

Gaz parfaits, gaz réels et phases condensées :

1. Modèle du Gaz Parfait, modèle de Van der Waals :

a) $\rho = m/V = n.M/V$ avec $PV = nRT$ donc $\rho = PM/(RT)$

A.N. : $v = 1/\rho$ par définition d'où $v = 0,142 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Le volume molaire $V_m = V/n = RT/P$ donne accès à la pression P.

$V_m = V/(m/M) = M.v$ soit avec $v = 0,142 \text{ m}^3/\text{kg}$ et $M = 44 \text{ g.mol}^{-1}$: $V_m = 6,24.10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$.

et donc $P = RT/V_m$ qui fournit : $P = 4,97 \text{ bar}$.

(attention aux unités !).

b) $(P + a/V^2).(V - b) = RT$ pour une mole.

Pour le CO_2 : $a = 0,3656.10^{-6} \text{ kN.m}^4.\text{mol}^{-2}$ et $b = 0,0428.10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$.

On tire : $P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ A.N. : $P = 4,94 \text{ bar}$

c) En assimilant les molécules du gaz à des sphères de rayon r, le covolume molaire sera le volume occupé

par une mole de sphères de rayon r : $b = \frac{4}{3}\pi r^3.N_A$

On en déduit : $r = \left(\frac{3b}{4\pi.N_A}\right)^{1/3}$ A.N. : $r = 2,67.10^{-10} \text{ m}$ ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la taille des molécules de CO_2 .

2. Vitesse quadratique moyenne :

a) La pression cinétique est proportionnelle à la température absolue T : $P = (1/3)N_V.m.u^{*2}$ où la vitesse quadratique $u^* = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Mais la vitesse quadratique moyenne d'un gaz parfait monoatomique n'est pas proportionnelle à la température absolue T, elle est proportionnelle à sa racine carrée.

b) Energie cinétique moyenne de O_2 : $E = (5/2).kT$ par molécule. (correspond aux mouvement de translation (3) et de rotation (2), accessibles à ces molécules diatomiques).

Le seul terme $(3/2).kT$ est rattaché au mouvement de translation des molécules, mettant en jeu une énergie

cinétique d'expression : $\frac{1}{2}mv^{*2} = \frac{3}{2}kT$

on aura donc : $v^* = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ résultat identique au cas du Gaz Parfait Monoatomique.

On donne $u = v^* = 450 \text{ m/s}$ pour le dioxygène.

Pour l'hélium $v_{\text{He}}^* = v^* \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{He}}}}$ A.N. : $v_{\text{He}}^* = 1270 \text{ m/s}$.

L'énergie interne contenue dans l'échantillon, soit pour 2 moles de dioxygène et 5 moles de He, vaut :

$$U = 2.N_A \cdot \frac{5}{2}kT + 5.N_A \cdot \frac{3}{2}kT$$

On tire T de $v^* = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ donc : $T = \frac{M_{\text{O}_2}v^{*2}}{3R} = 260 \text{ K}$.

$$U = (5R + 15R/2)T = 27 \text{ kJ}.$$

3. Tables thermodynamiques et équation d'état d'un gaz réel :

1°) Le premier tableau montre que l'énergie interne U dépend du volume V à température fixée. Donc U est fonction de T et V : le gaz ne respectant pas la première loi de Joule, ce n'est pas un gaz parfait.

Par ailleurs, on peut aussi constater que le produit $P.V$ n'est pas invariant dans le premier tableau, alors que la température est fixée, ce qui mène à la même conclusion.

Le coefficient a peut être calculé en utilisant les états :

$$(1) : P_1 = 1,00 \text{ bar} ; V_1 = 6,43 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} ; U_1 = 56,33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$(2) : P_2 = 100 \text{ bar} ; V_2 = 5,90 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} ; U_2 = 54,78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour ces deux états $T = 500^\circ\text{C} = 773 \text{ K}$.

$$U_1 - U_2 = \left(U_{GP(773K)} - \frac{a}{V_1} \right) - \left(U_{GP(773K)} - \frac{a}{V_2} \right)$$

$$\text{D'où : } a = \frac{U_1 - U_2}{\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}} \quad \text{A.N. : } a = 0,923 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}.$$

Conformément aux consignes du texte, b sera calculé en employant l'état (2). De l'équation d'état de Van

$$\text{der Waals, on tire : } b = V_2 - \frac{RT}{P_2 + \frac{a}{V_2^2}} \quad \text{A.N. : } b = 8,20 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Cette démarche a eu pour but de recoller le modèle de Van der Waals sur les données expérimentales (du moins celles des états (1) et (2)). On teste la validité de ce modèle par une confrontation des valeurs théoriques et expérimentales pour l'état (3) intermédiaire :

$$(3) : P_3 = 40,0 \text{ bar} ; V_3 = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} ; U_3 = 55,77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; T_3 = 773 \text{ K}.$$

On calcule par le modèle de Van der Waals :

$$U_3 = U_1 + \left(\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_3} \right) \quad \text{soit } U_3 = 55,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{écart de } 0,04 \%$$

$$T_3 = \frac{\left(P_3 + \frac{a}{V_3^2} \right) (V_3 - b)}{R} = 779 \text{ K} \quad \text{écart de } 0,8 \%$$

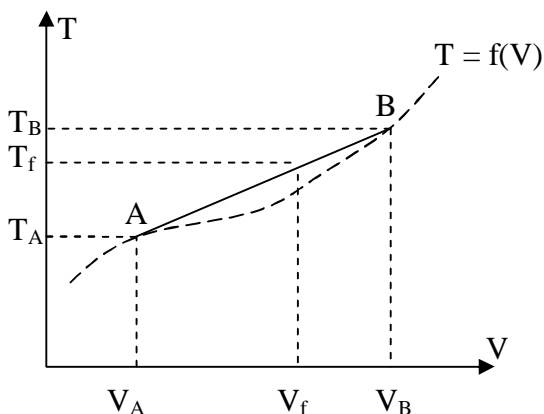
2°) Détente isochore : par définition $V_f = V_i$.

On lit : $V_i = V_2 = 5,90 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ dans le premier tableau.

Le second tableau montre que la température finale sera comprise entre 320°C et 340°C car V_f est compris entre les volumes $5,77 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $6,18 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

On peut préciser la valeur de T_f par interpolation linéaire : la relation entre la température T et le volume V est a priori inconnue, mais on considère par approximation que sous la pression $P = 70 \text{ bar}$ et entre $T = 320^\circ\text{C}$ et $T = 340^\circ\text{C}$, la température est une fonction affine du volume.

Il suffit d'écrire de deux façons la pente du segment [AB] :



$$\frac{T_f - T_A}{V_f - V_A} = \frac{T_B - T_A}{V_B - V_A} \quad \text{dont on tire :}$$

$$T_f = T_A + \frac{V_f - V_A}{V_B - V_A} (T_B - T_A)$$

$$\text{A.N. : avec } V_f = V_i = 5,90 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, T_f = 326^\circ\text{C}.$$

La même méthode d'interpolation linéaire est employée pour évaluer l'énergie interne finale U_f . Comme V_f est compris entre les volumes $5,77 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $6,18 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, d'après le second tableau, U_f sera comprise entre 48,38 et 49,32 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Par interpolation :
$$U_f = U_A + \frac{V_f - V_A}{V_B - V_A} (U_B - U_A)$$

A.N. : $U_f = 48,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc $\Delta U = U_f - U_i = -6,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. Equation d'état d'un liquide :

a) Pour $T = T_o$ et $P = P_o$, $V = A = V_o = 1,00 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

b) $V(T, P) = V_o \cdot \exp[\alpha(T - T_o) - \chi_T \cdot (P - P_o)]$ amène pour $T = T_o$ et $P = 1000 \text{ bar}$: $V = 0,95 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.
Le volume de l'eau ne varie donc que de 5% quand la pression passe de 1 à 1000 bar : l'eau est un fluide très peu compressible.
Un gaz qui subirait la même variation de pression verrait son volume divisé par un facteur 1000 (à moins qu'il ne se liquéfie entre temps... !).

c) $V = V_o = \text{cste}$ (bouteille rigide). L'équation d'état reliant P et T : $V(T, P) = V_o \cdot \exp[\alpha(T - T_o) - \chi_T \cdot (P - P_o)]$

avec ici $V = V_o$ implique :
$$P - P_o = \frac{\alpha}{\chi_T} (T - T_o)$$

A.N. : $P = 1,8 \cdot 10^3 \text{ bar}$, la bouteille va exploser avant que cette pression ne soit atteinte.

Pour un Gaz Parfait subissant la même variation de température, dans ces conditions isochores, on aurait : $P = P_o \cdot (T/T_o)$. A.N. : $P = 2,00 \text{ bar}$, un Gaz Parfait est beaucoup plus compressible.

5. Variation de volume pour le cuivre :

Les variations de volume sont très faibles, identifiables aux différentielles. A partir de la définition de α et de χ_T et en identifiant variations et différentielles on aura $\Delta V = \alpha \cdot V_o \cdot \Delta T$ pour une variation de température ΔT ou $\Delta V = -\chi_T \cdot V_o \cdot \Delta P$ pour une variation de pression ΔP .

1°) $\Delta V = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$.

2°) $\Delta V = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$.

6. Mélange idéal de gaz parfaits :

1°) $PV = (m/M)RT$ d'où $m = MPV/(RT)$. attention : conversions d'unités.

Pour H_2 : $P = 250 \text{ mmHg} = (250/760) \cdot 1,01 \cdot 10^5 = 3,33 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $m = 6,15 \cdot 10^{-2} \text{ g}$

de même pour O_2 : $m = 2,41 \text{ g}$

de même pour N_2 : $m = 1,75 \text{ g}$

2°) Calculons les nombres de moles correspondant : $n_{\text{H}_2} = 6,15 \cdot 10^{-2} \text{ g} / (2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,0308 \text{ mol}$;

$n_{\text{O}_2} = 2,41 \text{ g} / (32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,0753 \text{ mol}$; $n_{\text{H}_2} = 1,75 \text{ g} / (28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,0625 \text{ mol}$.

D'où les fractions molaires $x_i = n_i / n_{\text{tot}}$ avec $n_{\text{tot}} = 0,1686 \text{ mol}$

soit : $x_{\text{H}_2\text{m}} = 0,015$; $x_{\text{H}_2} = 0,18$; $x_{\text{O}_2\text{m}} = 0,570$; $x_{\text{O}_2} = 0,446$;

Les titres massiques répondent à la relation : $x_{\text{im}} = m_i / m_{\text{tot}}$ où $m_{\text{tot}} = 4,22 \text{ g}$ soit $x_{\text{N}_2\text{m}} = 0,415$; $x_{\text{N}_2} = 0,371$.

Pression totale : par l'équation du gaz parfait $P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}}RT/V$ soit $P_{\text{tot}} = 0,207 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Pressions partielles : par la loi de Dalton $P_i = x_i \cdot P_{\text{tot}}$ soit numériquement :

$P_{\text{H}_2} = 3,76 \cdot 10^3 \text{ Pa}$; $P_{\text{O}_2} = 9,22 \cdot 10^3 \text{ Pa}$; $P_{\text{N}_2} = 7,68 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.