

### Troisième problème : Thermodynamique

**II-2-1 :** Déterminer les unités de  $a$  et de  $b$  dans le système d'unités international.

La pression étant intensive et la volume extensif, pour  $n$  moles, l'équation d'état de Van der Waals s'écrit donc :  $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ .

Le paramètre  $a$  est donc homogène à une pression multipliée par un volume molaire au carré et se mesure dans le système SI en  $(\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$  ou  $\text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2})$  tandis que  $b$  est un volume molaire et se mesure en  $(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ .

**II-2-2 :** Quelle est l'interprétation physique de  $b$  ? On assimile les particules de fluide à des sphères de rayon  $r$ . Donner un ordre de grandeur de  $r$ . On rappelle que le nombre d'Avogadro vaut  $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$b$  est interprété comme étant le volume propre des corpuscules, ici des nucléons.

Avec  $b = 3,2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , chaque nucléon occupant un volume de l'ordre de grandeur de  $(2r)^3 = 8r^3$ , nous en déduisons  $r$  par la relation  $b = 8r^3 N$ , donc

$$r = \left(\frac{b}{8N}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3,2 \times 10^{-5}}{8 \times 6 \times 10^{23}}\right)^{\frac{1}{3}} = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$$

**II-2-3 :** Montrer que la fonction entropie d'une mole de fluide  $S(T, V)$  s'écrit  $C_v \ln T + R \ln(V - b) + cste$

Différentions l'énergie interne molaire :  $U(T, V) = C_v T - \frac{a}{V}$

$$dU = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV = T dS - p dV \quad (\text{la deuxième expression est une identité thermodynamique})$$

$$\text{donc : } dS = C_v \frac{dT}{T} + \left(p + \frac{a}{V^2}\right) \frac{dV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b} dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{T} \Rightarrow S(T, V) = S_0(V, T_0) + C_v \ln \frac{T}{T_0} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V-b} \Rightarrow S(T, V) = S_0(V_0, T) + R \ln \frac{V-b}{V_0-b} \end{array} \right\} \Rightarrow S(T, V) = S_0 + C_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V-b}{V_0-b}$$

*Remarque :* selon les règles d'écriture normalisées, les grandeurs molaires auraient du être écrites  $V_m$ ,  $U_m$ ,  $C_{vm}$  et  $S_m$ .

**II-2-4 :** On réalise une transformation adiabatique réversible conduisant une mole de fluide de l'état ( $T_0 = 300 \text{ K}$ ,  $V_0 = 20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 20 \text{ L}$ ) à l'état ( $T_1, 2V_0$ ). Déterminer  $T_1$  en fonction de  $T_0$ ,  $V_0$ ,  $b$ ,  $R$  et  $C_v$ .

Bien sûr, Le gaz n'étant pas parfait, il n'est pas question ici d'appliquer la loi de Laplace.

Il reste vrai qu'une transformation adiabatique réversible est une transformation isentropique. Nous

pouvons donc écrire :  $S(T_0, V_0) = S(T_1, V_1)$ , soit  $C_v \ln \frac{T_1}{T_0} + R \ln \frac{V_1 - b}{V_0 - b} = 0$  et, par conséquent :

$$T_1 = T_0 \left( \frac{V_0 - b}{2V_0 - b} \right)^{\frac{R}{C_v}}$$

On mesure expérimentalement  $T_1 = 230 \text{ K}$  ; en déduire numériquement la capacité calorifique molaire  $C_v$  du fluide. Quelle est, *a priori*, la structure moléculaire des particules du fluide étudié ?

$$C_v = R \frac{\ln \frac{2V_0 - b}{V_0 - b}}{\ln \frac{T_0}{T_1}} \approx R \frac{\ln 2}{\ln \frac{T_0}{T_1}} = 8,314 \times \frac{\ln 2}{\ln \frac{300}{230}} = 21,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{C_v}{R} = 2,61 \approx \frac{5}{2}$$

Cette valeur proche de  $5/2$  est caractéristique d'un gaz diatomique.

Déterminer le travail reçu par le fluide lors de cette transformation, en fonction de  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $V_0$ ,  $a$  et  $C_v$ . Faire l'application numérique.

Pour une transformation adiabatique, le travail reçu est égal à la variation d'énergie interne :

$$W = \Delta U = \left( C_v T_1 - \frac{a}{V_1} \right) - \left( C_v T_0 - \frac{a}{V_0} \right) = C_v (T_1 - T_0) + \frac{a}{2V_0}$$

$$\text{Application numérique : } W = 21,7 \times (230 - 300) + \frac{0,25}{2 \times 20 \times 10^{-3}} = -1525 \text{ J}$$

II-2-5 : Comment s'appelle la courbe tracée en pointillés sur la figure ci-dessus ?

Pour la partie à gauche du point critique, c'est la « courbe d'ébullition » et pour la partie droite, il s'agit de la courbe de rosée.

Déterminer les coordonnées ( $P_c, V_c$ ) du point critique C. Donner, en quelques mots, les propriétés physiques de ce point.

Nous lisons sur le graphe la température critique en degrés Celsius  $t_c = 175 \text{ °C}$  et la pression critique  $P_c = 78 \text{ bar}$ . Pour le volume molaire critique, l'appréciation est plus hasardeuse :  $V_c = 0,10 \text{ Litre}$

Le fluide critique est un fluide de compressibilité infinie : il est soumis à des fluctuations importantes de densité spontanées qui sont responsables de son aspect « opalescent ».

Note : le point critique peut aussi bien être déterminé à partir de l'équation d'état comme point d'inflexion à tangente horizontale, ce qui correspond au calcul suivant :

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (V_c, T_c) = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T (V_c, T_c) = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

$$\text{et donc : } [P_c, V_c, T_c] = \left[ \frac{a}{27b^2}, 3b, \frac{8a}{27bR} \right] = [9,04 \text{ bar}, 0,096 \text{ L}, 278 \text{ K}]$$

Seul le volume critique correspond : il ne s'agit pas d'un fluide de Van der Waals.

Préciser l'état physique du fluide et calculer, après les avoir définis, les titres molaires  $x_v$  et  $x_\ell$  de la vapeur et du liquide dans les trois cas suivants :

Par définition, pour des températures inférieures à la température critique et en présence simultanées des deux phases liquide de saturation (en quantité  $n_\ell$ ) et vapeur saturante (en quantité  $n_v$ ), on appelle

titres molaires les rapports complémentaires à l'unité :  $x_v = \frac{n_v}{n_v + n_\ell}$  et  $x_\ell = \frac{n_\ell}{n_v + n_\ell}$

- le fluide occupe un volume égal à 0,6 L à une température de 110°C.  
Il s'agit alors d'une vapeur sèche et l'on a  $x_v = 1$  et  $x_l = 0$
- le fluide est placé sous une pression de 110 bars à une température de 200°C.  
Nous sommes au-delà de la température critique et l'on ne peut en principe pas définir de « liquide » ni de « vapeur ». Toutefois, le fluide hypercritique, dans cet état, ressemble bien plus à ce que l'on appelle usuellement un liquide.
- le fluide occupe un volume de 0,2 L à une température de 125°C.  
Nous sommes sur un palier de changement d'état. L'abscisse gauche du palier indique le volume molaire de la phase liquide de saturation  $V_{l,sat} = 0,05$  L et un volume molaire de la phase vapeur saturante  $V_{v,sat} = 0,29$  L. Le volume du système diphasé est alors égal à la somme des volumes des deux phases  $V = x_l V_{l,sat} + x_v V_{v,sat} = (1 - x_v) V_{l,sat} + x_v V_{v,sat} = V_{l,sat} + x_v (V_{v,sat} - V_{l,sat})$   
Nous en déduisons  $x_v = \frac{V - V_{l,sat}}{V_{v,sat} - V_{l,sat}} = \frac{0,20 - 0,05}{0,29 - 0,05} = 0,625$  et bien sûr  $x_l = 0,375$

Que vaut le volume molaire de la vapeur saturante sèche à la pression de 40 bars ?

La vapeur saturante (sèche ?) à la pression de 40 bars correspond à un volume molaire de 0,38 L (valeur lue sur le graphe).

