

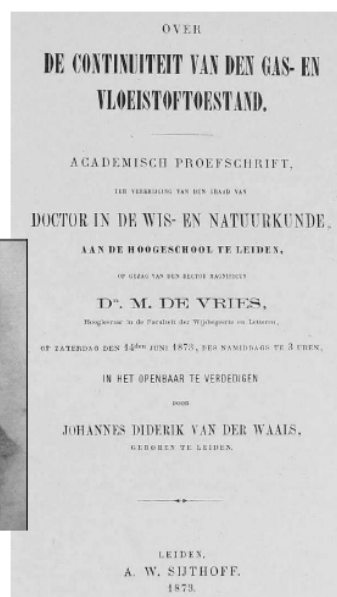
I Étude d'un gaz réel de Van der Waals

Johannes Diderik VAN DER WAALS a proposé dans sa thèse de doctorat, en 1873, l'équation d'état molaire suivante pour un gaz réel :

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

où $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, et a et b des constantes positives caractéristiques de ce gaz.

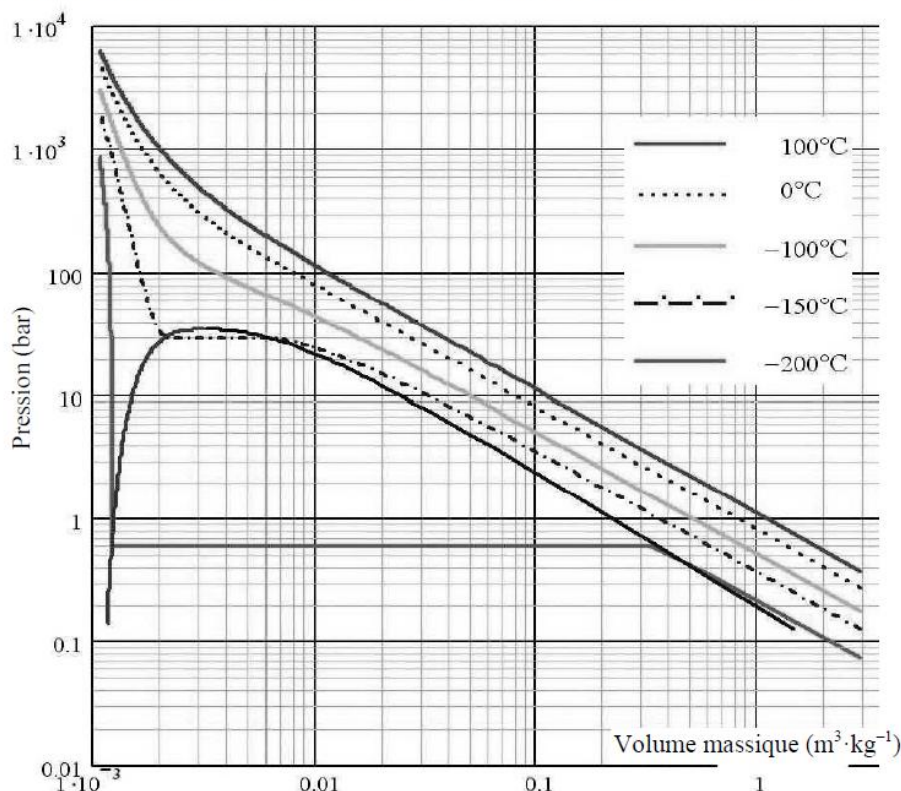
1. Donner l'équation d'état correspondante pour une quantité quelconque (n moles).
2. Laquelle des deux constantes a ou b est-elle associée à l'existence d'un volume propre pour les molécules ? Quelle autre hypothèse constitutive du modèle du gaz parfait est mise en défaut par la présence de l'autre constante ?



3. Montrer que dans l'approximation $\frac{b}{V_m} \ll 1$ des volumes élevés, on a $PV_m = RT \left(1 + \frac{A(T)}{V_m}\right)$ avec $A(T)$ une fonction qu'on exprimera en fonction des données du problème.
On pourra utiliser la relation approchée $(1+x)^a \approx 1+ax$ pour $x \ll 1$.
4. Dans le cadre de l'approximation de la question précédente, montrer qu'il existe une température T_M (température de Mariotte) pour laquelle ce gaz se comporte comme un gaz parfait. Calculer T_M pour le diazote, avec $a = 0,137 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$ et $b = 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

II Diazote liquide ou gazeux

On donne ci-dessous le diagramme de Clapeyron (P, v) liquide/vapeur pour le diazote (N_2) : il comporte la courbe de saturation et cinq isothermes. Les échelles sur les deux axes sont logarithmiques (voir comment les graduations se resserrent vers la droite et vers le haut).



1. Évaluer d'après ce diagramme la pression et la température du point critique du diazote.
2. Sous quelle phase se trouve le diazote en équilibre à la pression $P = 1$ bar et à la température $\theta = 0$ °C ? Évaluer alors graphiquement son volume massique, et comparer à celui donné par l'équation d'état du gaz parfait. Que peut-on en conclure ?
On donne $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la masse molaire $M(N_2) = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2 bis) **Recopier** le diagramme de phase du diazote en coordonnées de Clapeyron (P, v) et **indiquer** : la courbe de rosée, la courbe d'ébullition, l'état physique et la variance du système diazote sur l'isotherme $T = -150$ °C (que vous **recopierez** également sur votre schéma). **Indiquer** également la pression de vapeur saturante du diazote à cette température $T = -150$ °C.

On stocke couramment, pour des applications médicales par exemple, du diazote liquide dans un type de récipient appelé *vase Dewar*. Ses parois sont suffisamment calorifugées pour que le diazote puisse s'y maintenir longtemps à une température très inférieure à la température ambiante. En revanche, un petit orifice maintient l'intérieur du récipient à la même pression que l'extérieur, soit généralement $P = 1$ bar.

3. Évaluer la température du diazote à l'intérieur du récipient, où il se trouve à l'état diphasé.
4. Une masse $m = 750 \text{ g}$ de diazote est stockée dans ce récipient, de volume $V = 6,0 \text{ L}$. Déterminer les proportions en masse des deux phases liquide et gazeuse.
5. La notice commerciale de ce vase Dewar indique une diminution du stock de diazote liquide de « 0,12 L par jour » dans des conditions ordinaires. Quel phénomène se produit exactement ? De combien diminue ainsi la masse du récipient chaque jour de stockage ?

