

# Gaz et phases condensées

## I - Stabilité de l'atmosphère terrestre

Le krypton est un gaz noble monoatomique de masse molaire  $M = 83,8 \text{ g mol}^{-1}$ .

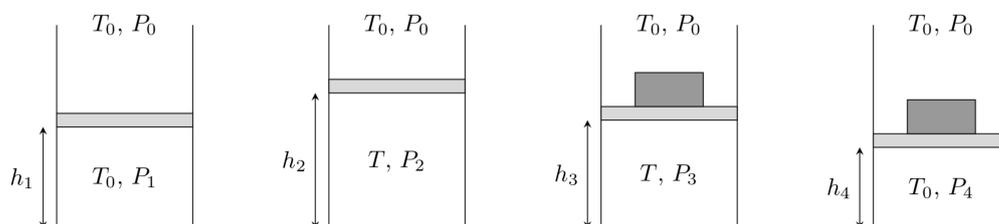
- À 300 K, sous 2 bar, calculer en joules puis en électron-volt l'énergie cinétique moyenne d'un atome de Krypton. Justifier le modèle que vous avez utilisé pour effectuer vos calculs.
- En déduire la vitesse quadratique moyenne d'un atome de krypton dans ces mêmes conditions.
- Calculer la vitesse de libération  $v_{lim}$  à la surface de la Terre, c'est-à-dire la vitesse à communiquer à un corps pour qu'il échappe à l'attraction gravitationnelle terrestre.
- Calculer la vitesse quadratique moyenne de translation  $u$  pour le dihydrogène, le diazote, le dioxygène, dans le modèle du gaz parfait, pour une température atmosphérique de 300 K. On supposera pour cela que l'énergie cinétique à prendre en compte est uniquement celle de translation, et qu'un gaz diatomique a la même énergie cinétique moyenne de translation qu'un gaz monoatomique (les différences entre les gaz mono et diatomique consistent en rotations et vibrations non prises en compte ici). Commenter le résultat sachant qu'on considère statistiquement que des molécules peuvent s'échapper dans l'espace si leur vitesse quadratique moyenne de translation vaut au moins un dixième de  $v_{lim}$ .
- Quel devrait être l'ordre de grandeur de la température atmosphérique pour que le diazote s'échappe ?

## II - Gaz parfait dans une enceinte

Une quantité de matière  $n$  de gaz parfait est enfermée dans une enceinte de surface de base  $S$ . Cette enceinte est fermée par un piston de masse  $m$ , à même de coulisser sans frottement, et permet les transferts thermiques, si bien que lorsqu'on attend suffisamment longtemps le gaz contenu dans l'enceinte est en équilibre thermique avec l'extérieur. Le milieu extérieur se trouve à température et pression constantes  $T_0$  et  $P_0$ . On fait subir au gaz la série de transformations suivante.

- Initialement, dans l'état (1), le système est au repos depuis suffisamment longtemps pour avoir atteint l'équilibre thermique et mécanique ;
- le gaz est chauffé jusqu'à ce qu'il atteigne la température  $T > T_0$ , plaçant le système dans l'état (2) ;
- une masse supplémentaire  $M$  est brusquement placée par dessus le piston : avant tout transfert thermique, le système est dans l'état (3) ;
- enfin, l'équilibre thermique est atteint, le système est alors dans l'état (4).

Déterminer les quatre positions du piston  $h_1$  à  $h_4$ .



## III - Transformations de masses d'eau

De la vapeur d'eau sèche, assimilée à un gaz parfait, se trouve à  $300^\circ\text{C}$  sous une pression de 10,0 bar ; on la refroidit à volume constant jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ .

- Sur un graphique en coordonnées de Clapeyron, tracer la courbe de saturation et les deux isothermes à  $150^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ , puis représenter la transformation décrite. Il faudra envisager deux possibilités, qu'on expliquera.

2. Déterminer l'état final.

On prend maintenant  $0,10 \text{ m}^3$  d'eau liquide et  $0,90 \text{ m}^3$  de vapeur d'eau en équilibre sous une pression de 4,76 bar. Un transfert thermique isobare mène le système à la température de  $200^\circ\text{C}$ .

3. Quelle est la masse totale du mélange ?

4. Représenter la transformation dans le diagramme de Clapeyron précédent et déterminer le volume final.

Données pour l'eau :  $M = 18 \text{ g mol}^{-1}$  ; à  $150^\circ\text{C}$  : pression de vapeur saturante  $P_S = 4,76 \text{ bar}$ , volume massique liquide  $v_l = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , volume massique vapeur  $v_v = 0,393 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ .  
 $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

## IV - Limites du modèle du gaz parfait

1. Justifier pourquoi la vapeur d'eau est *a priori* une mauvaise candidate à une modélisation par un gaz parfait.

Le tableau ci dessous donne avec trois chiffres significatifs les mesures du volume molaire  $V_m$  et de l'énergie interne molaire  $U_m$  de la vapeur d'eau à la température  $t = 500^\circ\text{C}$  pour différentes valeurs de la pression  $p$  en bars. On rappelle que  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

$p$ (bar)	1,0	10	20	40	70	100
$10^3 \times V_m$ ( $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	64,3	6,37	3,17	1,56	0,868	0,590
$U_m$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	56,33	56,23	56,08	55,77	55,47	54,78

2. À la lecture des données expérimentales, sans calcul, justifier qu'effectivement la vapeur d'eau ne se comporte pas comme un gaz parfait.

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

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{et} \quad U_m(T, V_m) = U_{m,GP}(T) - \frac{a}{V_m}$$

où  $U_{m,GP}(T)$  est l'énergie interne molaire de la vapeur d'eau dans le modèle du gaz parfait.

La démarche scientifique est la suivante : à l'aide des valeurs expérimentales, on détermine les paramètres ajustables du modèle de Van der Waals (ici  $a$  et  $b$ ). Puis on teste la qualité du modèle en évaluant ses prévisions sur des exemples de données expérimentales. Enfin, on regarde la différence de prévision entre le modèle « compliqué » (celui de Van der Waals) et le modèle « simple » (celui du gaz parfait), de façon à évaluer s'il est pertinent ou pas de compliquer la modélisation dans le cas de la vapeur d'eau dans les conditions expérimentales données.

3. Déterminer :

- (a) la valeur de  $a$  à la main, en utilisant uniquement les valeurs de l'énergie interne et du volume molaires à  $p_1 = 1,0 \text{ bar}$  et  $p_2 = 100 \text{ bar}$  ; en déduire la valeur de  $b$  en utilisant l'équation d'état du gaz de Van der Waals à la pression  $p_2 = 100 \text{ bar}$  ;
- (b) les valeurs de  $a$  et de  $U_{m,GP}(T)$  en utilisant la fonction de tableur **DROITEREG** ; on donnera également les incertitudes-types sur  $a$  et  $U_{m,GP}(T)$ , le facteur d'élargissement à 95 % de confiance par la méthode de Student, les incertitudes élargies sur  $a$  et  $U_{m,GP}(T)$  et l'écriture du résultat des mesurages de  $a$  et  $U_{m,GP}(T)$  ; déduire de la valeur de  $a$  celle de  $b$  en utilisant l'équation d'état du gaz de Van der Waals à la pression  $p_2 = 100 \text{ bar}$ .

4. À l'aide du modèle de Van der Waals de la vapeur d'eau maintenant paramétré, déterminer la valeur de la pression prévue pour  $t = 500^\circ\text{C}$  et  $V_m = 64,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Comparer à la valeur prévue par le modèle du gaz parfait. Conclusions ?
5. Mêmes questions pour  $t = 500^\circ\text{C}$  et  $V_m = 0,590 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .
6. Pour  $t = 500^\circ\text{C}$  et  $p = 1,0 \text{ bar}$ , calculer la valeur de l'écart relatif de prévision de l'énergie interne molaire des deux modèles, c'est-à-dire :

$$\left| \frac{U_m - U_{m,GP}}{U_m} \right|$$

7. Mêmes question pour  $t = 500^\circ\text{C}$  et  $p = 100 \text{ bar}$ .