UNIVERSITE PAUL SABATIER
TOULOUSE III

année 2003/2004

Licence Physique Chimie et Applications
Mention physique
L2

Travaux Dirigés de thermodynamique
Texte 6

I- Effet de la pression sur l'enthalpie

On fait subir à un gaz une transformation infinitésimale réversible. La variation de l'enthalpie peut s'écrire pour le couple (T, p) : $dH = C_p dT + (h + V)\, dp$ (1) avec $h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

1 - Montrer que la variation de l'enthalpie avec la pression au cours d'une transformation réversible isotherme s'écrit alors : $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$ (2)

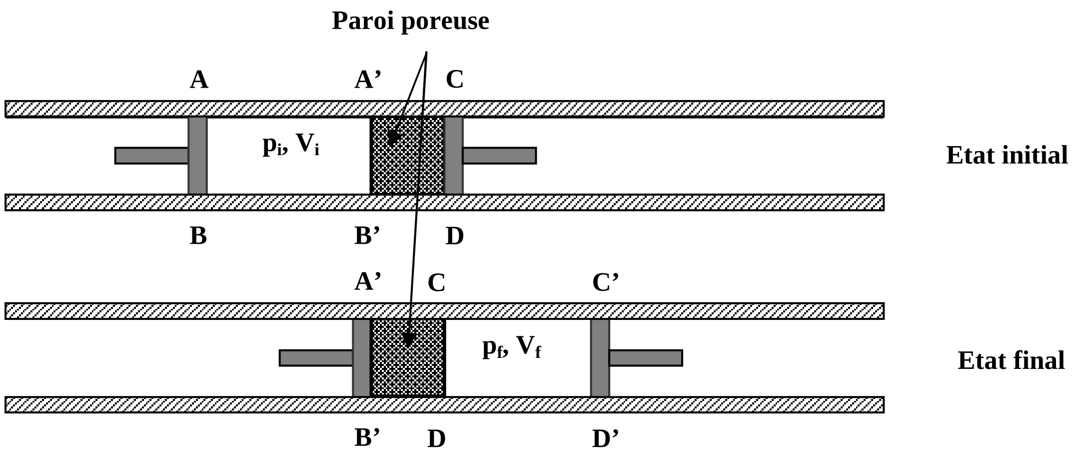
2 - En introduisant le coefficient de dilatation thermique à pression constante α_p, donner l'expression de $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ en fonction de V, α_p, Δp et T. On rappelle que α_p est le coefficient de dilatation thermique à pression constante : $\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

3 - Calculer la variation d'enthalpie ΔH_{mol} d'une mole de benzène (liquide) soumise à une augmentation lente de la pression de 1 à 11 atm à la température de 25°C. (On considérera α_p et V constants au cours de la transformation).

On donne $\alpha_p = 1.237\ 10^{-3}\ K^{-1}$. La densité et la masse molaire du benzène sont respectivement d = 0.879 $g.cm^{-3}$ et M = 78.11 $g.mole^{-1}$.

II - Détente de Joule - Thomson - Diffusion d'un gaz à travers un milieu poreux

Un gaz s'écoule lentement à travers une paroi fixe poreuse. Le gaz, initialement dans la partie gauche de la conduite est poussé par le piston de gauche. Le volume initial et la pression initiale sont respectivement V_i et p_i . Le gaz diffuse lentement à travers les pores de la paroi pour occuper dans la situation finale le volume V_f à la pression p_f avec $p_i > p_f$.



Les pressions sont maintenues constantes à gauche et à droite et les parois de la conduite et les deux pistons sont parfaitement calorifugées. Aucun échange de chaleur n'intervient donc avec l'extérieur.

1 - Montrer que la transformation de Joule-Thomson s'effectue à enthalpie constante : $\Delta H = H_f - H_i = 0$

2- En reprenant les équations (1) et (2) de l'exercice I appliquées à une détente de Joule-Thomson, en déduire le coefficient de Joule- Thomson $J = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ en fonction de V, α_p, T et C_p .

3 -Montrer que l'on obtient soit un refroidissement du gaz, soit un réchauffement suivant le signe de (α_p T) -1. Que se passe - t-il si (α_p T) = 1 ?

4 - L'équation d'état et l'énergie interne d'un gaz réel monatomique s'écrivent respectivement :

$$p(V - N\,\vartheta_o) = N\,k_B\,T \quad \text{et} \quad U = \frac{3}{2} N\,k_B T$$

où N est le nombre de molécules de gaz et ϑ_o " le volume propre " d'une molécule

Etablir l'expression de l'enthalpie molaire H_{mol} en fonction de T et p. En déduire les expressions molaires de Cp et h.

5 - Le gaz réel subit la détente de Joule- Thomson décrite au 1 - . Exprimer la température finale T_f du gaz en fonction de p_i, p_f, T_i et C_p^{mol}.

6 – Quelle est la variation de température d'un gaz parfait au cours d'une détente de Joule-Thomson?