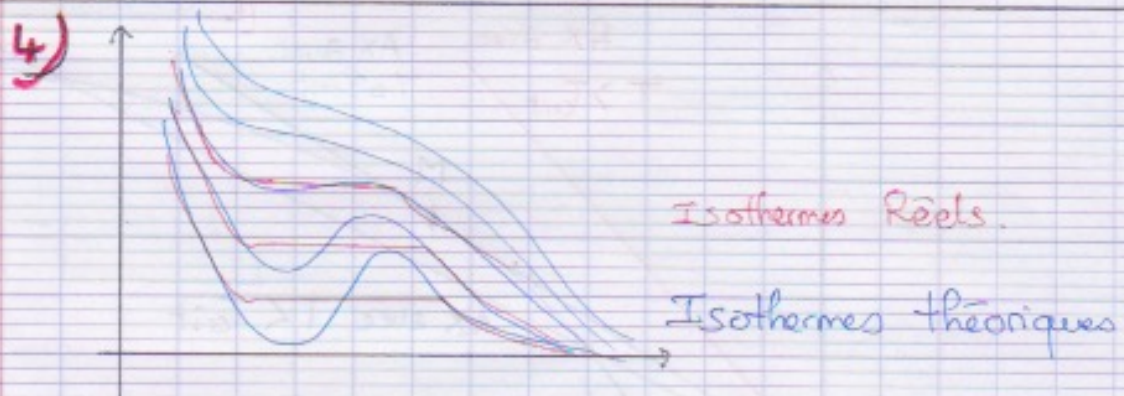
$$\Leftrightarrow x_M = 3$$

Pente de la tangente en M :

$$f'(M) = \frac{2}{3} \frac{1}{(2)^{1/3}}$$

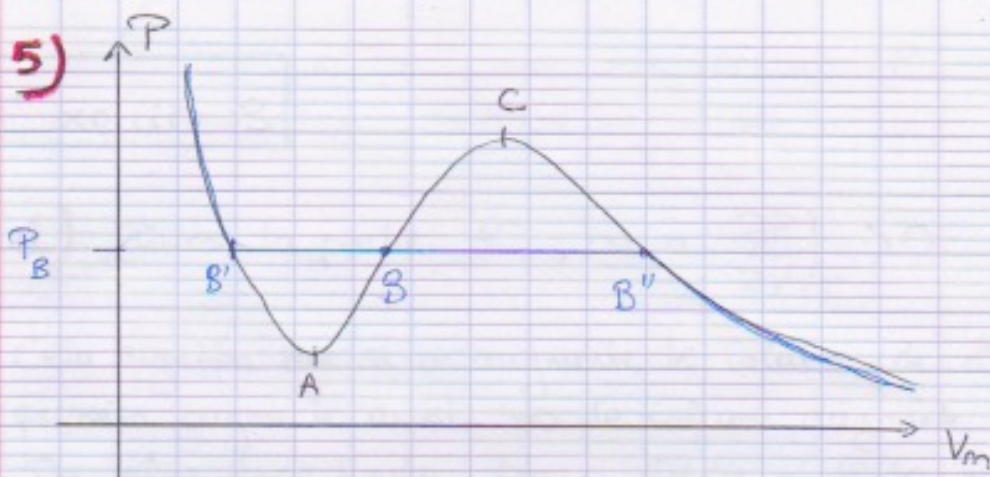
$$\text{Donc } A_{crit} = \frac{2}{3} \frac{1}{\sqrt[3]{2}} = \sqrt[3]{\frac{bRT_{crit}}{2a}}$$

$$\frac{4}{27} = \frac{bRT_{crit}}{2a} \Rightarrow T_{crit} = \frac{8a}{27bR}$$



On a vu que les isothermes d'Andrews sont plat lors des changements d'état (car isotherme lors d'un changement d'état donc isobare).

On doit donc avoir un plateau quelque part dans l'isotherme de Van der Waals.



De manière générale $dG = dH - TdS - SdT$
 $= TdS + VdP - TdS - SdT$
 $dG = -SdT + VdP$

Ici, on est sur une courbe isotherme donc $dT = 0$
 donc $dG = VdP$

$$\int_{B'}^{B''} dG = G(B'') - G(B') = 0$$

$$= \int_{B'}^{B''} VdP = m \int_{B'}^{B''} V_m dP$$

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

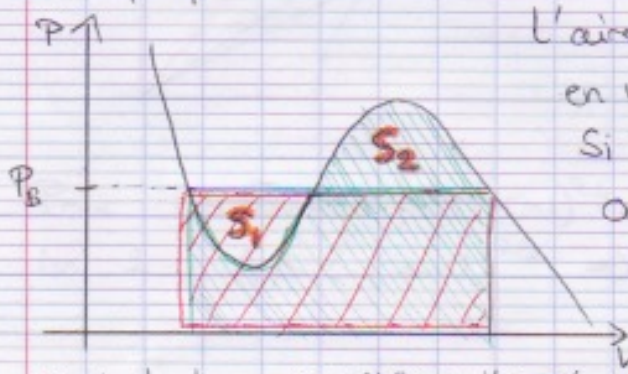
6)

$$\int_{B'}^{B''} V_m dP = [V_m P]_{B'}^{B''} - \int_{B'}^{B''} P dV_m$$

$$- V_m(B') P(B') + V_m(B'') P(B'') = \int_{B'}^{B''} P dV_m$$

Or $P(B') = P(B'') = P_B$ d'où $\int_{B'}^{B''} P dV_m = P_B [V_m(B'') - V_m(B')]$

Graphiquement



L'aire rouge doit être égale à l'aire en vert.

Si l'on soustrait la zone en commun on trouve $S_1 = S_2$

On doit donc modifier l'isotherme de VdW en plaçant un segment horizontal tel que $S_1 = S_2 \leftarrow$ Condition de Maxwell.