

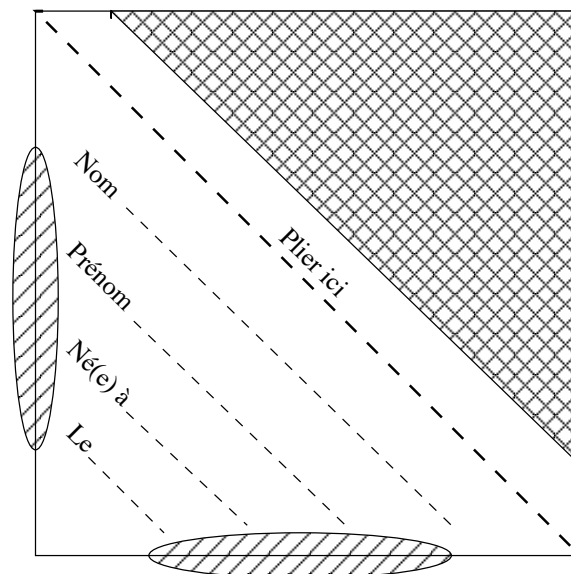
L2 SM Premier semestre

Thermodynamique

28 octobre 2008

Durée 2h

Note
/20



Cacher cette feuille au moyen de colle, agrafes ou ruban adhésif après avoir rabattu le triangle noirci. **Afin de faciliter le déchetage, n'opérer de fixation qu'à l'intérieur des ellipses hachurées.**

Aucune feuille supplémentaire ne sera acceptée. Répondre impérativement dans les espaces laissés entre les énoncés.

**Il sera tenu compte du soin apporté à la présentation et de la qualité de la rédaction qui doit être précise et concise.**

**Aucun document n'est autorisé**

### I. COEFFICIENT CALORIMETRIQUE $l(V, T)$

On considère un corps dont l'état d'équilibre est caractérisé par la pression  $P$ , la température  $T$  et le volume  $V$ .

1. Ecrire la variation d'entropie  $dS$  du corps lorsque sa température varie de  $dT$  et son volume de  $dV$ .  
En déduire que la variation infinitésimale d'énergie interne peut s'écrire  $dU = C_V dT + (l - P)dV$ .

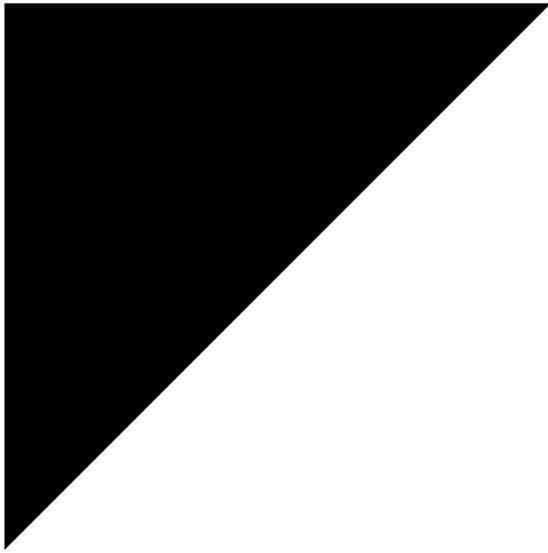
|

2. En appliquant le théorème de Schwarz aux différentielles  $dS$  et  $dU$  montrer que  $l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ .

|

3. Donner l'expression de  $l$  pour un gaz parfait. En déduire la première loi de Joule : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.

|



4. Donner l'expression de  $l$  pour une mole de gaz décrit par le modèle de van der Waals :  
 $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ . En déduire dans ce cas que , contrairement au gaz parfait,  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = a/V^2$ .  
Que devient  $U(T, V)$  ?

|

## II. TRANSITIONS DE PHASE LIQUIDE/VAPEUR DE $O_2$

La figure ci-joint représente trois isothermes dans le plan de Clapeyron pour une mole de corps pur  $O_2$  (dioxygène). Ces isothermes sont calculées à l'aide de données expérimentales appliquées au modèle de van der Waals.

Remarques : Sur la Figure, les unités utilisées pour le volume sont des litres ( $l$ ), et pour la pression des atmosphères (atm).

1. Sachant que 3 températures sont considérées, respectivement  $T_1 = 105$  K,  $T_2 = 119$  K et  $T_3 = 150$  K, notez à quelle isotherme chacune d'entre elles correspond sur la Figure en écrivant leur valeur à droite des courbes.
2. Comment définit-on le point critique de changement de phase liquide/vapeur à l'aide de la fonction  $P(V)$  ( $T$  étant fixé) ?

|

Indiquez le point critique sur la Figure par la lettre  $C$ . Déterminez ses coordonnées en spécifiant le volume critique  $V_C$  et la pression critique  $P_C$  de  $O_2$ . Précisez également la température critique  $T_C$ .

|

3. On considère l'isotherme sous-critique sur la Figure, caractérisée par une partie de la courbe tracée en trait discontinu. Sur cette isotherme sous-critique, indiquez les points  $A$  et  $B$  correspondant à une pression de 14,5 atm.

A l'aide d'une construction géométrique simple estimez numériquement la compressibilité de  $O_2$ , respectivement aux points  $A$  et  $B$ .

Justifiez qualitativement le fait que le point  $A$  correspond à une phase liquide de  $O_2$  alors que le point  $B$  correspond à une phase vapeur du même corps.

4. Pourquoi la partie de la courbe en traits discontinus ne correspond-elle pas une transformation isotherme physiquement observable ?

5. La *construction de Maxwell* permet de remplacer l'isotherme de van der Waals entre les points  $A$  et  $B$  par un segment horizontal qui relie ces deux points. Tracez ce segment. Géométriquement, en quoi consiste cette construction ? Que signifie cette construction en termes du potentiel thermodynamique  $G(T, P)$  (*enthalpie libre*) ?

6. On s'intéresse à présent au palier  $AB$  de changement de phase. Indiquez sur ce segment le point  $D$  tel que  $AD = \frac{2}{3}AB$ . Pour cet état d'équilibre biphasé  $D$ , spécifiez la fraction molaire de  $O_2$  sous forme liquide et celle sous forme vapeur.

7. On effectue une détente isotherme et isobare depuis le point  $D$  jusqu'au point  $B$ . Si  $L$  est la chaleur latente molaire de vaporisation de  $O_2$ , donner l'expression de la variation d'enthalpie au cours de cette transformation. Spécifiez le signe de cette variation et justifiez celui-ci au niveau microscopique.

|

8. Déduisez-en la variation d'entropie entre  $D$  et  $B$ .

|

9. **A partir du point  $B$**  on effectue une compression isochore jusqu'au point  $E$  situé sur l'isotherme  $T = 150 \text{ K}$ . Notez le point  $E$  sur la Figure. Comment peut-on effectuer cette transformation en pratique ?

|

10. On refroidit ensuite la vapeur de façon isobare jusqu'à la température de  $105 \text{ K}$ . Notez sur la Figure le point  $F$  correspondant.

11. Par quel type de transformation peut-on retrouver depuis le point  $F$  l'état correspondant au point  $A$  ?

|

12. En conclusion pour liquéfier une mole d' $O_2$  correspondant au point  $B$  dans le plan de Clapeyron, on peut donc considérer soit la transformation  $BA$  ou la transformation  $BEFA$ . Quelle différence qualitative a-t-on entre ces deux processus ? Représentez schématiquement ces chemins en faisant un petit dessin dans le plan  $(T, P)$ .

|

13. Pour terminer, tracez en pointillés sur la Figure l'allure de la courbe de saturation séparant la région de coexistence du liquide et de la vapeur, des régions de liquide pur et de vapeur pure.

**Formulaire.**

$$dU = TdS - PdV.$$

La compressibilité est définie par  $\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$  (à  $T$  constant).

Le volume d'un mélange de phase est donné par  $V = x_v V_v + (1 - x_v) V_l$ , où  $x_v$  est la fraction molaire de la vapeur,  $V_v$  le volume de la phase vapeur et  $V_l$  celui de la phase liquide.

