

Correction CTE – TD 1

Gaz et phases condensées

I - 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 $T > \frac{1}{100} \frac{2GM_T M_{N_2}}{3RR_T} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ K}$.

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 : $\vec{F}_{p,ext} = -P_0 S \vec{e}_z$;

— la force de pression exercée par l'air intérieur : $\vec{F}_{p,int} = +P_i S \vec{e}_z$;

— 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 $h_1 = \frac{nRT_0}{mg + P_0 S}$.

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 $h_2 = \frac{nRT}{mg + P_0 S}$.

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 : $h_3 = \frac{nRT}{(m+M)g + P_0 S}$.

4. De façon similaire, on trouve $P_4 = P_3$ et $h_4 = \frac{nRT_0}{(m+M)g + P_0 S}$

III - 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.

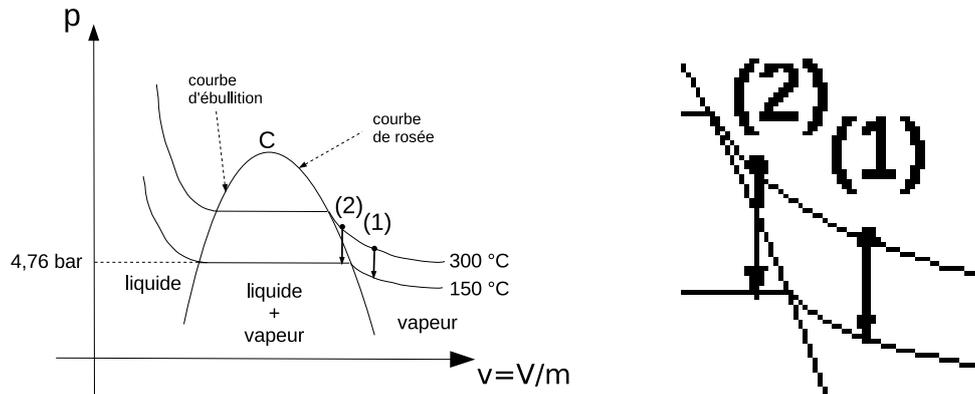


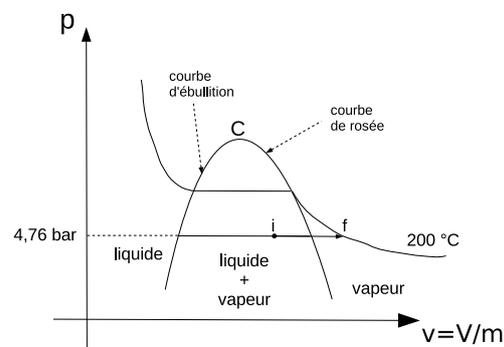
FIGURE 1.1 – Visualisation des deux possibilités sur un diagramme de Clapeyron.

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 : $V_f = \frac{nRT_f}{p_f} = \frac{mRT_f}{Mp_f} = 43 \text{ m}^3$.



IV - Limites du modèle du gaz parfait

1. 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).

2. 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 .

3. (a) a est l'opposé du coefficient directeur de la courbe représentative de $U_m = f(\frac{1}{V_m})$.

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

On en déduit $b = V_m - \frac{RT}{p + \frac{a}{V_m^2}} = 8,19 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. 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 $U_m = f(\frac{1}{V_m})$.

— $\bar{a} = 0,891 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}$; $u(a) = 0,0534 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}$; 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.