

Examen de thermodynamique

L'objectif de ce problème est l'étude de différentes détente de d'un gaz réel.

A – Coefficients calorimétriques d'un système fermé

On considère un système simple dans lequel le nombre de molécules de chaque constituant reste constant (système fermé sans réactions chimiques). On note T la température, V le volume, p la pression du système.

A.1. On rappelle les notations utilisées pour les expressions de la différentielle de l'entropie S d'un système fermé par rapport aux variables (T, V) d'une part et (T, p) d'autre part :

$$TdS = C_V dT + l dV ; TdS = C_p dT + k dp$$

A.1.1. En déduire les expressions de C_V , l , C_p et k en fonction des dérivées partielles de l'entropie par rapport aux variables (T, V) et (T, p) .

A.1.2. On note U l'énergie interne du système et $H = U + pV$ son enthalpie. Établir l'expression de la dérivée $(\partial U / \partial V)_T$ en fonction de l et p , puis de $(\partial H / \partial p)_T$ en fonction de k et V .

A.1.3. Quelles sont les valeurs des coefficients calorimétriques l et k pour un système dont l'énergie interne et l'enthalpie ne sont fonctions que de la température. Connaissez-vous un tel système ?

A.1.4. En utilisant la propriété caractéristique d'une d.t.e, montrer que l'on a :

$$(\partial C_V / \partial V)_T = T (\partial (l/T) / \partial T)_V ; (\partial C_p / \partial p)_T = T (\partial (k/T) / \partial T)_p$$

A.2. On définit les fonctions d'état énergie libre $F(T, V)$ et enthalpie libre $G(T, p)$ d'un système par les relations $F = U - TS$ et $G = H - TS$.

A.2.1. Rappeler l'expression des différentielles dF et dG d'un système fermé en fonction respectivement de dV et dT et de dp et dT .

A.2.2. En déduire que l'on a dans le cas général les expressions suivantes des coefficients calorimétriques l et k :

$$l = T(\partial p / \partial T)_V ; k = -T(\partial V / \partial T)_p$$

Que deviennent ces expressions pour un gaz parfait ?

A.2.3. En déduire que :

$$(\partial C_V / \partial V)_T = T(\partial^2 p / \partial T^2)_V ; (\partial C_p / \partial p)_T = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_p$$

B - Détente de Joule et Gay-Lussac d'un gaz réel

Dans un certain domaine de température et de pression, l'équation d'état d'une mole de gaz réel s'écrit :

$$(p + a/TV^2)(V - b) = RT$$

dans laquelle a , b et R sont des constantes (R = constante des gaz parfaits).

B.1. Établir l'expression de la capacité thermique à volume constant $C_V(T, V)$ du gaz sachant qu'elle tend vers une valeur C_0 , indépendante de T , lorsque V tend vers l'infini.

B.2. Montrer que l'expression de l'énergie interne U de ce gaz en fonction de T , de V est de la forme :

$$U = C_0T - a/TV + Cste$$

B.3. On fait subir à ce gaz une détente de Joule et Gay-Lussac qui fait passer son volume de V_1 à $V_2 = 2V_1$.

B.3.1. En décrivant précisément les conditions expérimentales qui permettent de réaliser cette détente, justifier que la détente se fait à énergie interne $U = \text{constante}$.

B.3.2. On note T_1 la température initiale du gaz et $\Delta T = T_2 - T_1$ la variation de température qu'il subit au cours de cette détente. Sachant que l'on peut considérer $|\Delta T| \ll T_1$ exprimer ΔT en fonction de T_1 , V_1 et de constantes.

B.3.3. Que peut-on dire, a priori et sans calcul, de la variation d'entropie du gaz ? Justifier votre réponse.

B.3.4. Application numérique :

$$a = 100 \text{ SI} ; R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} ; T_1 = 300 \text{ K} ; C_0 = 29,1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} ; V_1 = 10 \text{ L.}$$

B.3.4.1. Calculer ΔT .

B.3.4.2. Quelle valeur de ΔT aurait-on obtenu avec un gaz parfait ? Justifier votre réponse.

C - Détente de Joule Thomson (Joule Kelvin) d'un gaz réel

Aux faibles pressions, l'équation d'état du gaz réel défini ci-dessus peut se mettre sous la forme suivante (que l'on ne demande pas de justifier) :

$$pV = RT + B(T)p \text{ avec } B(T) = b - a/(RT^2) \quad (1)$$

C.1. Rappeler la relation entre C_p et C_v pour un gaz parfait. En déduire qu'à basse pression C_p tend vers une constante que l'on exprimera en fonction de C_0 et R .

C.2. A partir des dérivées de H et de C_p , et de l'expression de $V(T, p)$ propre à ce gaz, établir l'expression de l'enthalpie H du gaz en fonction des variables T et p . NB : on peut aussi utiliser l'expression de U trouvée en B.2. et éliminer V en utilisant la même approximation que celle qui conduit à l'équation (1) ci-dessus (développements limités au premier ordre en p).

C.3. Le gaz subit une détente de Joule et Thomson au cours de laquelle il passe d'une zone où il se trouve à la température T_1 sous la pression p_1 à une zone où la pression est $p_2 = p_1/2$.

C.3.1. Préciser les conditions expérimentales de la détente isenthalpique de Joule Thomson.

C.3.2. Exprimer la variation de température ΔT du gaz dans le cadre des hypothèses ci-dessus en fonction de T_1 , p_1 et de constantes. On considèrera encore $|\Delta T| \ll T_1$.

C.3.3. Application numérique :

$$a = 100 \text{ SI} ; R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} ; T_1 = 300 \text{ K} ; C_0 = 29,1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} ;$$

$$b = 22,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} ; p_1 = 2 \text{ bars.}$$

Calculer ΔT .