

Corrigé de la série N°2 de thermodynamique

Exercice 1 :

1. a) Calculer la pression totale du mélange gazeux.

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad P_{\text{Tot}} = \frac{nRT}{V}$$

Nous avons : $V = 0.995 \text{ L}$ et $T = 150^\circ\text{C} = 423.15 \text{ K}$

- Calcul du nombre de moles total :

- Nombre de moles de chaque gaz

$$n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}}; \quad n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}}$$

- La masse de chaque gaz :

$$\text{Masse totale } m_{\text{tot}} = 80 \text{ g} \quad \Rightarrow \quad \% m_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{tot}}} \times 100 = 31.14\%$$

$$\Rightarrow m_{\text{N}_2} = 31,14 \times 80 / 100 = 24.912 \text{ g}$$

$$m_{\text{N}_2} = 24.912 \text{ g}$$

$$m_{\text{CH}_4} = 80 - 24.912 = 55.088 \text{ g}$$

$$m_{\text{CH}_4} = 55.088 \text{ g}$$

Avec les *Masses molaires* : $M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{CH}_4} = 16 \text{ g/mol}$

$$\text{Donc: } n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{24.912}{28} = 0.889 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} = \frac{55,088}{16} = 3.443 \text{ mol}$$

$$n_{\text{tot}} = 0.889 + 3.443 = 4.332 \text{ mol}$$

$$P_{\text{Tot}} = \frac{4.332 \times 0.082 \times 423.15}{0.995} = 151.06 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Tot}} = 151.06 \text{ atm}$$

b) Calcul des pressions partielles de chaque gaz

- Fractions molaires

$$x_{N_2} = \frac{0.889}{4.332} = 0.2052$$

$$x_{CH_4} = 1 - x_{N_2} = 1 - 0.2052 = 0.7948$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} \times P_{\text{tot}} = 0.2052 \times 151.06 = 30.997 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = x_{CH_4} \times P_{\text{tot}} = 0.7948 \times 151.06 = 120.062 \text{ atm}$$

2. La masse de l'air dans la salle

On a: $V = nrT$, $V = 3 \times 6 \times 8 = 144 \text{ m}^3$

$$P = 780 \text{ mmHg} / 760 = 1.026 \text{ atm} = 1.026 \times 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow P = 1.040 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Alors :

$$m = \frac{PV}{rT} = \frac{1.040 \times 10^5 \times 144}{287,1 (17 + 273,15)}$$
$$\Rightarrow m = 179,47 \text{ Kg}$$

3. Calcul de la pression d'une mole de SO_2 quand il se comporte comme un gaz parfait et comme un gaz réel

a) à la température de 100°C et occupe un volume de 10 litres

- Cas gaz parfait

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Avec $n = 1 \text{ mol}$, $V = 10 \text{ L} = 0.010 \text{ m}^3$, $T = 100^\circ\text{C}$

$$P = \frac{1 \times 8.31 \times 373.15}{0.01} = 3.1008 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Conversion en atmosphères ($1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) :

$$P = \frac{3.1008 \times 10^5}{1.013 \times 10^5} \quad P_{\text{Gp}} = 3.06 \text{ atm}$$

-Pour un gaz réel :

Équation de Van der Waals :

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT, \text{ Pour } n = 1, \text{ on aura: } \left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

$$\Rightarrow P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$V=10 \text{ L} = 0.010 \text{ m}^3$, $T = 100^\circ\text{C}$, $a = 0,366 \text{ kg}\cdot\text{m}^5\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 4,29\cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

$$P = \frac{1 \times 8.31 \times 373.15}{0.010 - 4.29 \times 10^{-5}} - \frac{0,366}{(0.010)^2} = 311423,66 - 3660 = 307763,66 \text{ Pa}$$

$$P_{Gr} = 307763,66 \text{ Pa} = 3.038 \text{ atm}$$

$$P_{Gr} = 3.038 \text{ atm}$$

b)- à température de 0°C et un volume de 0.5 litres

- Gaz parfait

$P = \frac{nRT}{V}$ Avec $n = 1 \text{ mol}$, $V = 0.5 \text{ L} = 0.0005 \text{ m}^3$, $T = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$

$$P = \frac{1 \times 8.31 \times 273.15}{0.0005} = 4.53975 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$P = 4.53975 \times 10^6 \text{ Pa} = 44.8 \text{ atm}$$

$$P_{Gp} = 44.8 \text{ atm}$$

- Pour un gaz réel:

On exprime d'abord P à partir de l'équation de Van der Waals :

$$P = \frac{nRT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$V = 0.5 \text{ L} = 0.0005 \text{ m}^3$, $T = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$, $a = 0,366 \text{ kg}\cdot\text{m}^5\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 4,29\cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

$$P = \frac{1 \times 8.31 \times 273.15}{0.0005 - 4.29 \times 10^{-5}} - \frac{0,366}{(0.0005)^2} = 4.966 \times 10^6 - 1.464 \times 10^6 = 3,502 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$P = 3.503 \times 10^6 \text{ Pa} = 34.57 \text{ atm}$$

$$P_{Gr} = 34.57 \text{ atm}$$

Comparaison :

- Cas a:

Dans ce cas, les pressions calculées par les deux modèles sont très proches, soit un écart relatif inférieur à 1%. Cette faible différence s'explique par les conditions de température élevée et de volume important, où le volume molaire est grand devant le

covolume b et où l'énergie thermique RT domine les interactions attractives entre molécules (terme en a/V^2). Le gaz se comporte alors quasiment comme un gaz parfait.

- **Cas b:**

En revanche, dans ce cas, à 0°C et avec un volume de $0,5\text{ L}$, l'écart devient très significatif : soit une différence d'environ de 23% . Cette forte déviation est due :

- covolume b n'est plus négligeable devant le volume molaire, ce qui tendrait à augmenter la pression ;

- d'autre part, et surtout, les forces attractives intermoléculaires, représentées par le terme a/V^2 , Ce qui correspond au comportement typique des gaz réels à haute pression et basse température.

Exercice 2 :

1) Détermination des coefficients α et χ pour un gaz dont l'équation d'état est :

$$P(V - b) = RT$$

L'équation d'état pour 1 mole du gaz est : $V = \frac{RT}{P} + b$

✓ **Calcul de α :**

Dérivé de V par rapport à T à P constante :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{PV}$$

En remplaçant V par $\left(\frac{RT}{P} + b\right)$:

$$\text{On aura : } \alpha = \frac{R}{PV} = \frac{R}{P\left(\frac{RT}{P} + b\right)} = \frac{R}{RT + bP}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{R}{RT + bP}$$

✓ **Calcul de χ**

Nous avons $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ et $V = \frac{RT}{P} + b$

En dérivant V par rapport à P à température constante :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2} \quad \Rightarrow \quad \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{RT}{P^2}\right) = \frac{RT}{P^2V}$$

avec, $RT = P(V - b)$

$$\Rightarrow \chi = \frac{P(V-b)}{P^2V} = \frac{V-b}{PV}$$

$$\Rightarrow \chi = \frac{V-b}{PV}$$

2) Retrouver l'expression de ces coefficients (α et χ_T) dans le cas d'un gaz parfait. Comparer et conclure :

Soit l'équation d'état d'un gaz parfait : $PV=nRT$, ($n=1$) $\Rightarrow V = \frac{RT}{P}$

- Coefficient de dilatation isobare $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{PV} = \frac{R}{RT}$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{T}$$

- Coefficient de compressibilité isotherme χ_T

$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{RT}{P^2} \right) = \frac{RT}{P^2V}$ on remplace PV par RT, on aura :

$$\chi = \frac{1}{P}$$

Conclusion :

Pour un gaz à basse pression ($P \rightarrow 0$), on retrouve les résultats d'un gaz parfait, car bP devient négligeable devant RT.

3) Déterminer le coefficient de compressibilité et comparer le à celui de gaz parfait :

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \Rightarrow Z = \frac{20 \times 2}{0,082 \times 300} = Z = \frac{40}{24,6} = 1,6$$

$$Z = 1,6$$

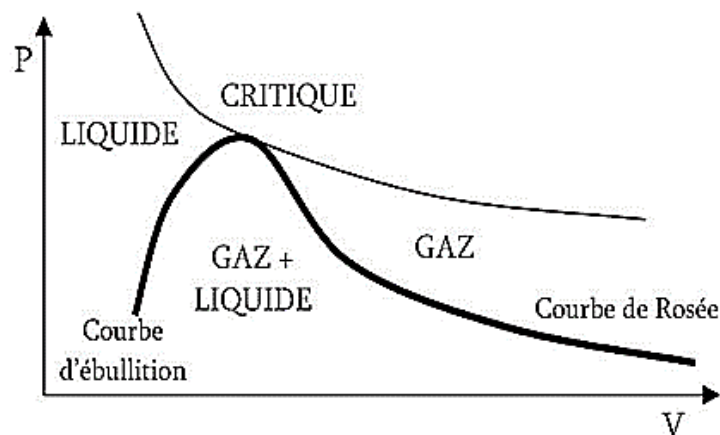
- Pour un gaz parfait, $Z=1$.

On a $Z=1,6 > 1$ ce qui signifie que le gaz est moins compressible par rapport à un gaz parfait.

Exercice 3

1. Détermination les coordonnées (P_c et V_c) du point critique C.

En premier lieu, on doit mettre en évidence les états du fluide sur le diagramme ci-dessous.



Le point critique est le point au sommet de la courbe, reliant la courbe de rosée et la courbe d'ébullition. On lit : $P_c = 75 \text{ bars}$ et $V_c = 0,1 \text{ litre}$

2. Etat physique du fluide

2.a) Pour : $V=0,6$ L et $T=110$ °C, forme gazeuse non saturée (vapeur sèche), avec

$$x_v = 1 \text{ et } x_l = 0.$$

2.b) Pour : $P = 90$ bar et $T=150$ °C, forme liquide (fluide monophasé) : $x_v = 0$ et $x_l = 1$.

2.c) Pour : $V= 0,2$ L et $T= 125$ °C, mélange liquide + vapeur. Pour calculer x_v et x_l , on utilise les formules suivantes :

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} \text{ et } x_l = \frac{v - v_v}{v_l - v_v}$$

D'après le diagramme : $v_l = 0,05$ L et $v_v = 0,3$ L, donc $x_v = 0,6$ et $x_l = 0,4$

3. Le volume molaire de la vapeur saturante sèche à la pression de 40 bars

Pour une vapeur saturante sèche c-à-d elle est située sur la courbe de rosée. A pression de 40 bars, on lit un volume de $V= 0.39$ L

Exercice 4

$$\left(P + \frac{n^2a}{v^2}\right)(V - nb) = nRT$$

1) Expression de P à partir de l'équation de Van der Waals :

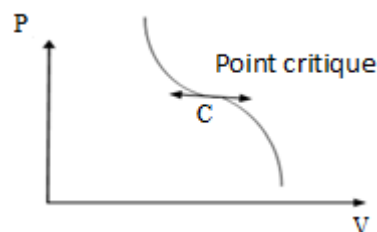
$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$\text{-Première dérivée } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT_c}{(V-nb)^2} + \frac{2an}{V^3}$$

$$\text{-Deuxième dérivée } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T : \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(V-nb)^3} - \frac{6an}{V^4}$$

2) Montrez qu'il existe un unique état tel que : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$

L'état tel que $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$, correspond à un point unique qui est le point critique qui représente le point d'inflexion de l'isotherme d'Andrews.



3) Détermination des coordonnées critiques :

Au point critique, on a : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$

$$\text{Donc : } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT_c}{(V_c-nb)^2} + \frac{2an}{V_c^3} = 0$$

$$\text{Et : } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(V_c - nb)^3} - \frac{6an}{V_c^4} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{RT_c}{(V_c - nb)^2} = \frac{2an}{V_c^3} \dots\dots\dots 1$$

$$\frac{2RT_c}{(V_c - nb)^3} = \frac{6an}{V_c^4} \dots\dots\dots 2$$

$$\frac{2}{1} \Leftrightarrow \frac{\frac{2RT_c}{(V_c - nb)^3}}{\frac{RT_c}{(V_c - nb)^2}} = \frac{\frac{6an}{V_c^4}}{\frac{2an}{V_c^3}}$$

$$\Rightarrow V_c = 3nb$$

En remplaçant V_c dans l'équation 2 on obtient :

$$\frac{2RT_c}{(3nb - nb)^3} = \frac{6an}{(3nb)^2} \Rightarrow T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

En remplaçant T_c et V_c dans l'équation de la pression on obtient :

$$P_c = \frac{nRT_c}{V_c - nb} - \frac{an^2}{V_c^2} \Rightarrow P_c = \frac{nR \frac{8a}{27Rb}}{3nb - nb} - \frac{an^2}{(3nb)^2}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

4) Equation réduite de Van der Waals

On introduit les grandeurs réduites :

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad V_r = \frac{V}{V_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$P = P_c \times P_r, \quad T = T_c \times T_r, \quad V = V_c \times V_r$$

En divisant l'équation de Van der Waals par P_c , on obtient :

$$\left(\frac{P}{P_c} + \frac{n^2 a}{V^2 P_c}\right) (V - nb) = \frac{nRT}{P_c}$$

En remplaçant P_c , V_c et T_c par leurs expressions trouvées en question (1), et T et V par les grandeurs réduites, on obtient :

$$\left(P_r + \frac{n^2 a \times 27b^2}{V_r^2 \cdot a \cdot (3nb)^2} \right) (V_r \cdot 3nb - nb) = nRT_r \times \frac{8a}{27b} \times \frac{27b^2}{a}$$

Après simplification, on aura l'équation réduite de Van der Waals :

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8T_r$$

5) Calcul des paramètres critiques P_c , T_c et V_c :

Nous avons : $a = 0,366 \text{ kg.m}^5.\text{s}^{-2}.\text{mol}^{-2}$, $b = 4,29.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

$$V_c = 3nb = 3 \times 4,29 \times 10^{-5} = 1,287 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$V_c = 1,287 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8 \times 0,366}{27 \times 8,31 \times 4,29 \times 10^{-5}} = 304,1 \text{ K}$$

$$T_c = 304,1 \text{ K}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{0,366}{27(4,29 \times 10^{-5})^2} = 7,366 \times 10^6 \text{ Pa} = 72,7 \text{ atm}$$

$$P_c = 72,7 \text{ atm}$$

Exercice 5

I.

1. L'équation d'état d'un système pour lequel un gaz obéit à l'équation d'état :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{CP}{T^2} \quad (C = \text{constante})$$

Nous avons :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{CP}{T^2} \quad \Rightarrow \quad PV = RT + \frac{RCP}{T} \quad \Rightarrow \quad PV - \frac{RC}{T}P = RT$$

$$\Rightarrow P \left(V - \frac{RC}{T} \right) = RT$$

$$\Rightarrow P(V, T) = \left(\frac{RT}{V - \frac{RC}{T}} \right)$$

Supposant que le gaz est parfait, l'équation d'état devient :

$$P(V, T) = \left(\frac{RT}{V} \right), \text{ ou bien } PV = RT$$

2. Le facteur de compressibilité Z : mesure l'écart du comportement d'un gaz réel par rapport au gaz parfait :

- $Z=1$: gaz parfait

- $Z < 1$: les forces attractives dominent, le gaz est plus compressible qu'un gaz parfait aux mêmes conditions de T et P.
- $Z > 1$: les forces répulsives dominent, le gaz est moins compressible qu'un gaz parfait.

1. Simplification pour $T=400K$ et $C=100 K^2/atm$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{CP}{T^2} \Rightarrow Z = 1 + \frac{P}{1600}$$

4. Calcul Z pour $C=100 K^2/atm$:

a) $P=5 atm$ et $T=300 K$

$$Z = 1 + \frac{CP}{T^2} \Rightarrow Z = 1 + \frac{100 \times 5}{(300)^2} = 1.00556$$

$$\Rightarrow Z = 1.00556$$

b) $P=100 atm$ et $T=0^\circ C=273 K$

$$Z = 1 + \frac{CP}{T^2} \Rightarrow Z = 1 + \frac{100 \times 100}{(273.15)^2} = 1.13403$$

$$\Rightarrow Z = 1.13403$$

Dans les deux cas $Z > 1$ (gaz **moins compressible** qu'un gaz parfait), mais la déviation par rapport au gaz parfait augmente à haute pression et basse température.

II.

1. Calcul du facteur de compressibilité Z

Pour $n = 1$ et $V = V_m$, l'équation de Van der Waals est :

$$\left(P + \frac{a}{(V_m)^2}\right)(V_m - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

En multipliant fois V_m :

$$PV_m = \frac{RTV_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}$$

Puis en divisant par RT, on obtient:

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}$$

2. Valeur de Z au point critique

On remplace P, T et V_m , par les coordonnées critiques ($V_c = 3b$, $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ et $P_c = \frac{a}{27b^2}$) obtenues à partir de : $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$ et $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$:

On obtient Z_c :

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \Rightarrow Z_c = \frac{\frac{a}{27b^2} \times 3b}{R \times \frac{8a}{27Rb}}$$

$$\Rightarrow Z_c = \frac{\frac{a}{9b}}{\frac{8a}{27b}}$$

$$\Rightarrow Z_c = \frac{1}{9} \times \frac{27}{8} = \frac{3}{8} = 0.375$$

$$Z_c = \frac{3}{8} = 0.375$$

Exercice 6 :

1. Calcul du volume molaire V_m

L'équation du viriel tronquée au second terme est :

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m}$$

$$P = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} \right) = \frac{RT}{V_m} + \frac{RTB(T)}{V_m^2}$$

En réarrangeant, on obtient une équation du second degré en V_m :

$$PV_m^2 - RTV_m - RTB(T) = 0$$

On a :

- $P = 10 \text{ bar} = 10^6 \text{ Pa}$, $T = 300 \text{ K}$, $B = -105 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -105 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

En remplaçant les valeurs numériques :

$$10^6 V_m^2 - (8,314 \times 300) V_m - (8,314 \times 300 \times (-105 \times 10^{-6})) = 0$$

Soit :

$$10^6 V_m^2 - 2494,2 V_m + 0,2619 = 0$$

En résolvant l'équation du second degré ($ax^2 + bx + c = 0$), on trouve : $V_m = 1.0984 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V_m = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, et on ne conserve que la solution physiquement acceptable $V_m = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (l'autre solution $1.0984 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ est trop petite pour un gaz à 300 K et 10 bar (ce serait liquide au très haute pression)),

Soit : $V_m \approx 2,38 \text{ L/mol}$

2. Comparaison avec le gaz parfait

Pour un gaz parfait :

$$V_m^{GP} = \frac{RT}{P}$$

$$V_m^{GP} = \frac{8,314 \times 300}{10^6}$$
$$= 2,494 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit : $V_m^{GP} \approx 2,49 \text{ L/mol}$

Comparaison

- Gaz parfait : **2.49 L/mol**
- Viriel (réel) : **2.38 L/mol**

Le méthane occupe un volume $\approx 4,4 \%$ **plus petit** que prévu par la loi des gaz parfaits, Le méthane est donc **plus compressible que le gaz parfait** à cette pression.

Le coefficient du viriel étant négatif ($B < 0$), cela indique que les **forces attractives dominent**.

3) Facteur de compressibilité Z

$$Z = \frac{PV_m}{RT}$$
$$Z = \frac{10^6 \times 2,38 \times 10^{-3}}{8,314 \times 300} \rightarrow Z \approx 0,96$$

(ou bien : $Z = 1 + B/V_m$)

$Z < 1$: interactions **attractives dominantes**, comportement plus compressible qu'un gaz parfait

Exercice 7

Données

- $n = 2 \text{ mol}$
- $V = 5 \text{ L} = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
- $T = 300 \text{ K}$
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $B(300) = -4,2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $C(300) = 1,6 \times 10^{-8} \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$

1. Pression donnée par l'équation des gaz parfaits

$$P_{G,\text{parfait}} = \frac{nRT}{V}$$
$$P_{G,\text{parfait}} = \frac{2 \times 8,314 \times 300}{5 \times 10^{-3}}$$

$$P_{G,\text{parfait}} = 9,98 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 9,98 \text{ bar} \quad (1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa})$$

2. Pression avec l'équation du viriel

Pour n moles dans un volume V ($V_m = V/n$), l'équation du viriel s'écrit :

$$P = \frac{nRT}{V} \left[1 + B \frac{n}{V} + C \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right]$$

Calcul des termes correctifs :

$$\frac{n}{V} = \frac{2}{5 \times 10^{-3}} = 400 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$B \frac{n}{V} = -4,2 \times 10^{-5} \times 400 = -0,0168$$

$$C \left(\frac{n}{V} \right)^2 = 1,6 \times 10^{-8} \times 400^2 = 0,00256$$

Facteur correctif total :

$$1 - 0,0168 + 0,00256 = 0,98576$$

Donc :

$$P_{\text{viriel}} = 9,98 \text{ bar} \times 0,98576 \approx 9,84 \text{ bar}$$

3. Comparaison avec la valeur expérimentale

- $P_{\text{G,parfait}} \approx 9,98 \text{ bar}$
- $P_{\text{viriel}} \approx 9,84 \text{ bar}$
- $P_{\text{exp}} = 9,85 \text{ bar}$

La pression donnée par l'équation du viriel est nettement plus proche de la valeur expérimentale car à cette pression, le diazote n'est plus parfaitement idéal, et les interactions moléculaires (prises en compte par B et C) deviennent mesurables.

Exercice 7

2. L'équation d'état $V = f(P, T)$ du liquide

On sait que :

- **Coefficient de dilatation isobare** : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$
- **Coefficient de compressibilité isotherme** : $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\chi V$

Or nous savons que V dépend de T et P , le volume est donc une fonction de deux variables T et P : $V(T, P)$. On cherche ici une fonction de 2 variables dont on connaît

les dérivées partielles $\left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V \text{ et } \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\chi V \right)$

Donc la différentielle totale de $V(T, P)$ s'écrit :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow dV = \alpha V dT - \chi V dP$$

$$\Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT - \chi dP$$

$$\Rightarrow \int \frac{dV}{V} = \int \alpha dT - \int \chi dP$$

$$\Rightarrow \ln V = \alpha T - \chi_T P + Cte \rightarrow (1)$$

Pour déterminer la constante (Cte), on écrit l'équation (1) à l'état 0 :

$$\ln V_0 = \alpha T_0 - \chi_T P_0 + Cte \Rightarrow Cte = \ln V_0 - \alpha T_0 + \chi_T P_0 \rightarrow (2)$$

On remplace (2) dans (1) : $\ln V = \alpha T - \chi_T P + \ln V_0 - \alpha T_0 + \chi_T P_0$

$$\Rightarrow \ln V - \ln V_0 = \alpha T - \alpha T_0 - \chi_T P + \chi_T P_0$$

$$\text{Soit : } \ln \frac{V}{V_0} = \alpha (T - T_0) - \chi_T (P - P_0)$$

Ou encore $V = V_0 \cdot \exp(\alpha (T - T_0)) \cdot \exp(-\chi_T (P - P_0))$

3. Calcul du volume d'eau sous P= 1000 bars, T=293K

Appelons « 1 » le nouvel état : $P_1 = 1000$ bars, $T_1 = 293K = T_0$ et V_1 le volume à déterminer.

D'après la question précédente : $V = V_0 \cdot \exp(\alpha (T - T_0)) \cdot \exp(-\chi_T (P - P_0))$

Donc : $V_1 = V_0 \cdot \exp(\alpha (T_1 - T_0)) \cdot \exp(-\chi_T (P_1 - P_0))$ or $T_1 = T_0$ et $\exp(0) = 1$

Donc $V_1 = V_0 \cdot \exp(-\chi_T (P_1 - P_0)) = 10^{-3} \cdot \exp(-5 \cdot 10^{-10} \cdot (1000 \cdot 10^5 - 10^5))$

$$\Rightarrow V_1 = 0,951 \cdot 10^{-3} m^3$$

✓ Commenter le résultat

Le résultat est très proche de $V_0 = 10^{-3} m^3$, malgré la pression énorme (1000 bars), le volume de l'eau liquide n'a quasiment pas varié. L'eau est un liquide peu compressible, on dit souvent qu'elle est « incompressible »

4. Calcul de la pression P dans le récipient

Appelons « 2 » le nouvel état : $P_2 = ?$, $V_2 = V_0$ (récipient de volume constant V_0 , On dit que la transformation est isochore) et $T_2 = 586$ K.

On utilise l'équation d'état : $V_2 = V_0 \cdot \exp(\alpha (T_2 - T_0)) \cdot \exp(-\chi_T (P_2 - P_0))$ ou encore

la forme $\ln \frac{V_2}{V_0} = \alpha (T_2 - T_0) - \chi_T (P_2 - P_0)$

Comme $V_2 = V_0$, on obtient $\ln \left(\frac{V_2}{V_0} \right) = \ln(1) = 0 \Rightarrow \alpha (T_2 - T_0) - \chi_T (P_2 - P_0) = 0$

$$\Rightarrow P_2 - P_0 = \frac{\alpha}{\chi_T} (T_2 - T_0)$$

$$\Rightarrow P_2 = P_0 + \frac{\alpha}{\chi_T} (T_2 - T_0)$$

$$\Rightarrow P_2 = 10^5 + \frac{3 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-10}} (586 - 293)$$

$$\Rightarrow P_2 = 1759 \cdot 10^5 Pa = 1759 bar$$

✓ Commenter le résultat

Pression énorme que ne peut supporter aucun récipient.

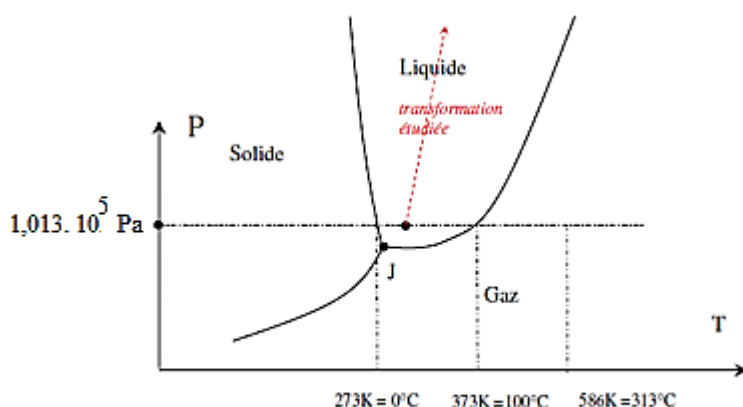
Conclusion

Il ne faut jamais stocker un liquide dans un récipient indéformable sans laisser un peu de gaz avec le liquide (ce permettra de limiter l'augmentation de pression si la température augmente).

Remarque :

Ici l'eau reste liquide à 586 K car la transformation ne se fait pas à pression atmosphérique (l'eau devient gazeuse à 100 °C = 373 K si la pression est $1,013 \cdot 10^5 Pa$),

D'après le diagramme P (T) d'eau, on voit que le passage de l'état initial à l'état final se fait de façon quasi verticale donc on reste dans la zone « liquide »



II.1 La variation de longueur d'un solide sous l'effet d'une augmentation de température est donnée par :

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \text{ donc } \frac{1}{L} dL = \alpha dT.$$

En intégrant de T_0 à T et de L_0 à L : $\int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \alpha \int_{T_0}^T dT$, soit $\ln \left(\frac{L}{L_0} \right) = \alpha(T - T_0)$.

Ainsi, $L = L_0 \exp[\alpha(T - T_0)]$, et pour $\alpha \Delta T \ll 1$, $\Delta L = L - L_0 \approx L_0 \alpha \Delta T$

où :

- $\alpha = 2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (coefficient de dilatation isobare),
- $L_0 = 2 \text{ m}$ (longueur initiale),
- $\Delta T = 85 - 15 = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Variation de longueur: $\Delta L = (2 \times 10^{-5}) \times (2) \times (70)$

$$\Delta L = 2,8 \text{ mm}$$

III. Variation de volume d'un solide cubique :

Dilatation volumique relative $\Delta V/V_0$

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \text{ donc } \frac{1}{L} dL = \alpha dT$$

Si le solide est cubique, $V_0 = L_0^3$ donc :

$$3\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ donc } \frac{1}{V} dV = 3\alpha dT.$$

$$\text{Intégration : } \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \alpha \int_{T_0}^T dT \Rightarrow \ln \left(\frac{L}{L_0} \right) = \alpha(T - T_0) \Rightarrow L = L_0 \exp[\alpha(T - T_0)], a$$

Si le solide est cubique, $V_0 = L_0^3$, on aura donc pour le volume V : $\ln \left(\frac{V}{V_0} \right) =$

$$3\alpha(T - T_0) \Rightarrow V = V_0 e^{3\alpha\Delta T} \Rightarrow \frac{\Delta V}{V_0} \exp[3\alpha\Delta T] - 1 \approx \Rightarrow \frac{\Delta V}{V_0} = 3\alpha\Delta T = 0,0042.$$

($e^x \approx 1+x$)

Dilatation volumique absolue ΔV

$$\Delta V = V_0 \times 3\alpha\Delta T \text{ donc } \Delta V = 3\alpha L_0^3 \Delta T$$

$$\Delta V = 4,2 \times 10^{-3} (1,5)^3 = 0,01417 \text{ m}^3$$

2. 2 Déterminer le volume du cube après chauffage

Le solide est cubique, $V_0 = L_0^3$, avec $L_0 = 1,5$ m, alors $V_0 = (1,5)^3 = 3,375 \text{ m}^3$

$$\Delta V = 0,01417 \text{ m}^3$$

Volume initial : $3,375 \text{ m}^3$, le ΔV est donc petit devant V_0 , comme attendu pour un solide (dilatation faible).

Le volume final:

$V = \Delta V + V_0 = 3,375 + 0,01417 = 3,3891 \text{ m}^3$, donc V est très proche de V_0 , ce qui est normal car les métaux se dilatent peu.