

Gaz de Clausius.

L'énergie libre molaire d'un gaz de CLAUSIUS est :

$$F_m = C_{0m} T (1 - \ln T) - \frac{a}{T V_m} - R T \ln(V_m - b) \quad (\text{équation 1})$$

où $C_{0m} = 28,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $a = 100 \text{ J.K.m}^6.\text{mol}^{-1}$, $b = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ et $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Question 1 :

Quelle est l'équation d'état du gaz dans ce modèle ?

On commence par établir l'expression de la différentielle de l'énergie interne :

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = -p dV + T dS$$

puis celle de l'énergie libre $F = U - T S$:

$$dF = dU - d(T S) = -p dV - S dT$$

et on divise par la quantité de matière pour passer aux valeurs molaires :

$$dF_m = -p dV_m - S_m dT \quad (\text{équation 2})$$

ce qui permet l'identification suivante :

$$\left. \frac{\partial F_m}{\partial V_m} \right|_T = -p \quad \text{soit} \quad p = - \left. \frac{\partial F_m}{\partial V_m} \right|_T$$

Il ne nous reste qu'à dériver l'équation 1 par rapport à V_m en considérant T comme une constante :

$$p = - \left[\frac{a}{T V_m^2} - R T \frac{1}{V_m - b} \right] = - \frac{a}{T V_m^2} + \frac{R T}{V_m - b}$$

que l'on peut réécrire

$$\left(p + \frac{a}{T V_m^2} \right) (V_m - b) = R T$$

Ne pas oublier de remarquer la grande analogie avec l'équation de Van der Waals.

Le remplacement du terme correctif en $1/V_m^2$ par un terme en $1/T V_m^2$ reflète en fait le remplacement d'une interaction de Van der Waals entre molécules non polaires par une interaction entre molécules polaires, interaction qui diminue avec la température car l'agitation thermique contrarie alors la tendance qu'ont les molécules voisines de s'orienter parallèlement l'une à l'autre pour diminuer l'énergie, ce qui augmente la force d'interaction.

Question 2 :

Quelle est l'entropie molaire du gaz ? Son énergie libre molaire ?

L'équation 2 permet d'affirmer que $S_m = - \left. \frac{\partial F_m}{\partial T} \right|_{V_m}$, d'où à partir de l'équation 1 :

$$\begin{aligned} S_m &= - \left[C_{0m} (1 - \ln T) + C_{0m} T \left(-\frac{1}{T} \right) + \frac{a}{T^2 V_m} - R \ln(V_m - b) \right] \\ &= -C_{0m} (1 - \ln T) + C_{0m} - \frac{a}{T^2 V_m} + R \ln(V_m - b) \\ &= C_{0m} \ln T - \frac{a}{T^2 V_m} + R \ln(V_m - b) \end{aligned}$$

On en déduit

$$U_m = F_m + T S_m = C_{0m} T - \frac{2a}{T V_m}$$

Remarquons que l'on aurait pu calculer U_m directement sans calculer S_m grâce à la relation de Gibbs : $U_m = -T^2 \left. \frac{\partial(F_m/T)}{\partial T} \right|_{V_m}$ soit

$$\frac{F_m}{T} = C_{0m} (1 - \ln T) - \frac{a}{T^2 V_m} - R \ln(V_m - b)$$

$$\left. \frac{\partial(F_m/T)}{\partial T} \right|_{V_m} = -\frac{C_{0m}}{T} + \frac{2a}{T^3 V_m}$$

$$U_m = C_{0m} T - \frac{2a}{T V_m}$$

Question 3 :

On fait subir à une mole de ce gaz une détente de Joule-Gay-Lussac qui l'amène d'une température $T_1 = 273$ K et d'un volume $V_1 = 10^{-2}$ m³ à un volume $V_2 = 2V_1$. Quelle est sa variation de température ? (On fera des approximations qu'on justifiera.)

La détente de Joule-Gay-Lussac est une détente contre le vide ($W = 0$) suffisamment rapide pour être adiabatique ($Q = 0$), elle se fait donc à énergie interne constante. Il suffit donc d'écrire $U(T_2, V_2) = U(T_1, V_1)$ soit

$$C_{0m} T_2 - \frac{2a}{T_2 V_2} = C_{0m} T_1 - \frac{2a}{T_1 V_1}$$

Bien que cette équation en T_2 soit du second degré, il serait maladroit de la résoudre comme telle. En effet les gaz ont de faibles écarts au modèle du gaz parfait pour lequel on aurait $T_2 = T_1$. On a donc $T_2 \approx T_1$ et l'on peut donc remplacer T_2 par T_1 dans le terme *correctif* en $1/T V$ soit

$$C_{0m} T_2 - \frac{2a}{T_1 V_2} \approx C_{0m} T_1 - \frac{2a}{T_1 V_1}$$

Plutôt que de calculer T_2 on calculera du reste la variation de température :

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{2a}{T_1 C_{0m}} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

soit avec $V_2 = 2V_1$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{a}{T_1 C_{0m} V_1}$$

L'application numérique donne $\Delta T = -1,29$ K

N.B. La résolution de l'équation du second degré donnerait $\Delta T = -1,28$ K, inutile de dire que la mesure expérimentale de T_2 ne se fera pas à une précision du centième de degré nécessaire à distinguer la solution exacte de la solution approchée !

Question 4 :

Que peut-on dire a priori de la variation d'entropie dans cette transformation ? Le vérifier en la calculant.

La transformation est manifestement irréversible, la variation d'entropie est donc positive. On la calcule en reportant T_1, V_1, T_2 et V_2 dans l'expression de S

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_{0m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{a}{T_2^2 V_2} + \frac{a}{T_1^2 V_1} + R \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) = 5,71 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

On peut alléger le calcul en remplaçant T_2 par T_1 dans le second terme, en négligeant b et en faisant l'approximation $\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{T_1 + \Delta T}{T_1} \right) \approx \frac{\Delta T}{T_1}$ (on trouve alors 5,90 au lieu de 5,71).