

Gaz parfaits, gaz réels et phases condensées :

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

a) Un échantillon de dioxyde de carbone ($M = 44 \text{ g/mol}$) est supposé avoir le comportement d'un gaz parfait. Son volume massique est, dans l'état envisagé, $v = 7,05 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kg}$ et sa température $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Donner sa masse volumique en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Que vaut son volume molaire ? A quelle pression se trouve-t-il ?

b) On donne l'équation de Van der Waals : $(P + a/V^2) \cdot (V - b) = RT$ pour une mole.
Pour le CO_2 : $a = 0,3656 \cdot 10^{-6} \text{ kN}\cdot\text{m}^4\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 0,0428 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Le volume molaire et la température restant inchangée par rapport au cas précédent, calculer la pression du gaz pour ce modèle.

c) En assimilant les molécules du gaz à des sphères de rayon r , estimer r à partir du covolume molaire b . Conclusion ?

2. Vitesse quadratique moyenne :

a) La pression cinétique est proportionnelle à la température absolue T ; la vitesse quadratique moyenne d'un gaz parfait monoatomique est proportionnelle à la température absolue T .

De ces deux affirmations, une seule est vraie, laquelle ?

b) A la température T , un récipient renferme 2 moles de dioxygène ($M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g/mol}$) et 5 moles d'hélium ($M_{\text{He}} = 4 \text{ g/mol}$). On suppose que l'énergie cinétique moyenne des molécules de dioxygène vaut $E = (5/2)kT$. La vitesse quadratique moyenne du dioxygène est $u = 450 \text{ m/s}$. Calculer la vitesse quadratique moyenne de l'hélium. Calculer l'énergie interne du mélange.

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

1°) Le tableau ci-dessous donne avec trois chiffres significatifs le volume molaire V , en $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, et l'énergie interne molaire U , en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, de la vapeur d'eau à la température de $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ pour différentes valeurs de pression, en bars. On donne $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

P	1,00	10,0	20,0	40,0	70,0	100
V	$6,43 \cdot 10^{-2}$	$6,37 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$8,68 \cdot 10^{-4}$	$5,90 \cdot 10^{-4}$
U	56,33	56,23	56,08	55,77	55,47	54,78

Justifier sans calcul que la vapeur d'eau ne se comporte pas comme un gaz parfait.

On se propose d'adopter le modèle du gaz de Van der Waals, pour lequel on a :

$$(P + a/V^2) \cdot (V - b) = RT \text{ pour équation d'état (écrite pour une mole de gaz),}$$

et $U = U_{\text{GP}}(T) - a/V$ pour expression de l'énergie interne molaire.

Calculer le coefficient a en utilisant les énergies internes des états à $P = 1,00 \text{ bar}$ et $P = 100 \text{ bar}$. Calculer b en utilisant l'équation d'état de l'état à $P = 100 \text{ bar}$.

Quelles valeurs obtient-on pour U à $P = 40 \text{ bar}$? Quelle température obtient-on alors en utilisant l'équation d'état avec $P = 40 \text{ bar}$ et $V = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Conclure sur la validité du modèle.

2°) On réalise une détente isochore, c'est à dire à volume constant, d'une mole de vapeur d'eau de l'état initial (1) ($T_1 = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_1 = 100 \text{ bar}$) à l'état final (2) ($T_2 = ?$, $P_2 = 70 \text{ bar}$). Le tableau ci-dessous donne le volume molaire V , en $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, et l'énergie interne molaire U , en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, de la vapeur d'eau sous $P = 70 \text{ bar}$ pour différentes valeurs de température t en $^\circ\text{C}$.

t	300	320	340	360	380	400
V	$5,31 \cdot 10^{-4}$	$5,77 \cdot 10^{-4}$	$6,18 \cdot 10^{-4}$	$6,54 \cdot 10^{-4}$	$6,87 \cdot 10^{-4}$	$7,20 \cdot 10^{-4}$
U	47,30	48,38	49,32	50,17	50,96	51,73

Déterminer la température finale T_2 et la variation d'énergie interne $U_2 - U_1$ subie dans la détente.

R : 1°) En considérant l'expression de U pour les états $p = 1,00 \text{ bar}$ et $p = 100 \text{ bar}$, on tire : $a = 0,923 \text{ usi}$. De l'équation d'état, pour l'état $p = 100 \text{ bar}$, on tire : $b = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Pour $p = 40 \text{ bar}$: $U = 55,75 \text{ kJ/mol}$; $T = 779 \text{ K}$. Ecart faible entre modèle et valeur expérimentales.

2°) $V_i = V_f = 5,90 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ /mol}$. Sur le tableau fourni : $5,77 \cdot 10^{-4} < V_f < 6,18 \cdot 10^{-4}$; par interpolation linéaire, ayant $320 \text{ °C} < T_f < 340 \text{ °C}$ on trouve $T_f = 326 \text{ °C}$, et de même $U_f = 48,66 \text{ kJ/mol}$.

4. Equation d'état d'un liquide :

Un kilogramme d'eau liquide est caractérisé dans un certain domaine de température et de pressions autour de l'état (0) où $P_0 = 1,00 \text{ bar}$, $T_0 = 293 \text{ K}$ et $V_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, par un coefficient de dilatation isobare $\alpha = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et par un coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = 5,00 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ constants.

a) L'équation d'état $V = f(P, T)$ du liquide s'écrit : $V = A \cdot \exp [\alpha \cdot (T - T_0) - (P - P_0) \cdot \chi_T]$. Déterminer A .

b) Calculer le volume massique de l'eau sous $P = 1000 \text{ bars}$ à $T = 293 \text{ K}$. Commenter.

c) Un kilogramme d'eau liquide est enfermé dans une bouteille métallique de volume V_0 constant. Par suite d'un incendie, la température passe de $T_0 = 293 \text{ K}$ à $T = 586 \text{ K}$. Calculer la pression P dans le récipient. Reprendre le calcul pour un gaz parfait. Commenter.

R : b) Pour $p = 1000 \text{ bar}$ à 293 K , $v = 0,95 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; c) $P = 1800 \text{ bar}$. Pour un GP on aurait $P = 2,00 \text{ bar}$.

5. Variation de volume pour le cuivre :

Un morceau de cuivre de volume $V = 20 \text{ cm}^3$ est pris initialement sous la pression $p = 1,013 \text{ bar}$ à la température $T = 295 \text{ K}$.

1°) On porte la température à $T' = 295,5 \text{ K}$, toujours sous $p = 1,013 \text{ bar}$. Déterminer la variation de volume correspondante.

2°) A partir de l'état initial, on porte maintenant la pression à $1,063 \text{ bar}$, en maintenant la température à 295 K .

Déterminer la variation de volume correspondante.

Données : pour le cuivre : $\alpha = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; $\chi_T = 7,2 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$.

R : les variations de volume sont très faibles, identifiables aux différentielles : $\Delta V = \alpha \cdot V_0 \cdot \Delta T$ ou $\Delta V = -\chi_T \cdot V_0 \cdot \Delta p$.

6. Mélange idéal de gaz parfaits :

3 récipients contiennent respectivement H_2 , O_2 et N_2 dans les conditions suivantes :

- pour H_2 : $V = 2,25 \text{ L}$, $p = 250 \text{ mmHg}$, $t = 20,0 \text{ °C}$ ($M_{\text{H}_2} = 2 \text{ g/mol}$)
- pour O_2 : $V = 5,50 \text{ L}$, $p = 250 \text{ mmHg}$, $t = 20,0 \text{ °C}$ ($M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g/mol}$)
- pour N_2 : $V = 1,40 \text{ L}$, $p = 760 \text{ mmHg}$, $t = 0,0 \text{ °C}$ ($M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g/mol}$)

On donne : $760 \text{ mmHg} = 1,01 \text{ bar}$.

1°) Calculer la masse de chaque gaz en les supposant parfaits.

2°) On mélange ces gaz dans un même récipient, de volume $18,5 \text{ L}$, à la température de 0 °C . On suppose le mélange idéal : les pressions partielles des gaz sont proportionnelles aux fractions molaires dans le mélange.

Calculer, pour chaque gaz, sa fraction massique, sa fraction molaire et sa pression partielle. Que vaut la pression totale ?

R : 1°) attention : conversions d'unités. 2°) $x_{\text{H}_2\text{m}} = 0,015$; $x_{\text{H}_2} = 0,18$; $x_{\text{O}_2\text{m}} = 0,570$; $x_{\text{O}_2} = 0,446$; $x_{\text{N}_2\text{m}} = 0,415$; $x_{\text{N}_2} = 0,371$. $P_{\text{tot}} = 0,207 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. $P_i = x_i \cdot P_{\text{tot}}$