

I Étude d'un gaz réel de Van der Waals

1. En remplaçant V_m par V/n , on obtient $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$.

⇒ Méthode 16.1

2. La constante b est associée à l'existence d'un volume propre. La constante a est ainsi liée aux interactions à distance entre les particules du gaz. En effet, en réécrivant l'équation d'état pour $b=0$ sous la forme $P = \frac{nRT}{V} - \frac{n^2 a}{V^2} = P^{\text{GP}} - \frac{n^2 a}{V^2}$, on constate que la pression qu'exercerait ce gaz sur une paroi est inférieure à la pression qu'exercerait le gaz parfait correspondant. Ce résultat est conforme à la nature attractive de l'interaction entre les molécules dans un gaz réel.

Complément de réponse sur la question 2) : Par analogie avec l'équation d'état du gaz parfait (GP) $P_{\text{GP}} V_{\text{GP}} = nRT$, il vient pour l'équation de Van der Waals (VdW) : $V_{\text{VdW}} = V - nb$ et $P_{\text{VdW}} = P + \frac{n^2 a}{V^2}$.

Ainsi, le volume V_{VdW} accessible aux particules est plus faible que le volume V de l'enceinte, contrairement au modèle des gaz parfaits pour lequel $V_{\text{GP}} = V$: $V_{\text{VdW}} = V - nb$. La composante soustraite étant proportionnelle à la quantité de matière en gaz dans le modèle de Van der Waals, on en déduit qu'elle vise à modéliser le volume de l'espace occupé par les particules. **Dans le modèle de VdW, il vient que les particules ne sont plus considérées comme ponctuelles.**

La pression P_{VdW} exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte, dans le cadre du modèle de Van der Waals, est plus importante importante que la pression P mesurée expérimentalement : $P_{\text{VdW}} = P + \frac{n^2 a}{V^2}$. Cette compression supplémentaire, proportionnelle au carré de la concentration en particules (puisque'il faut deux molécules pour avoir une interaction), vise à prendre en compte les *interactions intermoléculaires attractives entre molécules de gaz*, qui diminuent le nombre de degrés de liberté du système. **Dans le modèle de VdW, il vient que des interactions intermoléculaires attractives entre particules de gaz sont prises en compte.**

Le modèle de VdW permet de décrire plus finement la réalité physique d'un gaz et modélise donc plus finalement le gaz réel que le modèle du gaz parfait.

Il s'agit d'un **équation semi-empirique** : sa forme est basée sur des considérations théoriques simplifiées, mais des valeurs numériques utiles de ses coefficients sont obtenues par simple ajustement sur des résultats expérimentaux.

3. L'équation de Van der Waals s'écrit $PV = \frac{RT}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{V_m}$. Pour des volumes élevés, on a ainsi

$$PV \approx RT \left(1 + \frac{b}{V_m} \right) - \frac{a}{V_m} = RT \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} \right] \text{ soit la relation demandée } PV_m = RT \left(1 + \frac{A(T)}{V_m} \right)$$

avec $A(T) = b - \frac{a}{RT}$.

4. Le gaz parfait étant caractérisé par son équation d'état $PV_m = RT$, la température de Mariotte est solution de $A(T_M) = 0$, soit $T_M = \frac{a}{bR}$. AN $T_M = 426 \text{ K}$.

II Diazote liquide ou gazeux

1. Le point critique est le sommet de la courbe de saturation. En ce point on lit approximativement : $P_C = 35 \text{ bar}$. Par ailleurs, ce point se situe juste au-dessus de la courbe isotherme à -150°C , et assez loin de l'isotherme à -100°C : on peut évaluer la température critique à environ $\theta_C = -140^\circ\text{C}$, soit $T_C = 130 \text{ K}$ avec deux chiffres significatifs.

Les valeurs plus précises que l'on peut trouver dans des tables sont $P_C = 34,1 \text{ bar}$ et $T_C = 126,3 \text{ K}$.

2. La température $\theta = 0^\circ\text{C}$ se trouve bien au-dessus de la température critique θ_C , donc on pourrait penser à qualifier le diazote dans ces conditions de fluide supercritique. Mais en fait le point de l'isotherme 0°C d'ordonnée $P = 1 \text{ bar}$ se trouve dans la partie droite du diagramme, loin du point critique, et P est bien inférieure à P_C , donc il s'agit de diazote sous forme de gaz.

Il s'agit ici de conditions usuelles en hiver : on considère alors habituellement que l'air qui nous entoure est un gaz et non un fluide supercritique !

Le point de l'isotherme 0°C d'ordonnée $P = 1 \text{ bar}$ a pour abscisse $v = 0,83 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ environ (au milieu des graduations 0,8 et 0,9).

Avec le modèle du gaz parfait on calcule : $v = \frac{V}{m} = \frac{V}{nM} = \frac{RT}{PM}$. AN $v = 0,81 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Le modèle du gaz parfait est donc convenable pour le diazote dans ces conditions.

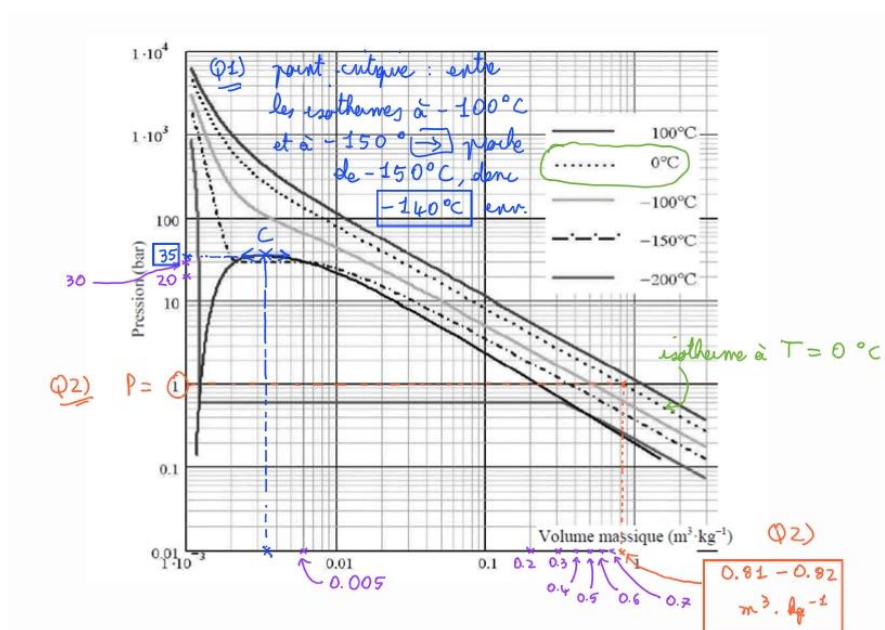


Figure 1 | Diagramme de phase du diazote N_2 en coordonnées de Clapeyron (P , V_m), avec tracés permettant de répondre aux questions 1) et 2)

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 $T = -150\text{ °C}$ (que vous **recopiez** également sur votre schéma). **Indiquer** également la pression de vapeur saturante du diazote à cette température $T = -150\text{ °C}$.

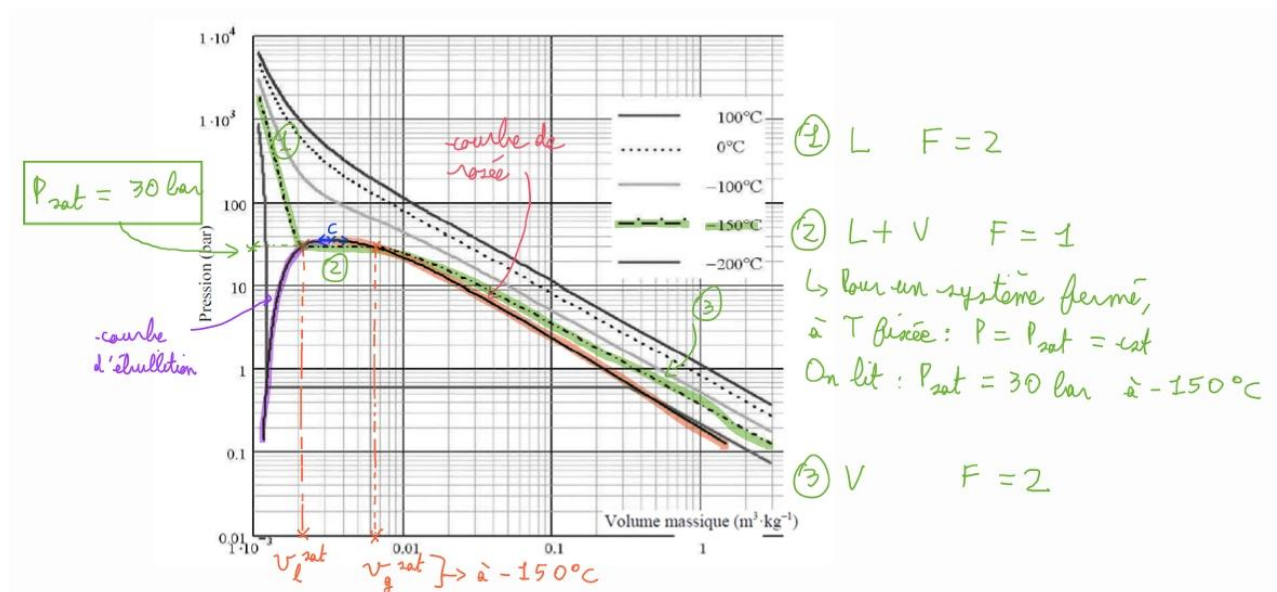


Figure 2 | Diagramme de phase du diazote N_2 en coordonnées de Clapeyron (P, V_m), avec tracés permettant de répondre à la question 2)bis.

3. La température cherchée est celle de l'isotherme dont le palier se trouve à $P = 1\text{ bar}$. Cette isotherme est un peu au-dessus à -200 °C , et assez loin de l'isotherme à -150 °C , donc on peut évaluer cette température à $[T = -190\text{ °C}]$, soit environ $[T = 80\text{ K}]$.

✍ La valeur plus précise que l'on peut trouver dans des tables est $T = 77,36\text{ K}$.

4. Le titre massique en vapeur est donné par : $x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l} = \frac{V/m - v_l}{v_g - v_l}$. On lit sur le diagramme, aux deux extrémités du palier à 1 bar : $v_l = 1,3 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$ et $v_g = 0,22 m^3 \cdot kg^{-1}$, d'où $[x_g = 0,031]$, soit 3,1 % de gaz (23 g) et 96,9 % de liquide (727 g).

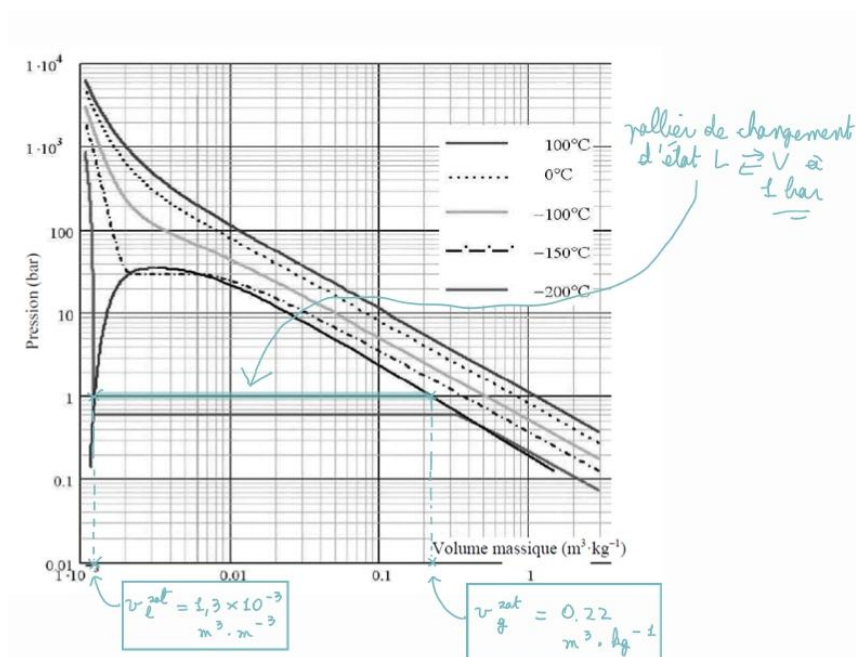


Figure 3 Diagramme de phase du diazote N_2 en coordonnées de Clapeyron (P, V_m), avec tracés permettant de répondre à la question 4).

5. La très faible quantité de chaleur qui traverse les parois provoque une lente ébullition du diazote liquide, et le gaz ainsi créé s'échappe par l'orifice de contact avec l'extérieur. Le volume massique du liquide ayant la valeur indiquée à la question précédente

($v_\ell = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$), on calcule la masse perdue : $m_{\text{perdue}} = \frac{V_{\text{perdu}}}{v_\ell} = 92 \text{ g}$.