

Devoir #4 – Énergie et enthalpie d'un gaz réel

(À rendre au cours du 10 mars, compte pour 5 points, commencez tôt!)

a) Pour un gaz réel (avec interactions), on peut voir l'énergie due aux interactions U comme équivalente au travail effectué pour amener N molécules d'un volume infini (interactions négligeables) à un volume fini V . Ainsi, l'énergie totale $E=K+U$. Sachant que $TdS = dE + pdV$, en vous servant au passage des relations de Maxwell et du fait que $K=C_V T$ (puisque à volume constant, U ne change pas), montrez que

$$U = \int_{\infty}^V \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V'} - p \right) dV'$$

Il s'agit d'une belle illustration du fait qu'il faut prendre en compte l'entropie dans le calcul d'énergie quand on fait un travail qui passe par n'importe quel chemin d'intégration.

b) Utilisez cette relation pour montrer que pour un gaz réel, en utilisant l'expression qui tient compte des deux premiers coefficients du Viriel, soit $pV=NkT(1+B(T)N/V+C(T)(N/V)^2)$,

$$U = -NkT^2 \left(\frac{N}{V} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V + \frac{N^2}{2V^2} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_V \right)$$

c) Montrez que l'enthalpie sera alors

$$H = K + NkT \left(1 + \frac{N}{V} \left(B(T) - T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V \right) + \left(\frac{N}{V} \right)^2 \left(C(T) - \frac{T}{2} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_V \right) \right)$$

d) Montrez qu'en deuxième approximation, i.e. en considérant les termes jusqu'à $(N/V)^2$,

$$pV \approx N \left(kT + pB(T) + \frac{p^2}{kT} (C(T) - B^2(T)) \right).$$

Grâce à cette expression, on peut remplacer N/V dans l'équation de c). Attention, car cette équation peut donner des densités plus grandes que la densité solide, ou même des densités négatives. Par exemple pour les basses températures ($B(T)$ négatif) et pressions élevées (p grand), le terme $-pB(T)$ l'emporte sur kT qui est petit à basse température. Autrement dit, cette expression n'est valide que pour la phase gazeuse.

e) (3 points) À l'aide d'un ordinateur, tracez un diagramme p - T d'iso-enthalpie, semblable à celui vu au 9^{ième} cours pour l'azote, mais cette fois pour le Fréon (dichlorofluorométhane) dont les valeurs de $B(T)$ et $C(T)$ se trouvent dans le tableau qui apparaît à la page suivante. Notez que $C(T)$ est pratiquement constant. Pour l'énergie cinétique, considérez qu'il y a 5 degrés de liberté par molécule. Tracez le diagramme avec p entre 0 et 80 atm, et T pour la plage de température sur laquelle $B(T)$ est connu. Veillez à utiliser les bonnes unités pour votre calcul.

f) Servez-vous du diagramme obtenu pour décrire le fonctionnement d'un réfrigérateur.

2^e et 3^e coefficients du viriel du CCl₂F₂

T[K]	B[cm ³ /mol]	C[cm ⁶ /mol ²]
238,71	-637	
244,27	-604	
249,82	-586	
255,38	-560	
283,16	-454	
310,94	-374	
373,16	-282	23515
382,66	-264,9	23325
384,71	-262,0	19480
385,51	-262,6	21300
386,52	-262,1	25400
390,43	-255,4	21610
398,16	-244,3	21445
410,16	-230,5	22830
423,16	-213,3	21070

Source: J.H. Dymond, The virial coefficients of gases (1969)

note: 1 mol/cm³ = 10⁶ N_A at/m³