

TD 21 | T1- Equation d'état d'un gaz

	I	II	III	IV	V	VI
Gerer des calculs						✓
Faire preuve de sens physique					✓	✓
Réaliser un bilan local				✓		
Appliquer une équation d'état	✓	✓	✓		✓	✓
Etudier un équilibre	✓		✓		✓	
tracer une courbe		✓				
Obtenir une équation différentielle				✓		

I Utilisation de l'équation d'état des gaz parfaits (★)

Le gaz de cet exercice se comporte comme le gaz parfait. Une bouteille d'acier munie d'un détendeur, contient dans un volume de 60l de l'air comprimé sous une pression de 15 bar. En ouvrant le détendeur, à température constante, à la pression atmosphérique, on gonfle un ballon à l'aide de la totalité du gaz contenu dans la bouteille.

1. *Quel est le système étudié ? Décrire et qualifier ce système.*

Réponse :

Le système étudié est le gaz contenu initialement dans la bouteille en acier.

Il n'y a pas de perte de matière donc la quantité de matière du gaz n est fixe au cours de l'expérience. De plus, puisque le gaz est initialement et à la fin à l'équilibre thermique, on peut affirmer que sa température initiale et sa température finale sont les mêmes et égales à la température extérieur.

En revanche, le volume du gaz et sa pression vont varier entre l'état initial et l'état final.

2. *Décrire l'état d'équilibre final. En particulier que vaut la pression du gaz si on néglige les forces de tension superficielle du ballon ? Que vaut la température de ce gaz à l'état final ?*

Réponse :

On appelle A l'état initial et B l'état final. On note également n la quantité de matière (qui ne varie pas) et T la température extérieure. Les états A et B sont caractérisés par les valeurs des variables d'état du gaz.

À l'état final, le gaz est en équilibre thermique ($T_B = T$) et en équilibre mécanique ($P_B = P_{\text{atm}} = 1 \text{ bar}$).

Le volume final V_B est inconnu pour nous mais il est fixé par l'équation d'état des gaz parfaits.

$$\begin{aligned} T_A = T \quad n_A = n \quad P_A = 15 \text{ bar} \quad V_A = 60 \text{ l} \\ T_B = T \quad n_B = n \quad P_B = P_{\text{atm}} = 1 \text{ bar} \quad V_B = ? \end{aligned}$$

3. *Quel sera le volume du ballon à l'état final d'équilibre ?*

Réponse :

En appliquant la loi des gaz parfaits aux 2 états d'équilibres A et B :

$$P_A V_A = nRT \quad ; \quad P_B V_B = nRT \quad \Rightarrow \quad \boxed{V_B = \frac{P_A V_A}{P_B} = 900 \text{ l}}$$

II Equation de Van Der Waals (★)

L'équation d'état de Van Der Waals permet de modéliser le comportement d'un gaz réel en prenant notamment en compte le rayon non nul des molécules ainsi qu'une interaction globalement attractive entre ces dernières :

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

où P désigne la pression, T la température et V le volume occupé par une mole du gaz réel. a et b sont deux constantes positives qui ne dépendent que du type de molécule. Ce modèle permet notamment d'expliquer le phénomène de transition de phase liquide-gaz qui sera abordé un peu plus tard cette année.

1. *Retrouvez l'équation d'état pour n moles de gaz.*

Réponse :

On ne peut ajouter deux variables extensives et intensives. Il faut donc diviser toutes les occurrences de V par n pour obtenir seulement des grandeurs intensives.

2. *Dans le cas où $a = 0$, comparez le comportement d'un gaz de Van Der Waals à celui d'un GP. Quel sens physique peut on ainsi donner à b ?*

Réponse :

On a retranché au volume disponible le volume occupé par les molécules. Ces dernières ne peuvent donc pas s'interpénétrer.

3. Dans le cas où $b = 0$, comparez le comportement d'un gaz de VDW à celui d'un GP. Interprétez ce comportement en introduisant une interaction entre les particules, et en s'intéressant au choc entre une particule et une paroi ?

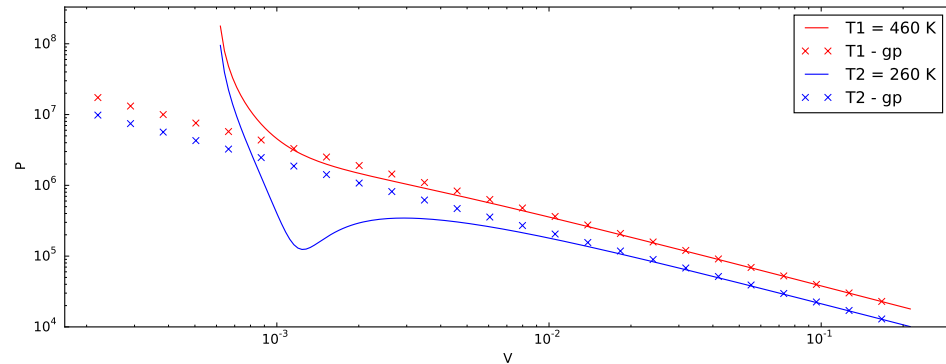
Réponse :

On obtient une pression inférieure à celle du GP. En effet, les interactions attractives ont tendance à diminuer les intensités des chocs entre les particules et les parois.

4. (★★) Tracez à l'aide d'un programme en python sur le même graphique les courbes $P = f(V)$ pour une mole d'un gaz de Van Der Waals avec, $a = 5 \text{ Pa m}^6$ et $b = 6 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ pour $T_1 = 460 \text{ K}$ puis $T_2 = 260 \text{ K}$. Ajoutez y aussi les courbes obtenues avec l'équation du gaz parfait. Commentez. Afin de simplifier la visualisation, utiliser une échelle loglog avec un volume variant de $V_{min} = 0,22 \text{ L}$ à $V_{max} = 220 \text{ L}$

Réponse :

On obtient :



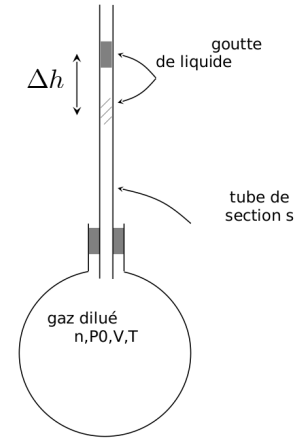
Pour des volumes élevés, le modèle de Van Der Waals est similaire au modèle du GP. Cependant, on obtient une grande différence à faible volume. La pression semble augmenter beaucoup plus vite lorsque le volume diminue pour le gaz réel ce qui laisse supposer une transition gaz \rightarrow liquide.

En pratique, les états pour lequel $\frac{dP}{dV} > 0$ ne sont pas observables. En effet, imaginons que le système y soit légèrement comprimé sous l'action de forces de pressions

extérieures. Sa pression va donc diminuer et l'effet de compression va s'amplifier. Physiquement, on va plutôt observer une transition de phase ou une partie du système sera sous forme liquide (faible volume molaire) et une autre sous forme gazeuse (volume molaire élevé). Cette transition s'effectuera à pression constante

III Thermomètre à gaz (★)

On peut mesurer la température à l'aide d'un gaz sous basse pression P_0 qui se comporte alors comme un gaz parfait. On mesure dans le dispositif ci-contre, appelé thermomètre à gaz, la variation de hauteur Δh d'une goutte de liquide dans le tube de section s lorsque la température varie.



1. Décrire le système thermodynamique étudié à l'équilibre. Préciser en particulier ce que l'on sait de la pression et de la température.

Réponse :

Le système étudié est le volume de gaz contenu dans l'enceinte, délimité par la verrerie et la surface de la goutte de liquide. Sa quantité de matière est fixée mais son volume peut varier. Il est à l'équilibre thermique, donc sa température est égale à celle de la température extérieure. Il est à l'équilibre mécanique, donc sa pression est égale à la pression qui s'exerce sur lui, c'est-à-dire la pression atmosphérique plus la pression due au poids de la goutte – cette pression reste donc constante. Finalement :

$$T = T_{\text{ext}}; \quad n = \text{cst}; \quad P = P_0 + \frac{mg}{s}; \quad V \text{ est donné par la loi des gaz parfaits.}$$

2. Exprimer la variation de volume ΔV en fonction de s et Δh .

Réponse :

Quand la goutte se déplace d'une hauteur Δh , le volume varie de ΔV tel que :

$$\Delta V = s\Delta h.$$

3. Exprimer la relation entre ΔT et Δh .

Réponse :

D'après la loi des gaz parfaits, quand le gaz est à l'équilibre thermodynamique, on peut affirmer que :

$$T = \frac{PV}{nR} = cst \times V,$$

puisque P , n et R sont constantes lors de cette expérience. Puisque T et V sont proportionnels, alors ils ont des variations proportionnelles (en cas de doute, il convient de différentier l'équation) :

$$\Delta T = \frac{P}{nR} \times \Delta V = \frac{sP}{nR} \times \Delta h.$$

4. À 300 K, la goutte est à l'équilibre et la pression dans l'enceinte est 1,00 bar. Calculer n sachant que $V = 50,0$ ml.

Réponse :

D'après la loi des gaz parfaits (attention aux unités!) :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,00 \cdot 10^5 \times 50,0 \cdot 10^{-6}}{8,314 \times 300} = \boxed{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}.$$

5. Calculer le diamètre du tube pour que la goutte monte de 1 m lorsque T augmente de 100 K.

Réponse :

On utilise la relation obtenue à la question 3 :

$$s = \frac{nR\Delta T}{P\Delta h} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \times 8,314 \times 100}{1,00 \cdot 10^5 \times 1} = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 = \boxed{16,6 \text{ mm}^2}.$$

IV Effusion d'un gaz (★★)

Une cabine de navette spatiale (volume $V = 2 \text{ m}^3$) contient N_0 molécules d'air à la température T . A l'instant $t = 0$, une petite météorite perce dans la paroi un petit trou de section $s = 1 \mu\text{m}^2$ par lequel le gaz peut s'échapper dans le vide.

On supposera que le trou est suffisamment petit pour que la distribution des vitesses des particules dans la navette ne soit pas perturbée. On note $N(t)$ le nombre de molécules présentes à l'intérieur de l'enceinte à l'instant t .

On prendra un modèle dans lequel les molécules se déplacent selon 6 directions, avec des vitesses de même normes (égale à la vitesse quadratique moyenne v^*).

1. Montrez qu'à un instant t , le nombre de molécules sortant de l'enceinte pendant dt s'écrit :

$$dN_s = \frac{N_s}{6V} v^* dt$$

Réponse :

Les particules quittant la navette pendant la durée dt sont les particules comprises dans le volume $dV = s \times (v^* dt)$. En effet, elles seules auront la possibilité de quitter la navette pendant cette durée.

Ce volume contient $dN = dV \times n^*(t)$ où $n^*(t)$ représente la densité de particules à l'instant t :

$$n^*(t) = \frac{N(t)}{V}$$

Parmi ces particules, seules $1/6$ se dirigent vers le trou soit $dN_s = dN/6$. En combinant ces expressions, on obtient :

$$dN_s = \frac{N_s}{6V} v^* dt$$

2. En déduire une équation différentielle sur $N(t)$, on fera apparaître un temps caractéristique dont on vérifiera la dimension.

Réponse :

On obtient $N(t + dt) - N(t) = -dN_s$ que l'on peut réécrire :

$$\frac{N(t + dt) - N(t)}{dt} = -\frac{N_s}{6V} v^*$$

Lorsque $dt \rightarrow 0$, on retrouve la définition d'une dérivée soit :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{sv^*}{6V} N = -\frac{N}{\tau} \quad \text{avec } \tau = \frac{6V}{sv^*}$$

On a de plus $[sv^*] = L^3 T^{-1}$ soit $[\tau] = [6V][sv^*] = T$ donc τ est bien homogène à un temps.

3. En déduire l'expression du nombre de molécule dans l'enceinte à l'instant t .

Réponse :

Il suffit de résoudre l'équation différentielle :

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

4. Donnez finalement l'expression de l'instant $t_{1/2}$ au bout duquel la pression dans l'enceinte a diminué de moitié.

Réponse :

La fuite étant petite, on suppose que l'on peut continuer d'appliquer l'équation d'état du gaz parfait (bien que l'étude ne se réalise pas à l'équilibre thermodynamique) :

$$p(t) = N(t) \frac{k_b T}{V}$$

avec $R = N_a k_b$. On en déduit que la pression est proportionnelle au nombre de particule une fois la température fixée. Elle aura donc une valeur deux fois plus faible lorsque le nombre de particule aura chuté de moitié soit :

$$N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2} \Rightarrow N_0 e^{-\frac{t_{1/2}}{\tau}} = \frac{N_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \ln(2)\tau$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \ln(2) \frac{6V}{sv^*} \approx 2,4 \times 10^{10} \text{ s}$$

Pour réaliser l'application numérique, on a supposé $v^* \approx 500 \text{ ms}^{-1}$ (cohérent avec une température ambiante). On remarque finalement qu'il faudra un temps très long pour que l'air de la navette disparaisse complètement dans l'espace ($t_{1/2} \approx 750$ ans).

V Pompe à vide (★★)

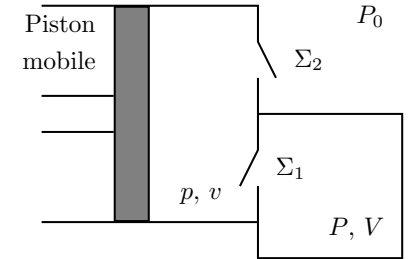
On veut vider un réservoir de volume V , initialement rempli d'air (considéré comme un gaz parfait), au moyen d'une pompe. On donne $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, la constante des gaz parfaits.

La soupape Σ_1 est fermée si la pression p dans le corps de pompe est supérieure à la pression P du réservoir.

La soupape Σ_2 est fermée si la pression p est inférieure à la pression P_0 constante.

Le volume v du corps de pompe est compris entre v_1 (volume résiduel minimal) et v_2 (volume maximal).

On suppose que la température de l'air reste constante et égale à T . La valeur initiale de P est égale à P_0 .



1. Au cours du coup de pompe n , le volume v passe de v_1 à v_2 , puis de v_2 à v_1 . La pression P dans le réservoir passe de P_n à P_{n+1} . Déterminez la relation de récurrence entre les P_n .

Faites attention à bien décomposer le mouvement du piston en plusieurs étapes d'un cycle pour lesquelles la pression est connue.

Réponse :

Initialement, lorsque le volume du corps de pompe vaut v_1 , on a $p = P_0$. En effet, à cet instant, Σ_2 est encore ouverte. Cette pression est supérieure à la pression P_n (on cherche à diminuer P_n en partant de P_0), la soupape Σ_1 est donc fermée. Elle restera fermée durant la première étape de la détente jusqu'à ce que $p = P_n$. On a d'après l'équation du GP appliqué au gaz situé dans le corps de pompe (système fermé car les soupapes sont closes) :

$$p(v) = P_0 \frac{v_1}{v}$$

Cette relation permet de déduire le volume v_* pour lequel on aura $p = P_n$:

$$v_* = v_1 \frac{P_0}{P_n}$$

Lors de la deuxième phase de la détente (de v_* à v_2), la soupape Σ_1 va donc rester ouverte car on aura $p \leq P_n$ et le volume du corps de pompe va diminuer.

On peut donc ré-appliquer la relation du GP entre ces deux états (la pression finale est notée P_f) au système constitué des gaz dans le corps de pompe ainsi que dans le réservoir : système fermé car soupape Σ_2 close

$$P_f(v_2 + V) = P_n(v_* + V)$$

Lors de la compression (de v_2 à v_1), la soupape Σ_1 va se fermer et la pression dans le réservoir ne va plus varier donc $P_f = P_{n+1}$.

En combinant ces résultats, on obtient :

$$P_{n+1} = \frac{P_n V + P_0 v_1}{v_2 + V}$$

2. Déterminez P_{lim} , valeur de P lorsque $n \rightarrow +\infty$. Quelle est la signification de cette pression ?

Réponse :

On effectue un passage à la limite à partir de la relation de récurrence précédente :

$$P_{\text{lim}} = \frac{P_{\text{lim}} V + P_0 v_1}{v_2 + V}$$

On obtient alors, après calcul, $P_{\text{lim}} = \frac{v_1}{v_2} P_0$.

Il s'agit de la pression minimale que l'on peut atteindre avec ce système. On remarque que pour atteindre une pression nulle, il faudrait que le volume résiduel tende vers zéro.

VI Obtention d'une équation d'état (***)

On admet que pour un fluide quelconque, les coefficients thermoélastiques de dilatation isobare α et de compressibilité isotherme χ_T sont reliés par la relation

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T \quad (E)$$

Des mesures montrent que pour une mole de ce gaz, on a :

$$\alpha = \frac{R}{RT + bP} \quad \text{et} \quad \chi = \frac{RT}{P(RT + bP)}$$

où R et b sont des constantes.

On rappelle de plus qu'on a par définition

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

1. Montrer que ces coefficients obéissent à l'équation (E).

Réponse :

Il suffit de dériver les expressions concernées.

2. Démontrer alors que l'on obtient l'équation d'état pour une mole de ce gaz :

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

On pourra pour cela considérer une transformation isobare, puis une transformation isotherme subie par le système considéré.

Réponse :

On peut considérer dans un premier temps une transformation à **pression constante** :

$$\begin{aligned} \frac{dV}{V} &= \alpha dT = \frac{R}{RT + bP} dT \\ \Rightarrow \ln(V) &= \ln(RT + bP) + c(P) \Rightarrow V = (RT + bP) \underbrace{e^{c(P)}}_{g(P)} \end{aligned}$$

En effet, la constante d'intégration peut éventuellement dépendre de la pression P . Il reste donc à déterminer $g(P)$, pour cela, on peut considérer une transformation isotherme :

$$\frac{dV}{V} = -\chi dP = \frac{RT}{P(RT + bP)} dP \Rightarrow \frac{dV}{dP} = -V \frac{RT}{P(RT + bP)}$$

Il suffit alors d'injecter l'expression du volume en fonction de $g(P)$ et de procéder par identification :

$$\begin{aligned} bg(P) + (RT + bP)g'(P) &= -(RT + bP)g(P) \frac{RT}{P(RT + bP)} = -\frac{g(P)}{P} RT \\ \Rightarrow g(P) \left(b + \frac{RT}{P}\right) + g'(P)(RT + bP) &= 0 \Rightarrow g'(P) + \frac{1}{P}g(P) = 0 \end{aligned}$$

On obtient finalement une équation différentielle donc g est solution. Cette équation n'est pas simple à résoudre. En effet, elle n'est pas à coefficients constants. On peut cependant remarquer que $g(P) = 1/P$ en est une solution évidente. En combinant ces résultats, on obtient :

$$V = (RT + bP) \frac{1}{P} \Rightarrow p(V - b) = RT$$

-
3. *Justifier physiquement l'origine de la différence entre l'équation d'état obtenue et celle du gaz parfait.*

Réponse :

Un terme apparaît et réduit le Volume V disponible pour le gaz. Il s'agit probablement du volume occupé par les molécules, et qui est donc exclus pour les autres.

Éléments de réponses :

$$E3 \ Q3 : \Delta T = \frac{sP}{nR} \times \Delta h$$

$$E4 \ Q4 : \text{On trouve } t_{1/2} = \ln(2) \frac{6V}{sv^*}$$

$$E5 \ Q1 : P_{n+1} = \frac{P_n V + P_0 v_1}{v_2 + V}$$