

# T4 – Appendice 1

## DÉTENTES DE JOULE

### Bilans énergétique et entropique

#### OBJECTIFS

• On applique le 1<sup>er</sup> principe et le 2<sup>ème</sup> principe (→ Cf Cours T3 et T4) pour effectuer les bilans énergétique et entropique de deux transformations irréversibles : la détente de Joule-Gay Lussac (§I) et la détente de Joule-Thomson (§II).

Dans les deux cas, la « détente » considérée est une transformation au cours de laquelle on impose une diminution de pression. Que le fluide se déplace de manière brutale (DJGL) ou lente (DJT), l'irréversibilité de ces deux processus dû à l'inhomogénéité de la matière (§I.3, II.3) explique l'impossibilité de représenter sur un diagramme ( $(P, v)$  p.ex.) l'évolution du fluide entre son état initial et son état final comme nous le faisons pour des transformations quasi-statique mécaniquement réversible (→ Cf Cours T3.II.2.b, VI.4.b).

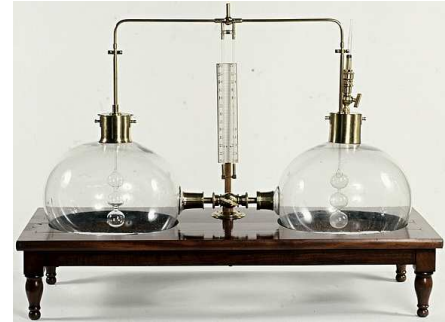
• Les détente de gaz sont précieuses pour connaître ses propriétés. Elle constituent un critère expérimental pour valider le modèle adapté à sa description dans le domaine de température et de pression considéré.

Réciproquement, le modèle de Van der Waals (→ Cf Cours T1.V) aura historiquement servi de guide théorique pour l'application de la détente de Joule-Thomson à la liquéfaction des gaz.

• La DJGL privilégie les variables  $(T, V)$  et permet de comparer les comportements de l'énergie interne d'un gaz réel et d'un gaz parfait vis-à-vis du volume (1<sup>ère</sup> loi de Joule ; §I.2).

• La DJT privilégie les variables  $(T, P)$  et permet de comparer les comportements de l'enthalpie d'un gaz réel et d'un gaz parfait vis-à-vis de la pression (2<sup>ème</sup> loi de Joule ; §II.2).

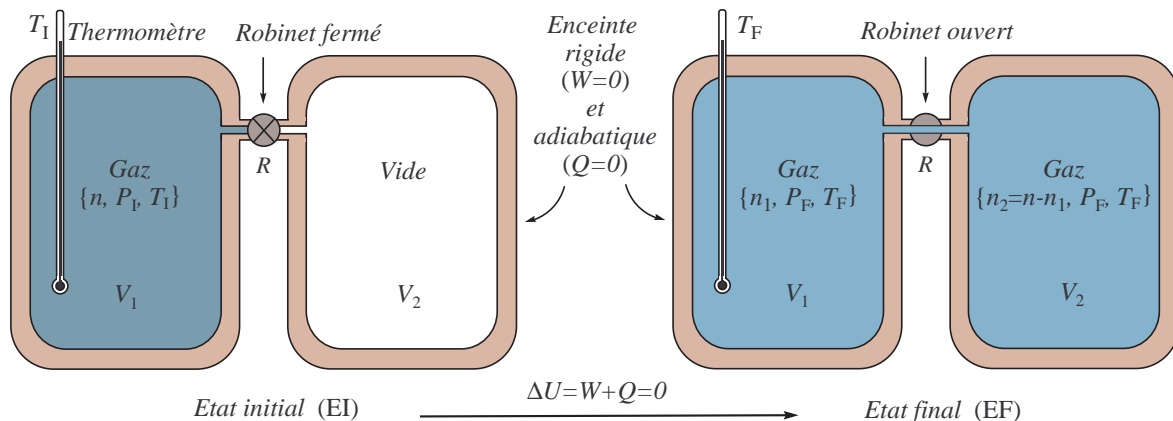
• Ces deux processus, qui ont joué un rôle historique important, ont des applications multiples — tant du point de vue théorique que pratique (liquéfaction des gaz, réfrigérateur ; §II.4).



Dispositif de Gay-Lussac (collections. École Polytechnique)

## I Détente de Joule-Gay Lussac

### I.1 Dispositif expérimental



Deux compartiments aux parois rigides, de volume respectif  $V_1$  et  $V_2$  sont calorifugés.

Ils communiquent par un robinet ( $R$ ) qui est initialement fermé. Au départ le compartiment de gauche contient  $n$  moles d'un gaz en équilibre à la température  $T_I$  et on a fait le vide dans le compartiment de droite.

On ouvre le robinet : le fluide se répartit dans les deux compartiments de manière irréversible jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre.

**Rq1** : On parle souvent de « détente dans le vide » car au moment où on ouvre le robinet, le gaz tend à occuper le compartiment de droite initialement vide.

**Rq2** : L'expérience, réalisée en 1806 par Louis Gay Lussac (1778-1850), est reprise en 1845 par James Joule (1818-1889). Gustave-Adolphe Hirn (1815-1890) propose en 1865 un protocole amélioré.

## I.2 Bilan énergétique

- Le premier principe appliqué au système  $\mathcal{S}$  {fluide+vide+paroi} s'écrit, en notant  $U$  l'énergie interne du gaz subissant la détente :

$$\Delta U_{\mathcal{S}} = W + Q \quad \text{avec, l'énergie interne étant extensive : } \Delta U_{\mathcal{S}} = \Delta U + \Delta U_{\text{vide}} + \Delta U_{\text{paroi}}$$

- Comme l'énergie interne du vide est nulle (en l'absence de particules, toutes les fonctions thermodynamiques sont nulles) et qu'on suppose que ni les parois ni le robinet n'échangent de l'énergie sous forme de transfert thermique ou de travail avec le gaz, on a  $\Delta U_{\text{vide}} + \Delta U_{\text{paroi}} = 0$  et  $\Delta U_{\mathcal{S}} = \Delta U$

- Le système étant calorifugé, le transfert thermique reçu est nul :  $Q = 0$ .

- Le volume du système étant constamment égal à  $V = V_1 + V_2$ ,  $\mathcal{S}$  ne reçoit aucun travail des forces pressantes extérieures :

$$W = \int \delta W = \int_{EI}^{EF} -P_{\text{ext}} dV = 0$$

- On en déduit que :  $\Delta U = 0$

**Propriété : La détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz quelconque** est une détente adiabatique, irréversible et « isoénergétique » :  $\forall \text{ gaz } U(T_F, V_F) = U(T_I, V_I)$

**Rq :** La transformation n'étant pas quasi-statique, le terme « isoénergétique » est à comprendre comme qualifiant une évolution entre un état initial et un état final caractérisés par la même énergie interne. Mais la pression ou la température du gaz n'étant pas définies entre ces deux états, la transformation n'est pas une suite continue d'équilibre thermodynamique interne.

- Dans le cas d'un Gaz Parfait, l'énergie interne ne dépendant que de la température, on en déduit que la détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz parfait est une détente « isotherme » :

$$\begin{array}{ccc}
 \text{(EI)} & \xrightarrow[\text{d'un gaz parfait}]{\text{DJGL}} & \text{(EF)} \\
 \left| \begin{array}{l} V_I = V_1 \\ U_I \\ T_I \end{array} \right. & \boxed{U_{\text{GP}} = U(T)} & \left| \begin{array}{l} V_F = V_1 + V_2 \\ U_F = U_I \\ T_F = T_I \end{array} \right.
 \end{array}$$

Mais **Attention**, la réciproque n'est pas vraie : ce n'est pas parce que la température finale d'un gaz ayant subi une DJGL est égale à sa température initiale qu'il s'agit d'un gaz parfait. Ainsi, les gaz de Joule d'équation d'état  $P(V - nb) = RT$  ne sont pas des gaz parfaits mais leur énergie interne ne dépend que de la température ( $U = U(T)$ ). Dès lors, ils subissent tous une DJGL « isotherme ».

◇ **Généralisation :** On dira d'un fluide qu'il suit la **première loi de Joule** lorsqu'il ne subit aucune variation de température lors d'une détente de Joule-Gay Lussac.

- Expérimentalement**, on mesure une **légère diminution de la température** pour la quasi totalité des gaz dans le domaine des températures accessibles. Il en existe des **exceptions** : c'est le cas de l'hélium pour lequel une DJGL se traduit par une légère augmentation de température dès lors que  $T_I > 200 \text{ K}$ .

$$\begin{array}{ccc}
 \text{(EI)} & \xrightarrow[\text{d'un gaz réel}]{\text{DJGL}} & \text{(EF)} \\
 \left| \begin{array}{l} V_I = V_1 \\ U_I \\ T_I \end{array} \right. & \boxed{U = U(T, V)} & \left| \begin{array}{l} V_F = V_1 + V_2 \\ U_F = U_I \\ T_F \neq T_I \\ |T_F - T_I| \ll T_I \end{array} \right.
 \end{array}$$

• **Application au modèle de Van der Waals :**

À partir de l'équation d'état d'un GVdW, nous avons pu établir la variation d'énergie interne d'un tel gaz entre un état initial (EI) et un état final (EF) pour une transformation quelconque (→ Cf Fiche Méthodes T3) :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \longrightarrow \Delta U_{\text{VdW}} = nC_{V_m}(T_F - T_I) - n^2 a \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_I}\right)$$

comme la détente de Joule-Gay Lussac est « isoénergétique », on a :

$$0 = nC_{V_m}(T_F - T_I) - n^2 a \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_I}\right) \Leftrightarrow T_F - T_I = \frac{n \cdot a}{C_{V_m}} \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_I}\right)$$

→ Comme le coefficient  $a$  est positif et que  $V_F > V_I$  (détente), la température baisse au cours de la détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz de Van der Waals.

**CI :** le modèle de Van der Waals peut s'appliquer à la quasi-totalité des gaz subissant une détente de Joule-Gay Lussac.

**Csqce :** Une DJGL permet de déterminer expérimentalement la valeur du coefficient  $a$  du modèle de VdW pour la quasi-totalité des gaz :

$$a = \frac{C_{V_m}}{n} \frac{T_F - T_I}{\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_I}} = -\frac{C_{V_m}}{n} \frac{V_F V_I}{V_F - V_I} (T_F - T_I)$$

**Ex1 :** Cas du dioxyde de carbone  $CO_{2(g)}$  — Une DJGL de  $n = 0,4 \text{ mol}$  de  $CO_{2(g)}$ , avec  $V_1 = V_2 = 10 \text{ L}$ , depuis  $T_I = 298 \text{ K}$ , s'accompagne d'une variation de température  $\Delta T = -0,25 \text{ K}$ . La capacité thermique molaire à volume constant vaut  $C_{V_m} = 29,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  pour des températures proches de  $298 \text{ K}$ .

$$a = -\frac{29,8}{0,4} \times \frac{10^{-2} \times 2 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} \times (-0,25) \rightarrow a(CO_{2(g)}) \simeq 0,373 \text{ Pa.m}^6.\text{mol}^{-2} \text{ (ou } J.m^3..\text{mol}^{-2})$$

**Ex2 :** pour une mole d'argon (gaz monoatomique, donc  $C_{V_m} = \frac{3}{2}R$ ) initialement comprimé dans le volume  $V_1 = 1 \text{ L}$  à la température  $T_I = 291,0 \text{ K}$ , lors d'une DJGL avec  $V_2 = 1 \text{ L}$ , la température finale vaut  $T_F = 285,6 \text{ K}$ .

Soit, puisque  $V_F = V_1 + V_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  et  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  :

$$a = -\frac{\frac{3}{2} \times 8,314}{1} \times \frac{2 \cdot 10^{-3} \times 10^{-3}}{10^{-3}} \times (285,6 - 291,0) \rightarrow a(Ar_{(g)}) \simeq 0,135 \text{ Pa.m}^6.\text{mol}^{-2}$$

### I.3 Bilan entropique

#### a Irréversibilité de la DJGL

**Cause d'irréversibilité :** inhomogénéité de la matière

|  |   |  |
|--|---|--|
| <p>(EI)</p>  | <p><b>DJGL : adiab. irréversible « isoénergétique »</b></p> <p><math>Q = 0, W = 0</math> et <math>\Delta U = 0 / \overset{\acute{e}}{S} = 0, \Delta S = \overset{c}{S} &gt; 0</math></p>  | <p>(EF)</p>  |
| $\left  \begin{array}{l} V_I = V_1 \\ U_I \\ T_I \\ S_I \end{array} \right.$ | <p>(*) si gaz parfait</p>   | $\left  \begin{array}{l} V_F = V_1 + V_2 \\ U_F = U_I \\ T_F = T_I (*) \\ S_F > S_I \end{array} \right.$ |
| <p>(EI)</p>  | <p><b>détente réversible isoénergétique hypothétique</b></p> <p><math>\delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}} = dU_{\text{rév}} = 0 / \delta \overset{c}{S}_{\text{rév}} = 0, dS_{\text{rév}} = \delta \overset{\acute{e}}{S}_{\text{rév}}</math></p> | <p>(EF)</p>  |

$$\Delta S = \begin{cases} \cancel{S} + {}^c S = {}^c S \\ \Delta S_{\text{rév, hyp}} = \int_{EI}^{EF} dS_{\text{rév}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \int_{EI}^{EF} \frac{dU_{\text{rév}} + PdV}{T} = \int_{EI}^{EF} \frac{P}{T} dV \end{cases}$$

Quelle que soit la nature du fluide :  $\Delta S > 0$  car  $dV > 0$  (le gaz subit une détente) et on a toujours  $\frac{P}{T} > 0$ .

Comme  $\Delta S = {}^c S > 0$ , on vérifie qu'au cours d'une DJGL, transformation spontanée irréversible d'un fluide isolé, ce dernier voit son entropie augmenter jusqu'à sa valeur maximale.

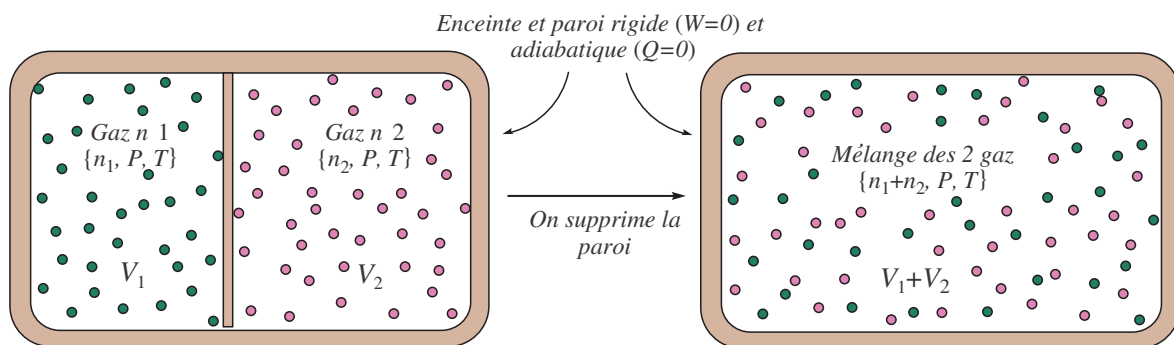
Réciproquement, on vérifie qu'une « compression » de Joule-Gay Lussac ( $dV < 0$ ) n'aura jamais lieu spontanément, car cela impliquerait un terme de production  ${}^c S$  négatif, ce que le deuxième principe interdit.

- Dans le cas d'un **gaz parfait**, l'équation d'état permet d'écrire  $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$ , soit :

$$\Delta S = \int_{V_I}^{V_F} nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_F}{V_I} \rightarrow \Delta S_{\text{GP}} = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

**A.N.** : Cas où  $n = 1 \text{ mol}$  et  $V_1 = V_2$  :  $\Delta S = R \ln 2 \simeq 5,8 \text{ J.K}^{-1}$

### b Application à la détermination de l'entropie de mélange



Soit un système de deux gaz de natures différentes modélisés par des gaz parfaits :  $S = \{GP1, GP2\}$ .

**Csqce** : Puisque les gaz sont des GP, ils n'interagissent pas entre eux (aucune interaction entre molécules).

→ Donc, tout se passe comme le gaz n°1 (resp. n°2) subissait une DJGL du volume  $V_1$  (resp.  $V_2$ ) vers le volume  $V_1 + V_2$ .

Cette interprétation qui considère deux DJGL de deux gaz initialement à la même température permet, sans calculs supplémentaires, de conclure que :

- les énergies internes des gaz ( $U_1$  et  $U_2$ ) et du système isolé ( $U = U_1 + U_2$ ) se conservent ;
- la température finale est identique à la température initiale des gaz (d'après la première loi de Joule
- la variation d'entropie du système des deux gaz est, puisque l'entropie est une fonction extensive :

$$\Delta S = \begin{cases} \Delta S_{1,DJGL} + \Delta S_{2,DJGL} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0 \\ \cancel{S} + {}^c S \end{cases}$$

**CI** : dans le cas où  $V_1 = V_2$  ( $n_1 = n_2 = n$ ), on a :  $\Delta S = {}^c S = 2nR \ln 2 > 0$ .

On retrouve, bien entendu, que le phénomène de diffusion d'un gaz dans un autre est une transformation irréversible ( ${}^c S > 0$ ).

**Rq :** L'application de ce calcul à deux gaz identiques dans chaque compartiment, par exemple du dioxygène, devrait conduire à  $\Delta S = 2nR \ln 2$ .

Pourtant, il n'y a aucune différence entre l'état final et l'état initial : l'opérateur peut enlever ou replacer la paroi sans qu'aucun paramètres d'état ne change, à commencer par la concentration molaire du gaz. L'évolution est alors adiabatique et réversible! On doit donc avoir, en réalité :  $\Delta S = 0$ . Ce problème est connu sous le nom de « paradoxe de Gibbs ».

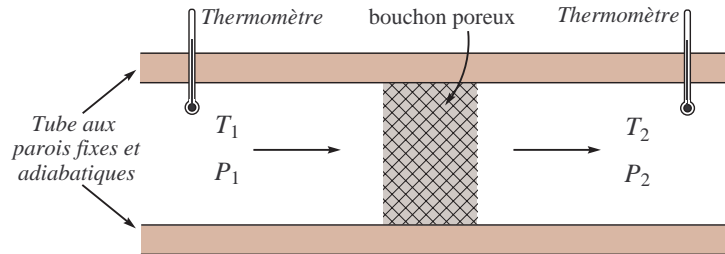
L'erreur que l'on commet dans calcul précédent vient de ce qu'on suppose, implicitement, que les molécules d'un même gaz sont discernables (numérotables car parfaitement localisables). Cependant, cette discernabilité ne repose sur aucun fondement objectif car il n'y alors aucune cause d'irréversibilité. Alors que dans le cas de deux gaz différents (dioxygène et argon par exemple), l'introduction d'une membrane semi-perméable (laissant passer les molécules d'argon dans un sens et celle de dioxygène dans l'autre) permettrait de séparer irréversiblement les gaz mélangés pour revenir à l'état initial.

## II Détente de Joule-Thomson (Joule-Kelvin)

### II.1 Description de l'expérience

Nous avons étudié la DJGL dans la section précédente. Cette détente s'effectue dans le vide et est, de fait, assez rapide.

À l'opposé, dans l'appareil de Joule-Thomson (1852), on force le gaz à s'écouler lentement le long d'un tuyau qui est obstrué en son milieu par un obstacle (bouchon poreux, verre fritté, coton tassé, robinet à pointeau, ...).



Les parois du tuyau sont rigides et adiabatiques.

La pression  $P_1$  en amont du tampon est plus forte que la pression  $P_2$  en aval (cette baisse de pression pouvant être comprise par l'existence de forces de frottements à la traversée du bouchon poreux provoquant un ralentissement du gaz et une diminution de pression).

**Hyp1 :** L'écoulement est suffisamment lent pour qu'on puisse considérer les pression  $P_1$ ,  $P_2$  et les températures  $T_1$ ,  $T_2$  uniformes de part et d'autre du bouchon poreux.

**Hyp2 :** On considère l'écoulement une fois atteint le régime stationnaire (ou permanent).

### II.2 Bilan énergétique

• En régime stationnaire, les grandeurs physique qui caractérisent un système peuvent dépendre des variables d'espace mais sont indépendantes du temps. Ainsi, en ce qui concerne la pression :

$$P_1 \neq P_2 \quad \text{mais} \quad \frac{dP_1}{dt} = \frac{dP_2}{dt} = 0$$

→ En chaque point fixe  $M$  de l'espace, les grandeurs physiques sont des constantes :

$$g = g(M, \mathbf{k}) = g(M)$$

→ Un système fixe dans le référentiel d'étude sera donc caractérisé par des grandeurs physiques constantes.

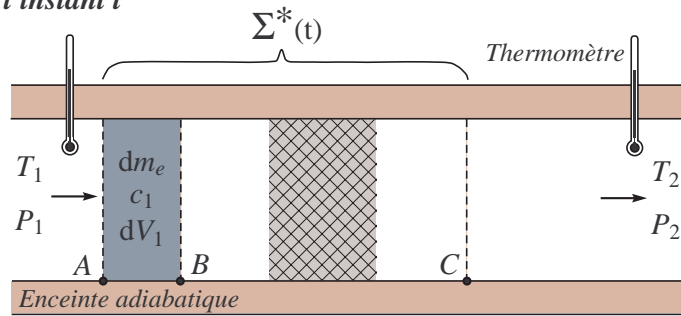
Choisissons comme système fixe la zone de l'espace de part et d'autre du bouchon poreux délimité par la surface  $\Sigma$ .

◇ **Définition :** On appelle :  
 - **surface de contrôle** la surface fixe  $\Sigma$   
 - et **volume de contrôle** son volume.

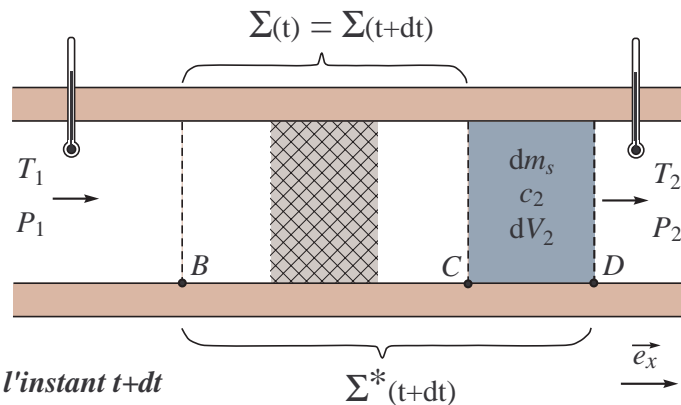
Comme le régime est stationnaire, on peut affirmer que la masse, l'énergie interne et l'entropie de ce système fixe sont constantes :

$$\left. \begin{aligned} M_\Sigma(t) &= M_\Sigma(t + dt) \\ U_\Sigma(t) &= U_\Sigma(t + dt) \\ S_\Sigma(t) &= S_\Sigma(t + dt) \end{aligned} \right\} (*)$$

A l'instant  $t$



A l'instant  $t+dt$



• Pour faire un bilan énergétique de l'écoulement de Joule-Thomson, il faut appliquer le premier principe.

**Mais le premier principe ne s'applique que pour des systèmes fermés** — *i.e.* pour des systèmes n'échangeant aucune matière avec l'« extérieur », donc de quantité de matière et de masse constantes. **Or,  $\Sigma$  est un système ouvert.**

→ Nous devons donc nous ramener à un système fermé, c'est-à-dire à un système délimité par une surface qui n'est traversée par aucune matière. Mais que choisir comme système ?

→ Si nous ne voulons pas que la surface de notre système fermé soit traversée par de la matière, il faut donc que cette surface accompagne la matière qui se déplace dans le tuyau.

**Déf :** On définit donc le **système fermé** délimité par la surface  $\Sigma^*$ , mobile dans le référentiel terrestre, constitué :

→ à l'instant  $t$  :

du système  $\Sigma$  et de la masse  $dm_e$  qui entrera dans  $\Sigma$  entre  $t$  et  $t + dt$

→ à l'instant  $t + dt$  :

du système  $\Sigma$  et de la masse  $dm_s$  qui est sortie de  $\Sigma$  entre  $t$  et  $t + dt$

• Comme ce système est fermé :

- sa masse se conserve :

$$M_{\Sigma^*}(t) = M_{\Sigma^*}(t + dt) \xrightarrow{(*)} M_{\Sigma}(t) + dm_e = M_{\Sigma}(t + dt) + dm_s \Rightarrow dm_e = dm_s \equiv dm$$

**CI :** Pendant la durée  $dt$ , en régime stationnaire, la masse  $dm$  entrante dans  $\Sigma$  est égale à la masse sortante de  $\Sigma$ . Il y a donc conservation du débit massique à la traversée du bouchon poreux :

$$D_{m,e} = D_{m,s} = D_m \equiv \frac{dm}{dt}$$

- on peut appliquer le premier principe entre  $t$  et  $t + dt$  :

$$\Delta U_{\Sigma^*} + \Delta \mathcal{E}_{k,M} + \Delta \mathcal{E}_{p,\text{ext}} = W + Q \text{ avec } \begin{cases} \Delta U_{\Sigma^*} & = \text{variation d'énergie interne de } \Sigma^* \\ \Delta \mathcal{E}_{k,M} & \simeq 0 \text{ écoulement lent} \\ \Delta \mathcal{E}_{p,\text{ext}} & = 0 \text{ tuyau horizontal} \\ W & = \text{travail des forces de pression amont/aval} \\ Q & = 0 \text{ (transformation adiabatique)} \end{cases}$$

$$\bullet \Delta U_{\Sigma^*} = U_{\Sigma^*}(t + dt) - U_{\Sigma^*}(t) = U_{dm_s} + \underbrace{U_{\Sigma}(t + dt) - U_{\Sigma}(t)}_{0 \text{ d'après } (*)} - U_{dm_e} = U_2 - U_1$$

$\Delta U_{\Sigma^*} = U_2 - U_1$  en notant :

-  $U_1 = u_1 dm$  : l'énergie interne d'une masse  $dm$  occupant un volume  $dV_1$  dans l'état thermodynamique  $\{P_1, T_1\}$

-  $U_2 = u_2 dm$  : l'énergie interne d'une masse  $dm$  occupant un volume  $dV_2$  dans l'état thermodynamique  $\{P_2, T_2\}$

◇ **Définition :** On appelle **travail de transvasement** le travail  $W$  des forces de pression en amont et en aval reçu par  $\Sigma^*$  :  $W = W_p + W_d$

-  $W_p$  le travail des forces pressantes en amont de  $\Sigma^*$  s'appelle le **travail de poussée**

-  $W_d$  le travail des forces pressantes en aval de  $\Sigma^*$  s'appelle le **travail de détente**

• On exprime  $W_p$  et  $W_d$  :

$$W_p = \int \delta W_p = \int_A^B \vec{F}_p \cdot d\vec{OM} = \vec{F}_p \cdot \vec{AB} = P_1 S \vec{e}_x \cdot AB \vec{e}_x = P_1 dV_1$$

$$W_d = \int \delta W_d = \int_C^D \vec{F}_d \cdot d\vec{OM} = \vec{F}_d \cdot \vec{CD} = -P_2 S \vec{e}_x \cdot CD \vec{e}_x = -P_2 dV_2$$

**Rq** : on aurait pu se contenter d'écrire :

- puisque le travail des forces pressantes *en amont* fait varier le volume de  $\Sigma^*$  *en amont* indépendamment de ce qui se passe *en aval* :

$$W_p = \int_{dV_1}^0 -P_{\text{ext}} \cdot d^2V = -P_1 \int_{dV_1}^0 d^2V = P_1 dV_1$$

- puisque le travail des forces pressantes *en aval* fait varier le volume de  $\Sigma^*$  *en aval* indépendamment de ce qui se passe *en amont* :

$$W_d = \int_0^{dV_2} -P_{\text{ext}} \cdot d^2V = -P_2 \int_0^{dV_2} d^2V = -P_2 dV_2$$

→ **Travail de transvasement** :  $W = W_p + W_d = P_1 dV_1 - P_2 dV_2$

• Le **1P** s'écrit donc :

$$\Delta U_{\Sigma^*} = W + Q \Rightarrow U_2 - U_1 = P_1 dV_1 - P_2 dV_2 \Leftrightarrow \underbrace{U_2 + P_2 dV_2}_{H_2} = \underbrace{U_1 + P_1 dV_1}_{H_1}$$

On a donc  $\Delta H_{dm} = H_2 - H_1 = 0$

avec :

- $H_1 = h_1 dm = (u_1 + P_1 v_1) dm$  : l'enthalpie d'une masse  $dm$  occupant un volume  $dV_1$  dans l'état thermodynamique  $\{P_1, T_1\}$
- $H_2 = h_2 dm = (u_2 + P_2 v_2) dm$  : l'enthalpie d'une masse  $dm$  occupant un volume  $dV_2$  dans l'état thermodynamique  $\{P_2, T_2\}$

**Propriété** : La détente de Joule-Thomson d'un gaz quelconque est une détente adiabatique, irréversible et « isenthalpique » :  $\forall \text{ gaz } H(T_2, P_2) = H(T_1, P_1)$

• Dans le cas d'un Gaz Parfait, l'énergie interne ne dépendant que de la température, on en déduit que la détente de Joule-Thomson d'un gaz parfait est une détente « isotherme » :

|                         |  |   |
|-------------------------|--|---|
| (EI)                    | $\xrightarrow{\text{DJT}}$<br>d'un gaz parfait | (EF)                                      |
| $P_1$<br>$H_1$<br>$T_1$ | $H_{\text{GP}} = H(T)$                         | $P_2 < P_1$<br>$H_2 = H_1$<br>$T_2 = T_1$ |

◇ **Généralisation** : On dira d'un fluide qu'il suit la **deuxième loi de Joule** lorsqu'il ne subit aucune variation de température lors d'une détente de Joule-Thomson.

• **Expérimentalement**, on mesure une **légère variation de la température**, qui correspond soit à un refroidissement, soit à un réchauffement en fonction des conditions initiales  $\{P_1, T_1\}$ .

|                         |   |   |
|-------------------------|---|---|
| (EI)                    | $\xrightarrow{\text{DJT}}$<br>d'un gaz réel | (EF)  |
| $P_1$<br>$H_1$<br>$T_1$ | $H = H(T, P)$                               | $P_2 < P_1$<br>$H_2$<br>$T_2 \neq T_1$<br>$ T_2 - T_1  \ll T_1$ |

• **Application au modèle d'un gaz de Joule** : Pour un gaz de Joule  $\begin{cases} P(V - nb) = nRT \\ U_{\text{GJ}} = U(T) \end{cases}$

L'énergie interne d'un gaz de Joule vérifie la première loi de Joule.

De plus, si la capacité thermique à volume constant est constante sur l'intervalle de température considéré, on a :



$$\frac{dU}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \equiv nC_{V_m} \Rightarrow U(T) = nC_{V_m}T \quad (\text{à une constante } U_0 \text{ près})$$

$$\text{Soit : } H_{GJ} = U_{GJ} + PV = nC_{V_m}T + nRT + nbP = n(C_{V_m} + R)T + nbP$$

$$\text{Rq : puisque } C_P \equiv \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = n(C_{V_m} + R) = C_V + nR :$$

un gaz de Joule vérifie, comme un GP, la relation de Mayer :  $C_P - C_V = R$ .

→ On peut donc écrire :  $H_{GJ} = nC_{P_m}T + nbP$ .

Pour une détente de Joule-Thomson entre l'état  $\{T_1, P_1\}$  et l'état  $\{T_2, P_2\}$ , on a :

$$\Delta H = 0 \Leftrightarrow C_{P_m}(T_2 - T_1) + b.(P_2 - P_1) = 0 \Rightarrow \Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{b}{C_{P_m}}(P_2 - P_1) > 0$$

**CI** : Le modèle du gaz de Joule ne permet d'interpréter que les DJT conduisant à une **élévation de la température du gaz**.

Réciproquement, les DJT d'un gaz conduisant à une augmentation de températures permettront d'accéder au coefficient  $b$  du modèle du gaz de Joule correspondant.

**Ex** : Cas du dioxyde de carbone  $CO_{2(g)}$  — Une DJT d'une mole de  $CO_{2(g)}$  l'amène de la température  $T_1 = 298 \text{ K}$  et la pression  $P_1 = 2 \text{ bars}$  à la pression  $P_2 = 1 \text{ bar}$ . On mesure  $\Delta T = 0,1 \text{ K}$ . On rappelle (§1.2) que  $C_{V_m} = 29,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

**Q** : Déterminer  $b$  dans le modèle d'un gaz de Joule.

$$\text{Rép : } C_{P_m} = C_{V_m} + R \text{ et } b = -C_{P_m} \frac{\Delta T}{P_2 - P_1} = -(29,8 + 8,314) \frac{0,1}{-10^5} = 3,81.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$$

### II.3 Bilan entropique

Considérons une masse  $m$  de fluide qui passe de l'état initial  $\{P_1, V_1\}$  à l'état final  $\{P_2, V_2\}$  :

|   |   |  |
|---|---|--|
| <p>(EI)</p>   | <p><b>DJT : adiab. irréversible « isenthalpique »</b></p> <p><math>Q = 0, W \neq 0</math> et <math>\Delta H = 0 / \overset{\epsilon}{S} = 0, \Delta S = \overset{c}{S} &gt; 0</math></p>  | <p>(EF)</p>                                      |
| $V_1$<br>$H_1$<br>$T_1$<br>$S_1$  | <p>(*) si gaz parfait</p>   | $V_2$<br>$H_2$<br>$T_2 = T_1$ (*)<br>$S_2 > S_1$ |
| <p>(EI)</p>   | <p><b>détente réversible isenthalpique hypothétique</b></p> <p><math>\delta Q_{\text{rév}} + VdP = dH_{\text{rév}} = 0 / \delta \overset{c}{S}_{\text{rév}} = 0, dS_{\text{rév}} = \delta \overset{\epsilon}{S}_{\text{rév}}</math></p> | <p>(EF)</p>                                      |
| $\Delta S = \begin{cases} \overset{\epsilon}{S} + \overset{c}{S} = \overset{c}{S} \\ \Delta S_{\text{rév, hyp}} = \int_{EI}^{EF} dS_{\text{rév}} = \int_{EI}^{EF} \frac{dH_{\text{rév}} - VdP}{T} = \int_{EI}^{EF} -\frac{V}{T} dP \end{cases}$ |   |  |

Quelle que soit la nature du fluide :  $\Delta S > 0$  car  $dP < 0$  (le gaz subit une détente) et on a toujours  $-\frac{V}{T} < 0$ .

Comme  $\Delta S = \overset{c}{S} > 0$ , on vérifie qu'au cours d'une DJT, transformation spontanée irréversible d'un fluide **thermiquement** isolé, ce dernier voit son entropie augmenter jusqu'à sa valeur maximale.

**Réciproquement**, on vérifie qu'une « compression » de Joule-Thomson ( $dP > 0$ ) n'aura jamais lieu spontanément, car cela impliquerait un terme de production  $\overset{c}{S}$  négatif, ce que le deuxième principe interdit.

• Dans le cas d'un **gaz parfait**, l'équation d'état permet d'écrire  $\frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$ , soit :

$$\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} -nR \frac{dP}{P} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} \rightarrow \Delta S_{GP} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

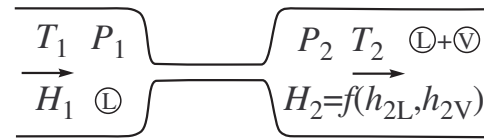
**A.N.** : Cas où  $n = 1 \text{ mol}$  et  $P_1 = 5P_2$  :  $\Delta S = R \ln 5 \simeq 13,4 \text{ J.K}^{-1}$

## II.4 Cas du réfrigérant R-134a dans une soupape d'étranglement

Un écoulement de réfrigérant R-134a<sup>1</sup> entre dans un tube capillaire à la pression  $P_1 = 8 \text{ bars}$ , sous forme liquide<sup>2</sup>, et en ressort à  $P_2 = 1,2 \text{ bars}$ , sous la forme d'un mélange de sa phase liquide et de sa phase vapeur.

**CI :** À la traversée du tube capillaire, le réfrigérant s'est donc partiellement vaporisé !

Pour être précis : un tout petit peu moins que 66% de la masse de réfrigérant reste en phase liquide et donc un tout petit peu plus que 34% s'est vaporisé.



Nous étudierons ce changement d'état (entre la phase liquide et la phase vapeur) de manière plus approfondie dans la leçon **T6**. Pour l'instant, intéressons-nous seulement à la variation de l'enthalpie d'une masse  $m$  de réfrigérant R-134a à la traversée du tube capillaire.

**Données :**

- enthalpie massique du R-134a liquide dans l'état initial :  $h_1 = 95,47 \text{ kJ.kg}^{-1}$
- enthalpie massique du R-134a liquide dans l'état final :  $h_{2L} = 22,49 \text{ kJ.kg}^{-1}$
- enthalpie massique du R-134a gazeux dans l'état initial :  $h_{2V} = 236,97 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$\Delta H = H_2 - H_1 = (h_2 - h_1).m$  où,  $h_2 = \frac{H_2}{m}$  note l'enthalpie *massique* du système dans l'état initial.

Par ailleurs, puisque l'enthalpie est une fonction d'état extensive, donc additive (en thermo. classique), et que le système dans l'état final est constitué de deux sous-systèmes que sont les deux phases du réfrigérant, on peut écrire :  $H_2 = H_{2L} + H_{2V} = h_{2L}.m_L + h_{2V}.m_V$

On a donc :  $h_2 = \frac{H_2}{m} = h_{2L} \frac{m_L}{m} + h_{2V} \frac{m_V}{m} = 22,49 \times 66\% + 236,97 \times 34\% \simeq 95,41 \text{ kJ.kg}^{-1}$

**CI :** Comme  $h_2 = h_1$  aux erreurs de mesures près, on en déduit :  $\Delta H = m.\Delta h = 0$ .

La détente de Joule-Thomson peut également être produite à travers un **tube capillaire** (réduction de la section du tuyau d'écoulement) et elle concerne un **fluide quelconque** (gaz, liquide, mélange de liquide et de gaz).

**Rq :** Pourquoi le R-134a est-il un fluide important ? Il est le remplaçant du R12, le fameux « freon 12 » fluide très utilisé dans les aérosols et les cycles frigorifiques jusqu'à ce qu'on se rende compte de son effet nocif sur la couche d'ozone (les fameux CFC ou HCFC, qui sont interdits d'usage depuis l'an 2000 dans les pays qui ont ratifié le protocole de Montréal, en 1987).

## II.5 Applications

On appelle « détendeur » les éléments qui produisent un effet Joule-Thomson (détente isenthalpique d'un fluide). De tels détendeurs ont trouvé de nombreuses applications selon qu'on désire produire une diminution de pression ou une diminution de température.

### a Détendeur des bouteille de gaz comprimés

Les gaz que l'on utilise sont souvent comprimés pour limiter le volume de stockage. Par exemple une bouteille de butane pour l'usage domestique ou d'air pour la plongée.

Dans les deux cas, le détendeur permet de ramener la pression du gaz à la pression ambiante, soit pour le brûler (butane) soit pour le respirer (air comprimé du plongeur : de 200 bars à 50/30 bars, de 50/30 bars à la pression ambiante respirée par le plongeur).

**Ex :** le détendeur ci-contre, adapté à des bouteille de butane de 13 kg, assure une pression de sortie  $P_2 = 28 \text{ mbar}$  et un débit massique  $D_m = 1300 \text{ g/h}$  pour une pression d'entrée  $P_1 = 0,2$  à  $7,5 \text{ bar}$ .



Détendeur de bouteille de butane

1. Le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, hydrocarbure halogéné de formule brute  $C_2H_2F_4$ , formule semi-développée  $F_3C-CF_2H$ .

2. En fait, il s'agit de « liquide saturé » ; nous expliquerons cette expression en **T6**.

### b Détendeur des réfrigérateurs et climatiseurs

On utilise un détendeur pour assurer la chute de température et de pression nécessaire, de manière à ce que le fluide frigorigène prenne un transfert thermique aux aliments du congélateur.

**Q :** Pourquoi le R-134a est-il un des fluides les plus utilisés dans les cycles de machines frigorifiques ?

Une partie de la réponse réside dans la seule donnée des températures  $T_1$  et  $T_2$  de l'exemple précédent : à l'entrée du détendeur,  $\theta_1 = 31,31^\circ\text{C}$  et la température du R-134a atteint en sortie du capillaire la valeur  $\theta_2 = 22,32^\circ\text{C}$ .

Ainsi, en une seule détente de Joule-Thomson provoque une variation de température  $\Delta\theta = -53,63^\circ\text{C}$  depuis des valeurs importantes de température ( $\theta_1 > 30^\circ\text{C}$ ) jusqu'à des valeurs très basses ( $\theta_2 < -20^\circ\text{C}$ ).

(1) Or, afin de favoriser le transfert thermique entre des aliments réfrigérés maintenus à  $-18^\circ\text{C}$  (congélateur), le fluide frigorigène doit circuler dans l'évaporateur à une température plus basse que celle des aliments.

(2) De même, le réfrigérant doit circuler dans le condenseur à une température toujours plus élevée que la température du milieu extérieur vers lequel la chaleur prise aux aliments est évacuée — laquelle peut atteindre  $35^\circ\text{C}$  (temp. de l'air de la cuisine en été p. ex.).

On voit que de telles températures limites sont facilement atteignables avec le R-134a, du moment qu'on amène sa pression à l'entrée du condenseur à une valeur suffisamment grande (8 bar sur l'exemple) — ce qui explique la présence du compresseur dans le cycle de fonctionnement d'un réfrigérateur. Nous reviendrons sur ce fonctionnement et d'autres raisons du choix du R-134a ou de l'ammoniac comme réfrigérants dans les deux prochaines leçons consacrées aux machines thermiques (T5) et aux changements d'états physiques (T6).

#### Principe de fonctionnement du détendeur thermostatique :

Le « Diaphragme » [1] est l'organe de commande du détendeur.

Il est relié à un « bulbe » [2] qui se trouve à la sortie de l'évaporateur. Ce bulbe est rempli d'un fluide susceptible de se vaporiser et donc d'exercer une pression sur le Diaphragme.

Le Diaphragme agit alors sur le « clapet » [4] qui tend à se dégager de son « siège » [3], modifiant ainsi le débit du détendeur en fonction des « besoins » de l'évaporateur (c'est-à-dire en fonction de la température requise de la vapeur en sortie de l'évaporateur).

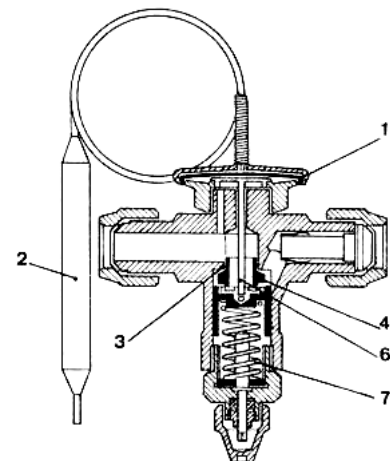
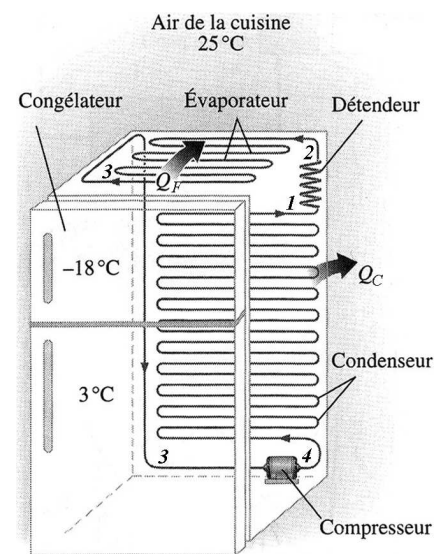
Le système est complété par un « ressort de réglage » [7] qui permet un ajustement correct du débit à travers le détendeur.

**Cl :** Ainsi, dans un détendeur thermostatique, tout se passe comme si on avait une détente de Joule-Thomson avec un bouchon poreux d'épaisseur auto-réglable.

**Rq :** Le détendeur est l'élément le plus compact d'un réfrigérateur. On est parvenu à le miniaturiser et à fabriquer des « mini-réfrigérateurs Joule-Thomson » : applications militaires (maintenir à basse température les capteurs infrarouges, circuit de guidage des missiles) et médicales (cf., p. ex. la cryochirurgie où une cryosonde à effet Joule-Thomson fixée à l'extrémité d'un endoscope peut brûler des tumeurs ou servir en chirurgie cardiaque). De tels instruments utilisent de l'azote, de l'argon ou du protoxyde d'azote comme fluide réfrigérant ( $T_2 \sim 100\text{ K} - 80\text{ K}$ )



Détendeur thermostatique pour climatiseur  
(fluide : R-22 ou R-407c)



### c La liquéfaction des gaz

La liquéfaction des gaz concerne la réfrigération à des températures inférieures à  $-100^{\circ}\text{C}$ . La réfrigération à ces basses températures présente beaucoup d'intérêt dans les secteurs alimentaire, médical, vétérinaire, industriel et de la physique.

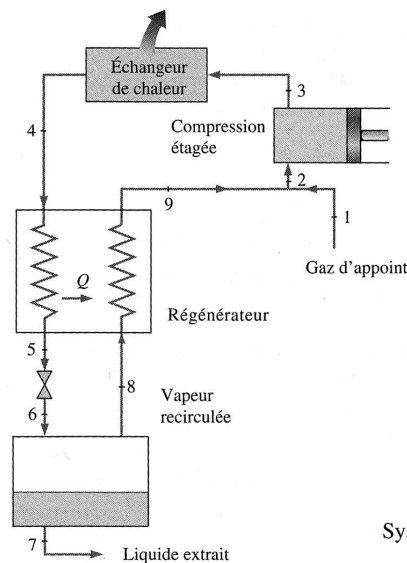
**Historique :** Joule tentait, avec la détente de Joule-Gay Lussac, de refroidir les gaz, avec pour but ultime de les liquéfier. La méthode s'avéra peu efficace : l'effet était trop faible. William Thomson (lord Kelvin) proposa à Joule de modifier son système de détente pour lui permettre de fonctionner en régime permanent ; il devenait possible de réinjecter en amont de l'appareil le gaz issu de l'une des détente, pour lui en faire subir une autre et cumuler ainsi les effets.

|      |  |                         |
|------|--|-------------------------|
| 1852 | Joule et Thomson (Angl.) parviennent à refroidir du $\text{CO}_2$ par détente de 2 bars à 1 bar pour atteindre une température de $-0,26^{\circ}\text{C}$  | $-0,26^{\circ}\text{C}$ |
| 1883 | Olszewski (Pologne) obtient quelques $\text{cm}^3$ de diazote et de dioxygène liquéfiés, 10 ans après la découverte de l'équation d'état de Van der Waals. | $77,3\text{ K}$         |
| 1898 | Sir James Dewar (Londres, Angl.) liquéfie du dihydrogène à $-253^{\circ}\text{C}$ .  | $20,4\text{ K}$         |
| 1908 | Kamerlingh Onnes (Leyde, Pays-Bas) obtient de l'hélium liquide à $-269^{\circ}\text{C}$  | $4,2\text{ K}$          |

— Historique de la liquéfaction des gaz obtenue par DJT —

#### Cycle de Linde-Hampson :

Le gaz d'appoint (l'état 1) est mélangé au gaz non condensé du cycle précédent. Le mélange résultant à l'état 2 subit une compression étagée jusqu'à l'état 3. Le gaz à haute pression est alors refroidi dans un échangeur (l'état 4), puis dans un régénérateur (l'état 5) par le gaz non condensé du cycle précédent. Il traverse un détenteur (l'état 6 après DJT), et la fraction liquide du mélange liquide-vapeur résultant est recueillie (l'état 7). La fraction vapeur est détournée vers le régénérateur pour refroidir le gaz pressurisé avant qu'il ne s'engage dans le détenteur. La vapeur poursuit sa course et est mélangée au gaz d'appoint. Le cycle recommence.



Système de Linde-Hampson pour liquéfier les gaz.

**Application :** Si le gaz est un mélange comme l'air, le liquide qui se forme peut être ensuite distillé pour séparer ses constituants. Cette technique est utilisée pour extraire l'azote, l'oxygène, le néon, l'argon, le krypton et le xénon de l'atmosphère.

**Les propulseurs Ariane IV et V :** un exemple de production et d'utilisation de gaz liquéfiés : L'usine de Kourou fournit aujourd'hui au CNES (Centre National d'Études Spatiales) l'hydrogène liquide utilisé comme ergol dans l'étage cryotechnique d'Ariane IV et dans celui d'Ariane V.

Ariane IV emporte 1,9 t d'hydrogène liquide et 8,8 t d'oxygène liquide.

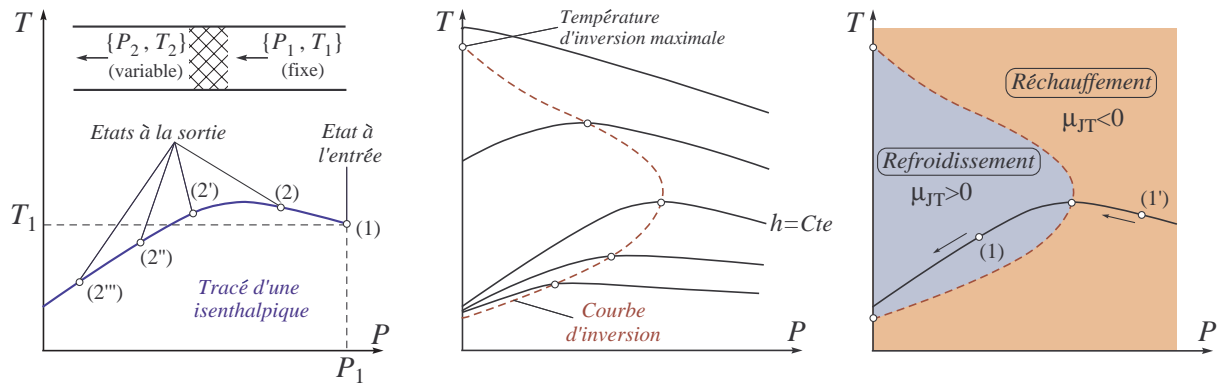
Ariane V emporte 27 t d'hydrogène liquide et 130 t d'oxygène liquide.

L'hydrogène et le dioxygène sont refroidis et liquéfiés en plusieurs étapes, mais la dernière comporte toujours une détente de Joule-Thomson.

L'hydrogène liquide est ensuite stocké dans cinq réservoirs semi-mobiles de  $320\text{ m}^3$  chacun (22 t capacité utile). Chacun de ces stockages est super-isolé sous-vide et le taux d'évaporation est inférieur à 0,3% par jour de la capacité stockée, en attendant le prochain lancement.

## II.6 Complément théorique : Température d'inversion

Pour savoir si la température d'un fluide augmente ou diminue à la suite d'une DJT, il faut tracer les courbes correspondant à une enthalpie constante dans le diagramme  $(T, P)$ .



Afin de produire ce diagramme, on mesure la température  $T_2$  et la pression  $P_2$  du fluide à la sortie d'un tube **pour divers bouchons poreux**, les conditions du fluide en entrée  $\{T, P_1\}$  demeurant bien entendu les mêmes dans toutes les expériences.

Si les expériences sont reprises avec d'autres conditions à l'entrée du tube, on peut tracer plusieurs courbes appelées « **isenthalpiques** » sur le diagramme  $(T, P)$ .

◇ **Définition** : On appelle **coefficient de Joule-Thomson** la pente d'une courbe isenthalpique dans le diagramme  $(T, P)$  du fluide considéré.

Il mesure la variation élémentaire  $dT$  de la température que provoque une variation élémentaire  $dP$  de la pression pendant une détente élémentaire isenthalpique du fluide :

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

Ainsi, pour une DJT élémentaire, lorsque

$$\mu_{JT} \begin{cases} < 0 : \text{la température du fluide croît} \\ = 0 : \text{la température du fluide est constante} \\ > 0 : \text{la température du fluide décroît} \end{cases}$$

On observe que certaines des courbes isenthalpiques passent par un maximum, c'est-à-dire un point où la pente est nulle :  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0$ .

La courbe en pointillés qui relie ces points maximaux est appelée la « **courbe d'inversion** » et la température en ces points, la « **température d'inversion** ». La température au point où la courbe d'inversion intercepte l'ordonnée ( $P = 0$ ) est appelée la « **température d'inversion maximale** ».

On remarque que le coefficient de Joule-Thomson (la pente d'une courbe isenthalpique) est négatif à droite de la courbe d'inversion ( $\mu_{JT} < 0$ ) et positif à gauche ( $\mu_{JT} > 0$ ).

Une détente isenthalpique se produit lorsqu'elle parcourt une courbe isenthalpique dans un diagramme  $(T, P)$  de la droite vers la gauche. Par conséquent, la température du fluide augmente durant une détente qui se produit du côté droit de la courbe d'inversion. La température du fluide diminue durant une détente qui se produit du côté gauche de la courbe d'inversion. **L'effet de refroidissement ne peut donc être réalisé à moins que la température du fluide soit inférieure à la température d'inversion maximale.**

Cela pose un **problème** pour les substances dont la température d'inversion maximale est bien en deçà de la température du milieu extérieur. Par exemple, la température d'inversion maximale de l'hydrogène est de  $-68^\circ\text{C}$ . Il faut donc abaisser la température de l'hydrogène au-dessous de  $-68^\circ\text{C}$  si on souhaite le refroidir davantage en recourant à une détente de Joule-Thomson.

On mesure ainsi les difficultés expérimentales rencontrées dans la liquéfaction des gaz de ce type (néon :  $T_{\text{inv}}(\text{Ne}) = 250 \text{ K}$ , dihydrogène :  $T_{\text{inv}}(\text{H}_2) = 205 \text{ K}$ , hélium 4 :  $T_{\text{inv}}(\text{He}) = 45 \text{ K}$ ).

→ Cf DM n°7



Instrument conçu par Olszewski pour la mesure de  $T_{\text{inv}}(\text{H}_2)$  par DJT (1901)

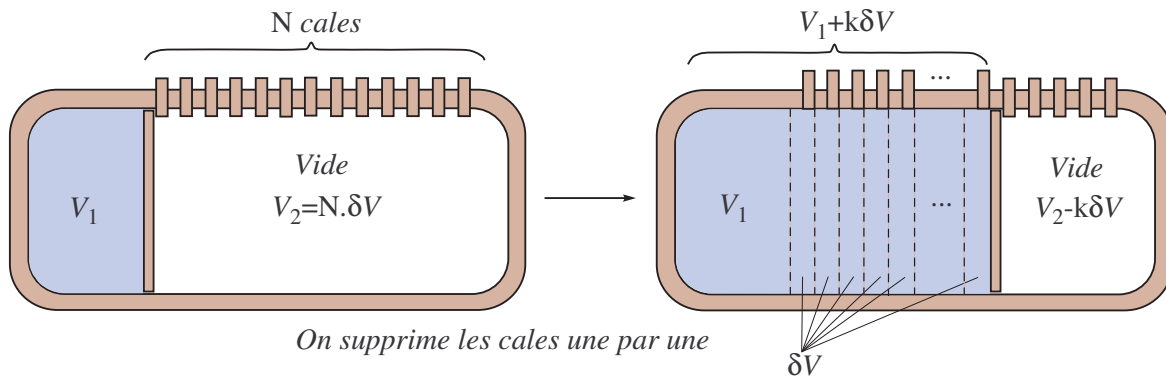
## III Exercices

À travailler par soi-même : Ex-T3.8 et le DM n°7

| Année | DJGL            | DJT            | Détendeur                                  | 1P et Syst. ouvert         |
|-------|-----------------|----------------|--|----------------------------|
| 2004  | CCP-TSI, ENAC   |                | Mines-Ponts,<br>CCP-MP, ENS-PSI<br>Bque PT |                            |
| 2005  |                 | CCP-Deug       | CCP-MP                                     |                            |
| 2006  | CCP-MP, CCP-TSI | CCP-MP, CCP-PC | E3a-MP, Bque PT                            | CCP-MP,<br>E3a-MP, ENS-PSI |
| 2007  | CNAGEI          |                | Mines-Ponts                                |                            |
| 2008  |                 |                | Bque PT                                    | E3a-PC                     |

— Sujets de concours concernant les thèmes de cette leçon —

## III.1 Détente de Joule-Gay Lussac quasistatique [d'après CCP-TSI 2004]



On peut imaginer une détente de Joule-Gay Lussac quasistatique à l'aide d'un récipient comportant  $N + 1$  compartiments,  $N$  étant très grand devant 1. Le premier compartiment contenant initialement  $n$  moles de gaz, supposé parfait, à la température  $T_1$ , a pour volume  $V_1$ . Le reste du récipient de volume  $V_2$  est « subdivisible » en  $N$  petits volumes identiques  $\delta V$  à l'aide de cales.

On peut donc augmenter le volume occupé par le gaz par petites quantités  $\delta V \simeq dV$ . On enlève pour cela une à une les cales. On attend à chaque fois le retour à l'équilibre avant d'enlever une nouvelle cale : le gaz est alors à chaque instant dans un état infiniment proche d'un état d'équilibre thermodynamique.

- 1) Exprimer l'entropie créée  ${}^cS_k$  associée à la suppression de la cloison  $k$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $\delta V$  et du volume  $V_k$  occupé par le gaz avant d'enlever la cloison  $k$ .
- 2) Que devient l'expression précédente en fonction de  $\epsilon_k = \frac{\delta V}{V_k} \ll 1$  (puisque  $N \gg 1$ ) ?
- 3) Exprimer la création d'entropie  ${}^cS$  du gaz correspondant à la suppression de toutes les cloisons en fonction des  ${}^cS_k$ ; en déduire son expression en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $V_1$  et  $V_2$ .
- 4) Comparer le résultat avec celui qu'on a établi en cours pour une DJGL « classique ». En procédant de façon quasistatique, a-t-on rendu la transformation réversible ?

## III.2 Détente de Joule-Thomson du dihydrogène

On fait subir à une mole de dihydrogène, initialement à la température  $T_1$ , une détente de Joule-Thomson ; sa température finale est  $T_2$ . La pression en amont est  $P_1$  et la pression en aval est  $P_2$ . Le dihydrogène obéit à l'équation d'état de Yang et Lee :  $P + \frac{a}{V^2} = -\frac{RT}{b} \ln \left( 1 - \frac{b}{V} \right)$ .

Son enthalpie s'écrit alors :  $H = C_{Pm}T + \left( \frac{b}{2} - \frac{2a}{RT} \right) P$ , en supposant  $a$  et  $b$  constants.

**Q :** Déterminer la variation de température  $\Delta T = T_2 - T_1$  en fonction de  $a$ ,  $b$ ,  $C_{Pm}$ ,  $T_1$ ,  $P_1$  et  $P_2$ .

**Données :**  $a = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}$ ;  $b = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ ;  $C_{Pm} = 28,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $T_1 = 273 \text{ K}$ ;  $P_1 = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  et  $P_2 = 10^5 \text{ Pa}$ .

**Solution Ex-III.1**

1) Lorsqu'on enlève la  $k^{\text{ième}}$  cale, on est ramené à l'étude d'une DJGL (transformation adiabatique et « isoénergétique ») du volume  $V_k$  vers le volume  $V_k + \delta V$ .

$$\text{Donc, pour un GP : } \Delta S_k = \Delta S_{k,\text{rév,hyp}} = \int \frac{d\mathcal{U} + PdV}{T} = \int_{V_k}^{V_k + \delta V} nR \frac{dV}{V},$$

soit, puisque la transformation est adiabatique ( $\dot{e}S_k = 0$ ) :  ${}^cS_k = \Delta S_k = nR \ln \frac{V_k + \delta V}{V_k}$

2)  ${}^cS_k = nR \ln \frac{V_k + \delta V}{V_k} = nR \ln(1 + \epsilon_k)$ , soit :  ${}^cS_k \simeq nR\epsilon_k$  : la variation d'entropie est un infiniment petit du premier ordre par rapport à une variation relative de volume  $\epsilon_k$  elle aussi du premier ordre.

$$3) {}^cS = \sum_k {}^cS_k = \sum_{k=1}^N nR \ln \frac{V_k + \delta V}{V_k} \text{ soit : } {}^cS = nR \ln \left( \prod_{k=1}^N \frac{V_k + \delta V}{V_k} \right)$$

On en déduit :

$${}^cS = nR \ln \left( \frac{V_1 + \delta V}{V_1} \times \frac{V_1 + 2\delta V}{V_1 + \delta V} \times \frac{V_1 + 3\delta V}{V_1 + 2\delta V} \times \dots \times \frac{V_1 + (N-1)\delta V}{V_1 + (N-2)\delta V} \times \frac{V_1 + V_2}{V_1 + (N-1)\delta V} \right)$$

$$\text{Soit : } {}^cS = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0$$

4) Le bilan entropique ( $\Delta S = {}^cS = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0$  et  $\dot{e}S = 0$ ) est exactement le même pour une DJGL « classique » et pour une DJGL quasistatique : une DJGL quasistatique est **irréversible**.

**Solution Ex-III.2**

Comme une DJT est « isenthalpique », on a

$$\Delta H = 0 \Leftrightarrow H_1 = H_2 \Leftrightarrow C_{Pm}T_1 + \left( \frac{b}{2} - \frac{2a}{RT_1} \right) P_1 = C_{Pm}T_2 + \left( \frac{b}{2} - \frac{2a}{RT_2} \right) P_2$$

Ainsi, la température finale  $T_2$  vérifie l'équation du second degré suivante :

$$T_2^2 - \left[ T_0 + \left( \frac{b}{2} - \frac{2a}{RT_1} \right) \frac{P_1}{C_{Pm}} - \frac{bP_2}{2C_{Pm}} \right] T_2 - \frac{2aP_2}{RC_{Pm}} = 0$$

Cette équation est de la forme :

$$T_2^2 + BT_2 + C = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} B = - \left[ T_0 + \left( \frac{b}{2} - \frac{2a}{RT_1} \right) \frac{P_1}{C_{Pm}} - \frac{bP_2}{2C_{Pm}} \right] \simeq -272,99 \text{ K} \\ \text{et } C = -\frac{2aP_2}{RC_{Pm}} \simeq -21,027 \text{ K}^2 \end{cases}$$

Le discriminant de cette équation est :  $\Delta = B^2 - 4.1.C = 74\,605 \text{ K}^2 \in \mathbb{R}^+$

L'équation possède donc deux solutions ; la seule physiquement acceptable est la racine positive :

$$T_2 = \frac{-B + \sqrt{\Delta}}{2} \rightarrow \Delta T = T_2 - T_1 = 0,06 \text{ K}$$

**CI** : la DJT du dihydrogène s'accompagne (elle aussi !) d'une augmentation de température à pression et températures usuelles.

**Q** : Pourquoi un détendeur de butane n'a qu'une pression de sortie de 28 *mbar* et un détendeur de propane une pression de sortie de 37 *mbar* ?

**Rép** : Le gaz est alimenté vers le brûleur par le biais d'un gicleur. Ce gicleur a le même diamètre pour le propane que pour le butane.

Le propane se compose de 3 hydrocarbures ( $C_3H_8$ ), alors que le butane en compte 4 ( $C_4H_{10}$ ). L'adjonction d'une quantité suffisante d'air (oxygène) permettra la combustion totale de ce gaz en dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et en eau ( $H_2O$ ). Si l'adjonction d'air est insuffisante, si les gicleurs utilisés ne sont pas les bons ou si la pression de réglage est incorrecte, vous pouvez provoquer une combustion incomplète. Si la combustion est incomplète, vous retrouverez de l'oxyde de carbone dans les gaz brûlés ( $CO$ ).

Il faut éviter autant que possible qu'une combustion insuffisante ne se produise.

Une cuisinière, par exemple, peut fonctionner tant avec du propane qu'avec du butane, sans que vous deviez adapter les gicleurs. Donc, si vous utilisez du gaz butane, qui contient 4 hydrocarbures, en combinaison avec un détendeur de propane d'une pression de sortie de 37 *mbar*, vous envoyez une trop grande quantité de gaz et d'hydrocarbures vers le brûleur et la combustion ne se fait pas correctement. Vous le remarquerez aux extrémités jaunes des flammes.

Au contraire, si vous utilisez du gaz propane (3 hydrocarbures) avec un détendeur butane, en sachant que vous n'adaptez pas le gicleur, vous injectez trop peu de gaz dans le brûleur et la combustion est également mauvaise dans ce cas.

**CI** : Veillez toujours à utiliser le détendeur correspondant au gaz utilisé.