

Correction CTE – TD 1

Gaz et phases condensées

I - Fuite d'hélium

1. D'après la loi des gaz parfaits :

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT \quad \text{soit} \quad m = \frac{MpV}{RT} = 3,4 \text{ g}$$

La densité particulière est reliée au nombre total d'atomes N contenus dans la bouteille et à son volume par $n^* = N/V$. Ainsi, l'équation d'état donne

$$pV = nRT = \frac{N}{N_A}RT \quad \text{soit} \quad n^* = \frac{pN_A}{RT} = 5,1 \cdot 10^{25} \text{ atomes/m}^3$$

2. Pour un gaz parfait monoatomique

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

avec $m = M/N_A$ et $k_B = R/N_A$. Soit

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

3. La masse restante m est donnée par $m' = \frac{Mp'V}{RT} = 2,0 \text{ g}$. Et donc

$$\Delta m = m - m' = 1,4 \text{ g}$$

4. Dans ce nouvel état, on aurait

$$pV = \frac{m'}{M}RT'' \quad \text{donc} \quad T'' = \frac{MpV}{m'R} \quad \text{d'où} \quad T'' = \frac{p}{p'}T' = 435 \text{ K}$$

II - Gaz parfait dans une enceinte

Nous pouvons faire le bilan des forces s'appliquant sur le piston. En prenant une axe Oz vertical vers le haut, nous avons

- son poids $\vec{P} = -mg\vec{e}_z$;
- la force de pression exercée par l'air extérieur : $\vec{F}_{p,ext} = -P_0S\vec{e}_z$;
- la force de pression exercée par l'air intérieur : $\vec{F}_{p,int} = +P_iS\vec{e}_z$;
- éventuellement la force exercée par la masse supplémentaire, égale à son poids : $\vec{P}_M = -Mg\vec{e}_z$.

1. Le piston est à l'équilibre, on a donc $-mg + (P_1 - P_0)S = 0$ soit $P_1 = P_0 + \frac{mg}{S}$. On en déduit, grâce à

l'équation d'état des gaz parfaits $P_1 \cdot Sh_1 = nRT_0$ et donc
$$h_1 = \frac{nRT_0}{mg + P_0S}$$
.

2. On est toujours à l'équilibre mécanique, on a donc $P_2 = P_1 = P_0 + \frac{mg}{S}$. La température a en revanche changé et vaut T , en appliquant la loi des gaz parfaits, on trouve
$$h_2 = \frac{nRT}{mg + P_0S}$$
.

3. Maintenant le piston doit en plus supporter la masse M . La pression vaut donc $P_3 = P_0 + \frac{(m+M)g}{S}$. La hauteur se déduit par le même raisonnement que précédemment :
$$h_3 = \frac{nRT}{(m+M)g + P_0S}$$
.

4. De façon similaire, on trouve $P_4 = P_3$ et
$$h_4 = \frac{nRT_0}{(m+M)g + P_0S}$$

III - Pression et forces

1. On écrit les conditions d'équilibre mécanique des deux pistons :

$$\text{Piston 1 : } m_1g + P_0S_1 = PS_1$$

$$\text{Piston 2 : } m_2g + P_0S_2 = PS_2$$

En éliminant les pressions P_0 et P , on trouve

$$\boxed{m_1S_2 = m_2S_1} \quad \text{ou} \quad \boxed{\frac{m_1}{S_1} = \frac{m_2}{S_2}}$$

L'hypothèse d'un gaz parfait n'a pas été utilisée, seuls l'équilibre mécanique et l'hypothèse d'une pression uniforme dans le réservoir sont nécessaires¹. On peut également constater que la hauteur des pistons est indifférente : toutes les positions sont positions d'équilibre si la condition précédente est vérifiée.

2. En considérant le solide constitué du piston 1 avec la surcharge M_1 , la condition d'équilibre s'écrirait $(m_1 + M_1)S_2 = m_2S_1$, ce qui est incompatible avec l'expression précédente : $m_1S_2 = m_2S_1$. L'équilibre est donc impossible, et le piston 1 tombe jusqu'à atteindre la butée.

La pression du gaz dans le réservoir est alors donnée par l'équilibre du piston 2 : $m_2g + P_0S_2 = PS_2$ soit

$$\boxed{P = P_0 + \frac{m_2g}{S_2}}$$

La pression dans le réservoir est donc la même que celle déterminée à la question 1. La température n'ayant pas varié non plus, il en est de même pour le volume et ainsi $V = V_0$.

3. Avec les deux masses supplémentaires, la condition d'équilibre obtenue précédemment, sans appui avec les butées, se réécrit

$$(m_1 + M_1)S_2 = (m_2 + M_2)S_1$$

Sachant que $m_1S_2 = m_2S_1$, cette expression se simplifie en $M_1S_2 = M_2S_1$. Trois cas sont envisageables :

- si $M_1S_2 > M_2S_1$, l'équilibre est impossible, on retrouve la situation de la question précédente : le piston 1 tombe jusqu'en butée et la pression du gaz est donnée par l'équilibre du piston 2 :

$$P = P_0 + \frac{(m_2 + M_2)g}{S_2}$$

La température ne change pas, donc, d'après la loi des gaz parfaits, le produit PV est constant, on en déduit

$$V = V_0 \frac{P_0S_2 + m_2g}{P_0S_2 + (m_2 + M_2)g}$$

- si $M_1S_2 < M_2S_1$, l'équilibre est impossible, on a une situation similaire en inversant les deux pistons : le piston 2 tombe jusqu'en butée et la pression du gaz est donnée par l'équilibre du piston 1 :

$$P = P_0 + \frac{(m_1 + M_1)g}{S_1} \quad \text{et} \quad V = V_0 \frac{P_0S_1 + m_1g}{P_0S_1 + (m_1 + M_1)g}$$

- si $M_1S_2 = M_2S_1$: on retrouve la situation de la question 1, les deux pistons sont à l'équilibre sous l'effet des seules forces de pressions, leur position est indifférente, et on a

$$P = P_0 + \frac{(m_1 + M_1)g}{S_1} = P_0 + \frac{(m_2 + M_2)g}{S_2} \quad \text{et} \quad V = V_0 \frac{P_0S_1 + m_1g}{P_0S_1 + (m_1 + M_1)g} = V_0 \frac{P_0S_2 + m_2g}{P_0S_2 + (m_2 + M_2)g}$$

IV - Transformations de masses d'eau

1. L'état initial est de la vapeur d'eau sèche, donc de l'eau monophasée vapeur, donc à droite de la courbe rosée, sur l'isotherme à 300 °C. Le refroidissement est réalisé à volume constant, donc représenté par un segment parallèle à l'axe des ordonnées. Il y a deux possibilités : ou bien à 150 °C l'eau est encore entièrement sous forme de vapeur sèche (1), ou bien elle a commencé à se liquéfier et est dans un état diphasé liquide-vapeur (2). Voir figure 1.1.

1. .

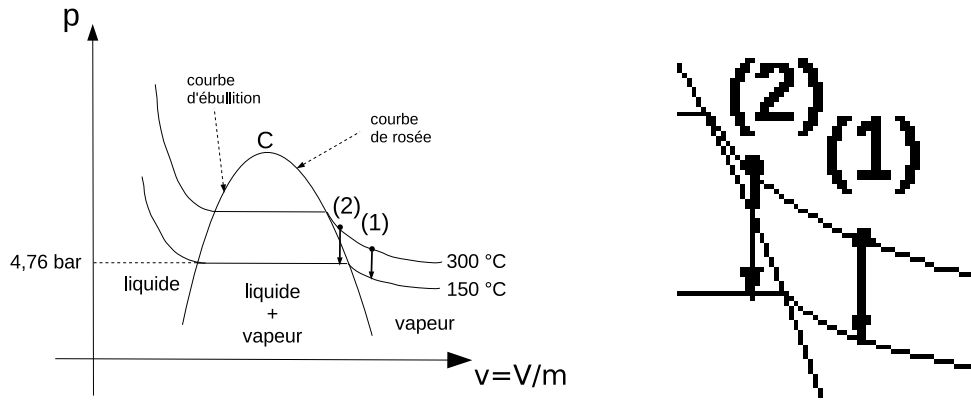


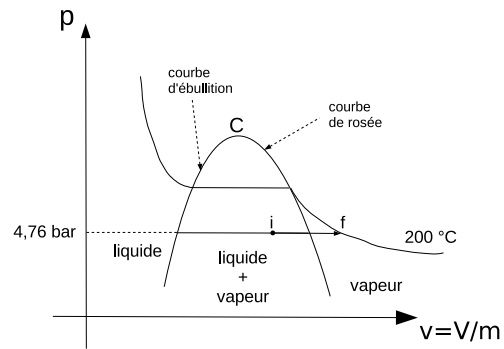
FIGURE 1.1 – Visualisation des deux possibilités sur un diagramme de Clapeyron.

2. On sait que à 150 °C, la pression de vapeur saturante de l'eau vaut 4,76 bar. Si on suppose que la transformation qui a effectivement lieu est la (1), alors l'état final est un gaz parfait. On peut calculer sa pression en remarquant que, puisque le volume est constant, on a $\frac{p_i}{T_i} = \frac{nR}{V_i} = \frac{nR}{V_f} = \frac{p_f}{T_f}$, d'où : $p_f = p_i \frac{T_f}{T_i} = 10 \frac{423}{573} = 7,4$ bar. Or, compte tenu du fait que les isothermes sont strictement décroissantes, l'état final dans l'hypothèse (1) a forcément une pression inférieure à 4,76 bar. L'hypothèse (1) n'est donc pas possible. La seule possibilité est l'hypothèse (2). L'état final est donc :

- eau diphasée liquide-vapeur,
- pression : 4,76 bar,
- température : 150 °C,
- volume massique final : $v_f = v_i = \frac{RT_i}{p_i M} = 0,265 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$,
- titre en vapeur : $x_v = \frac{v_f - v_l}{v_v - v_l} = 0,673$ (67,3 % de la masse est sous forme de gaz).

3. $m = m_v + m_l = \frac{V_v}{v_v} + \frac{V_l}{v_l} = 94 \text{ kg}$.

4. La transformation est isobare à la pression 4,76 bar. Dans l'état de départ, le mélange est diphasé donc à 150 °C, et la variance est unitaire $\mathcal{V} = 1$. La pression est fixée, il n'est donc pas possible de changer la température sans rompre l'équilibre entre les phases. L'état final étant à 200 °C, il est donc monophasé gazeux (puisque le transfert thermique chauffe le système diphasé puis amène le système monophasé à une température supérieure à l'état de départ, il n'est pas possible que le système monophasé final soit liquide). Toute la masse est donc sous forme gazeuse et on a : $V_f = \frac{nRT_f}{p_f} = \frac{mRT_f}{Mp_f} = 43 \text{ m}^3$.



V - Stabilité de l'atmosphère terrestre

1. Gaz noble donc hypothèse du GP monoatomique pertinente : les gaz nobles ont peu d'interactions inter-entités et sont toujours monoatomiques (donc ont un volume propre faible). D'autre part, tous les gaz tendent vers le comportement du modèle du gaz parfait aux faibles pressions : ici, la pression de 2 bar n'est pas très élevée. C'est un argument supplémentaire pour supposer que le modèle du GP s'applique.

$$e_c = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

A.N. : $6,2 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 0,039 \text{ eV}$

2. $\hat{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 3,0 \cdot 10^2 \text{ m s}^{-1}$

3. À la vitesse de libération, $E_m = \frac{1}{2} m_i v_{lim}^2 - \frac{GM_T m_i}{R_T} = 0$, d'où $v_{lim} = \sqrt{\frac{2GM_T}{R_T}} = 11,2 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}$

4. — $\hat{v}_{H_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{H_2}}} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1} > \frac{v_{lim}}{10}$
 — $\hat{v}_{N_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{N_2}}} = 5,2 \cdot 10^2 \text{ m s}^{-1} < \frac{v_{lim}}{10}$
 — $\hat{v}_{O_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{O_2}}} = 4,8 \cdot 10^2 \text{ m s}^{-1} < \frac{v_{lim}}{10}$

Contrairement au dioxygène ou au diazote, le dihydrogène peut facilement s'échapper. De fait, il n'est quasiment plus présent dans l'atmosphère terrestre.

5. Il faudrait $\sqrt{\frac{3RT}{M_{N_2}}} > \frac{v_{lim}}{10} = \frac{1}{10} \sqrt{\frac{2GM_T}{R_T}}$ d'où $T > \frac{1}{100} \frac{2GM_T M_{N_2}}{3RR_T} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ K}$.

VI - Équilibre d'un système

1. Chacun des cylindres est rempli d'un gaz parfait, on peut donc écrire $\frac{PV}{T} = nR = \text{cste}$, soit

$$\frac{P_1 V_1}{T_e} = \frac{P_2 V_2}{T_e} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

ou, en utilisant les notations proposées dans l'énoncé

$$\frac{P_1}{P_e} X_1 = a \quad (1.1) \quad \frac{P_2}{P_e} X_2 = a \quad (1.2)$$

Les deux pistons sont rigidement liés, donc pour un déplacement algébrique Δx de l'ensemble vers la droite, on a $\Delta V_2 = 2S\Delta x$ et $\Delta V_1 = -S\Delta x$ soit $\Delta V_2 = -2\Delta V_1$. Par ailleurs $\Delta V_2 = V_2 - V_0$ et $\Delta V_1 = V_1 - V_0$ et ainsi

$$V_2 + 2V_1 = 3V_0 \quad \text{ou} \quad X_2 + 2X_1 = 3 \quad (1.3)$$

L'équilibre mécanique de l'ensemble {tige + pistons} implique que les forces de pression horizontales se compensent :

- forces vers la droite : pression intérieure du cylindre sur le piston de gauche et pression atmosphérique sur le piston de droite, soit $F_d = 2SP_2 + SP_e$;
- forces vers la gauche : pression intérieure du cylindre sur le piston de droite et pression atmosphérique sur le piston de gauche, soit $F_g = SP_1 + 2SP_e$.

L'équilibre mécanique $F_d = F_g$ implique alors

$$2P_2 - P_1 = P_e \quad \text{ou} \quad 2\frac{P_2}{P_e} - \frac{P_1}{P_e} = 1 \quad (1.4)$$

On a maintenant un système de 4 équations à 4 inconnues (P_1 , P_2 , X_1 et X_2) à résoudre. On injecte 1.1 et 1.2 dans 1.4, ce qui donne

$$\frac{2a}{X_2} - \frac{a}{X_1} = 1$$

On élimine X_2 grâce à 1.3 et, en réarrangeant, on obtient l'équation du second degré

$$2X_1^2 + (4a - 3)X_1 - 3a = 0$$

On garde la racine positive et ainsi

$$X_1 = \frac{3 - 4a + \sqrt{16a^2 + 9}}{4} \quad \text{ou} \quad V_1 = \frac{3 - 4a + \sqrt{16a^2 + 9}}{4} V_0$$

On exprime ensuite $X_2 = 3 - 2X_1$ soit

$$X_2 = \frac{3 + 4a - \sqrt{16a^2 + 9}}{2} \quad \text{ou} \quad V_2 = \frac{3 + 4a - \sqrt{16a^2 + 9}}{2} V_0$$

On peut ensuite exprimer les pressions

$$P_1 = \frac{aP_e}{X_1} = \frac{4aP_e}{3 - 4a + \sqrt{16a^2 + 9}} \quad \text{ou} \quad P_1 = \frac{4a - 3 + \sqrt{16a^2 + 9}}{6} P_e$$

$$P_2 = \frac{P_1 + P_e}{2} \quad \text{soit} \quad \boxed{P_2 = \frac{4a + 3 + \sqrt{16a^2 + 9}}{12} P_e}$$

Remarque : on pensera à vérifier que, pour $a = 1$ (donc $P_e = P_0$ et $T_e = T_0$), les expressions obtenues redonnent bien $V_1 = V_2 = V_0$ et $P_1 = P_2 = P_0$.

2. Comme $P_e = P_0$, on a $a = 1 + \varepsilon$. De plus, on suppose $\varepsilon \ll 1$, on peut faire un développement limité à l'ordre 1 et

$$\sqrt{9 + 16a^2} = \sqrt{9 + 16(1 + \varepsilon)^2} \approx \sqrt{25 + 32\varepsilon} = 5\sqrt{1 + \frac{32}{25}\varepsilon} \approx 5\left(1 + \frac{16}{25}\varepsilon\right) = 5 + \frac{16}{5}\varepsilon$$

En injectant cette expression dans les expressions de V_1 , on trouve

$$V_1 = \left(1 - \frac{\varepsilon}{5}\right) V_0$$

De plus $V = V_1 + V_2 = V_1 + (3V_0 - 2V_1) = 3V_0 - V_1$ donc

$$V = \left(2 + \frac{\varepsilon}{5}\right) V_0$$

On peut ainsi définir le coefficient de dilatation à pression extérieure constante α par

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_e = P_0}}$$

Compte-tenu des conditions spécifiées (avec $V \approx V_i = 2V_0$), ce coefficient peut se réécrire

$$\alpha = \frac{1}{2V_0} \frac{dV}{dT_e} = \frac{1}{2V_0} \frac{dV}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT_e}$$

D'après le développement limité précédent $\frac{dV}{d\varepsilon} = \frac{V_0}{5}$ et $\varepsilon = \frac{T_e}{T_0} - 1$ donc $\frac{d\varepsilon}{dT_e} = \frac{1}{T_0}$. Finalement

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{10T_0}}$$

VII - Limites du modèle du gaz parfait

- C'est une molécule triatomique, donc avec un volume propre relativement important. Mais surtout c'est une molécule protique, capable de former des liaisons hydrogène, c'est-à-dire des liaisons inter-entités assez énergétiques. Les deux hypothèses du modèle du GP ne sont pas remplies (volume propre et interactions internes faibles).
- Si la molécule d'eau suivait le modèle du gaz parfait, son énergie interne molaire ne dépendrait que de la température. La lecture des données du tableau, mesurées à une température fixée à 500 °C montre clairement que ce n'est pas le cas, puisque U_m dépend de V_m .
- (a) a est l'opposé du coefficient directeur de la courbe représentative de $U_m = f\left(\frac{1}{V_m}\right)$.

$$\boxed{a = -\frac{U_{m1} - U_{m2}}{\frac{1}{V_{m1}} - \frac{1}{V_{m2}}}} = -\frac{(56,33 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 54,78 \text{ J mol}^{-1})}{\frac{1}{64,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} - \frac{1}{0,59 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}} = 0,923 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}.$$

On en déduit $\boxed{b = V_m - \frac{RT}{p + \frac{a}{V_m^2}}}$ = $8,19 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. On rappelle que b modélise le volume propre occupé par une mole de molécules.

- (b) a et $U_{m,GP}(T)$ sont respectivement l'opposé du coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la courbe représentative de $U_m = f\left(\frac{1}{V_m}\right)$.

— $\bar{a} = 0,891 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}$; $u(a) = 0,0534 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}$; facteur d'élargissement pour un taux de confiance à 95 % par la méthode de Student : $k = 2,776$; $\Delta a = ku(a) = 0,148 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2} \approx 0,1 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}$ d'où $a = \bar{a} \pm \Delta a = 0,9 \pm 0,1 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}$.

— $\bar{U}_{m,GP}(T) = 56,4 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$; $u(U_{m,GP}(T)) = 47,4 \text{ J mol}^{-1}$; $\Delta U_{m,GP}(T) = 132 \text{ J mol}^{-1} \approx 1 \cdot 10^2 \text{ J mol}^{-1}$ d'où $U_{m,GP}(T) = \bar{U}_{m,GP}(T) \pm \Delta U_{m,GP}(T) = 56,4 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4. Pour $V_m = 64,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, on trouve $p_{mes} = 1,0 \text{ bar}$, $p_{VDW} = 1,00 \text{ bar}$ et $p_{gp} = 1,00 \text{ bar}$.
5. Pour $V_m = 0,590 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, on trouve $p_{mes} = 100 \text{ bar}$, $p_{VDW} = 100 \text{ bar}$ et $p_{gp} = 109 \text{ bar}$.
6. Pour $p = 1,0 \text{ bar}$, on trouve une erreur relative sur l'énergie molaire de $0,010 \%$ pour le gaz de Van der Waals et $0,024 \%$ pour le gaz parfait.
7. Pour $p = 100 \text{ bar}$, on trouve une erreur relative sur l'énergie molaire de $0,20 \%$ pour le gaz de Van der Waals et $2,8 \%$ pour le gaz parfait.

De façon générale, le modèle du gaz parfait reste très acceptable tant que la pression n'est pas trop élevée.