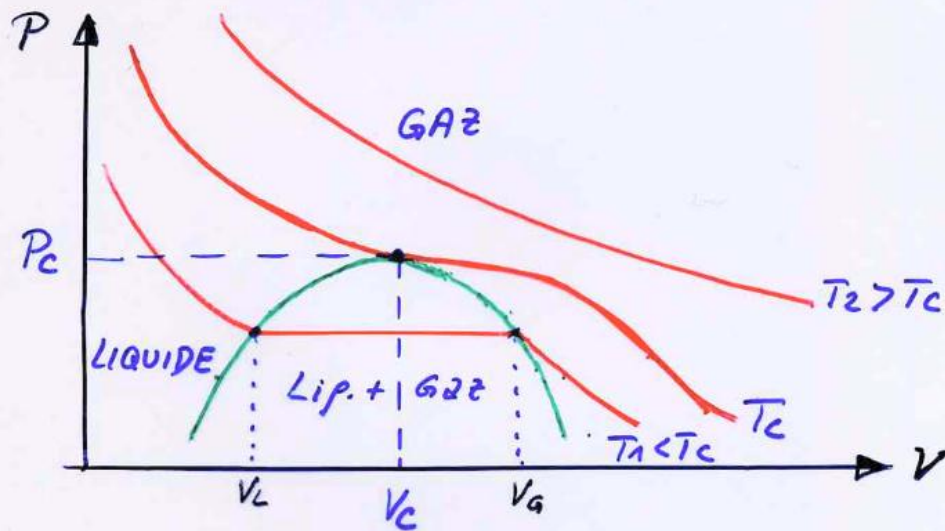


Diagramme de Clapeyron



Liquéfaction possible si $T < T_c$ (Ex: SO_2 , $T_c = 330\text{K}$)

Approximation : Equation d'état du gaz de Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

$\frac{a}{V^2} \leftarrow$ pression interne
interactions entre molécules

$b \leftarrow$ volume propre des molécules

Point critique : T_c, P_c, V_c

courbe $P = P(V)$ présente un pt. d'inflexion à tangente horizontale, c'est-à-dire :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T=T_c} = 0 \rightarrow -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T=T_c} = 0 \rightarrow \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

Thermodynamique :

1er principe :

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

énergie interne

chaleur fournie

travail fourni

Energie d'un gaz dans un volume V_1 à température T_1 :

$$U_1 - U_0 = \int_0^{T_1} C_v dT + \int_{\infty}^{V_1} P_i dV$$

$U_0 \equiv 0$

échauffement à volume const. V_1

compression du gaz dans le volume V_1

$\frac{a}{V^2}$

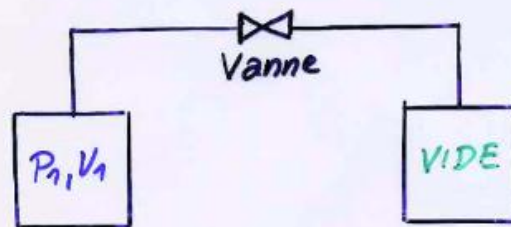
il vient:

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}$$

Enthalpie : $H = U + PV$

$$H_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + P_1 V_1$$

Détente de Joule :



systeme isolé

gaz se détend dans le vide, sans échanger avec l'extérieur $\Rightarrow U_1 = U_2 = \text{const.}$

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 - \frac{a}{V_2}$$

$$\underline{T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)}$$

Comme $V_2 > V_1 \Rightarrow \underline{\underline{T_1 > T_2}}$

Détente de Joule-Thomson

détente contre pression constante $\rightarrow$

enthalpie ne change pas

$$H_1 = H_2 \Rightarrow C_v T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1 = C_v T_2 - \frac{a}{V_2} + p_2 V_2$$

Eq. de Van der Waals: $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V}$$

$$(C_v + R) T_1 + P_1 b - \frac{2a}{V_1} = (C_v + R) T_2 + P_2 b - \frac{2a}{V_2}$$

$$\uparrow \frac{1}{V_1} \sim \frac{P_1}{RT}$$

$$\uparrow \frac{1}{V_2} \sim \frac{P_2}{RT}$$

$$T_1 - T_2 = (P_1 - P_2) \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_v + R}$$

Comme $P_1 > P_2 \Rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{ll} T_1 > T_2 & \text{si } (\frac{2a}{RT} - b) > 0 \\ T_1 < T_2 & \text{si } (\frac{2a}{RT} - b) < 0 \end{array} \right.$

$$T_{\text{inversion}} \approx \frac{2a}{Rb}$$