

# Contrôle AI3 - Mars 2016

(Enseignant : Laurent Gry)

## I Exercice 1 : Equation d'état (4 points)

Soit un gaz obéissant à une équation d'état de la forme :

$$P V_m = c T \left( 1 - \frac{a}{V_m} \right)$$

$a$  et  $c$  étant deux constantes,  $V_m$  le volume d'une mole de gaz,  $P$  sa pression,  $T$  sa température

- 1) Donner les unités de chaque grandeur de la formule
- 2) Rappeler la relation entre le volume  $V$  occupé par  $n$  moles de gaz et le volume  $V_m$  occupé par une mole (les deux étant considérés à même température et pression)
- 3) En déduire l'équation d'état de ce gaz pour  $n$  moles occupant un volume  $V$  à la température  $T$  et la pression  $P$
- 4) Sachant qu'en vertu de ce modèle, le volume  $V_m$  tend, à  $T$  fixé, vers l'infini quand  $P$  tend vers 0, en déduire la nature et la valeur de la constante  $c$ , le gaz ayant alors à faible pression, un comportement de gaz parfait
- 5) Déterminer, en fonction de  $a, c, T, V$  le coefficient de compressibilité isotherme de ce gaz, défini par :

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

On pourra le calculer, à partir de l'équation d'état initiale relative à une mole et noter pour simplifier  $V$  le volume molaire.

- 6) Le coefficient de compressibilité dépend t'il du nombre de moles ?

## II Exercice 2 : Gaz de Dieterici (3 points)

Un gaz de Dieterici est un gaz obéissant à une équation d'état, pour une mole, du type :

$$P (V - b) = R T \exp \left( -\frac{a}{R T V} \right)$$

$a$  et  $b$  étant deux constantes,  $R$  la constante des gaz parfaits

- 1) Appliquer le logarithme népérien à l'équation d'état
- 2) Différentier l'équation à pression  $P$  constante
- 3) En déduire, en fonction de  $a, b, R, T, V$  le coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

### III Exercice 3 : Equation d'état de l'azote (5 points)

Des mesures expérimentales ont permis d'établir, pour une mole d'azote, pour une pression comprise entre 0 et 40 bars, la différentielle de la pression considérée comme fonction des variables  $V$  et  $T$  :

$$dP = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) dV + \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) dT$$

- 1) Montrer que  $dP$  est une différentielle exacte, c'est-à-dire :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

- 2) Par intégration, en déduire l'équation d'état de l'azote dans le domaine de pression considéré, sachant qu'aux faibles pressions, l'azote se comporte comme un gaz parfait.

### IV Exercice 4 : Comparaison de deux compressions adiabatiques (6 points)

Le but de l'exercice est de comparer les états finaux d'une mole de gaz parfait dans deux compressions adiabatiques, l'une étant effectuée de façon réversible, l'autre non.

L'état initial du gaz est défini par les paramètres d'état :  $P_0 = 1 \text{ bar}$ ,  $V_0$ ,  $T_0 = 293 \text{ K}$

Le gaz est comprimé de façon adiabatique jusqu'à une pression  $P_1 = 10 P_0$

On définit le taux de compression par :

$$x = \frac{P_1}{P_0}$$

Le rapport des capacités calorifique à pression isobare et isochore du gaz est :

$$\gamma = 1,4$$

Pour toutes les questions qui suivent, on donnera une formule littérale puis on effectuera l'application numérique.

- 1) Rappeler la relation liant les paramètres initiaux et en déduire  $V_0$
- 2) Rappeler ce que signifie le terme adiabatique
- 3) Dans le cas où la compression est effectuée de façon réversible :
  - que peut-on dire de l'entropie du gaz parfait le long du chemin de transformation constitué d'une suite d'états d'équilibre ?
  - Quels sont alors les trois relations reliant les paramètres d'état au cours de cette transformation ?

- En déduire le volume final  $V_1$  en fonction du volume initial  $V_0$ , de  $\gamma$  et de  $x$
  - Déterminer le travail échangé par le gaz (donc reçu par le gaz et fourni par l'extérieur) au cours de la transformation en fonction de  $R, T_0, x, \gamma$
- 4) Dans le cas où la compression est effectuée de façon brutale, par application de la pression finale tout au long de la transformation :
- Exprimer la variation d'énergie interne du gaz entre l'état initial et l'état final en fonction de  $P_0, V_0, x, \gamma$  et le volume final  $V_1'$
  - Déterminer le travail échangé par le gaz (donc reçu par le gaz et fourni par l'extérieur) au cours de la transformation en fonction de  $P_0, V_0, x, V_1'$
  - Mettre en relation les grandeurs précédentes à l'aide du premier principe
  - En déduire  $V_1'$  en fonction de  $V_0, \gamma$  et  $x$
  - Comparer cette valeur de volume à celle obtenue avec une transformation réversible. Est ce la même ?
  - Déterminer les températures finales dans les deux cas,  $T_1$  pour la transformation réversible et  $T_1'$  pour l'autre, en fonction de  $T_0, \gamma$  et  $x$ . Justifier leur écart.
  - Exprimer la variation d'entropie dans le cas de la compression irréversible en fonction de  $R, \gamma$  et  $x$ . On rappelle l'entropie d'une mole de gaz parfait :

$$S = \frac{R}{\gamma - 1} \ln(P V^\gamma) + cte$$

Donnée :  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

#### IV Exercice 5 : Masse molaire de l'air -volume molaire (2 points)

##### 1) Masse molaire de l'air

Sachant qu'une mole d'air est constituée principalement pour 21% de dioxygène, pour 78% de diazote et pour 1% d'argon, calculer la masse molaire de l'air

Données (en  $g \text{ mol}^{-1}$ ) :  $M(O) = 16$  ,  $M(N) = 14$  ,  $M(Ar) = 40$

##### 2) Volume molaire de l'air-masse volumique de l'air

- L'air ayant un comportement de gaz parfait à la pression atmosphérique standard  $P_0 = 1013 \text{ hPa}$ , déterminer le volume molaire de l'air aux températures  $0^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}, 25^\circ\text{C}$ .
- En déduire aux mêmes températures et à la même pression standard la masse volumique de l'air.
- Quel est l'écart relatif en % entre la valeur de la masse volumique à  $0^\circ\text{C}$  et celle à  $25^\circ\text{C}$ .

Donnée :  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Corrigé

Exercice 1 :

- 1)  $P : Pa, V_m : m^3 mol^{-1}, T : K, c : J K^{-1} mol^{-1}, a : m^3 mol^{-1}$
- 2)  $V = n V_m$
- 3)

$$P V = n c T \left(1 - \frac{a n}{V}\right)$$

- 4) Pour un gaz parfait  $P V = n R T$  donc  $c = R$
- 5) Différentions l'équation d'état molaire :

$$\begin{aligned}dP V + P dV &= R T \frac{a}{V^2} dV \\dP V &= \left(\frac{a R T}{V^2} - P\right) dV \\dP V &= \left(\frac{a R T}{V^2} - \frac{R T}{V} \left(1 - \frac{a}{V}\right)\right) dV \\dP V &= \left(\frac{R T (2 a - V)}{V^2}\right) dV \\ \frac{dV}{dP} &= \frac{V^3}{R T (2 a - V)}\end{aligned}$$

$$K_T = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} = \frac{V^2}{R T (V - 2 a)}$$

- 6)  $K_T$  ne dépend pas du nombre de moles car :

$$K_T = -\frac{1}{V_m} \frac{dV_m}{dP}$$

Exercice 2 :

- 1)

$$P (V - b) = R T \exp\left(-\frac{a}{R T V}\right)$$

$$\ln(P) + \ln(V - b) = \ln(R) + \ln(T) - \frac{a}{R T V}$$

- 2) Différentions l'expression à pression constante :

$$\begin{aligned}\frac{dV}{V - b} &= \frac{dT}{T} + \frac{a}{R} \left(\frac{d(T V)}{(T V)^2}\right) \\ \frac{dV}{V - b} &= \frac{dT}{T} + \frac{a}{R} \left(\frac{V dT}{T^2 V^2} + \frac{T dV}{T^2 V^2}\right)\end{aligned}$$

$$\frac{dV}{V-b} - \frac{a}{RTV^2} dV = \frac{dT}{T} \left(1 + \frac{a}{RTV}\right)$$

$$dV \left( \frac{1}{V-b} - \frac{a}{RTV^2} \right) = \frac{dT}{T} \left(1 + \frac{a}{RTV}\right)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{VT} \frac{1 + \frac{a}{RTV}}{\frac{1}{V-b} - \frac{a}{RTV^2}}$$

$$\alpha = \frac{1 + \frac{a}{RTV}}{\frac{VT}{V-b} - \frac{a}{RV}}$$

Exercice 3 :

$$dP = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) dV + \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) dT$$

1)

Posons :

$$f(T, V) = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right), \quad g(T, V) = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) = \frac{R}{V} + \frac{AR}{V^2}$$

Calculons les dérivées croisées :

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{R}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right)$$

$$\frac{\partial g}{\partial V} = -\frac{R}{V^2} - \frac{2A}{V^3}$$

On constate :

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial g}{\partial V}$$

Donc  $dP$  est une différentielle exacte.

2) Détermination de  $P$  en fonction de  $(T, V)$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) = -\frac{RT}{V^2} - \frac{2ART}{V^3}$$

Par intégration :

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{ART}{V^2} + \varphi(T)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} + \frac{A R}{V^2}$$

Donc , en remplaçant par l'expression de  $P$  :

$$\frac{R}{V} + \frac{A R}{V^2} + \varphi'(T) = \frac{R}{V} + \frac{A R}{V^2}$$

$$\varphi'(T) = 0$$

$$\varphi(T) = cste$$

Soit :

$$P = \frac{R T}{V} + \frac{A R T}{V^2} + cste$$

$$P V = R T \left(1 + \frac{A}{V}\right) + \frac{cste}{V}$$

Mais à faible pression, le volume tendant vers  $\infty$ , le gaz a un comportement de gaz parfait donc :  $cste = 0$ , d'où l'équation d'état :

$$P V = R T \left(1 + \frac{A}{V}\right)$$

Exercice 4 :

1)

$$P_0 V_0 = R T_0$$

donc :

$$V_0 = \frac{R T_0}{P_0} = \frac{8,31 \times 293}{10^5} \approx 2,43 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

2)

Une transformation adiabatique est une transformation dans laquelle un système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.

3) Cas d'une compression adiabatique réversible

Au cours d'une transformation adiabatique réversible, l'entropie  $S$  du système reste constante le long du chemin de transformation car :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Une telle transformation est qualifiée d'isentropique. On a alors le long du chemin de transformation :

$$P V^\gamma = T V^{\gamma-1} = T^\gamma P^{1-\gamma}$$

On utilise la première :

$$P_1 V_1^\gamma = P_0 V_0^\gamma$$

D'où on tire :

$$V_1^\gamma = \frac{P_0}{P_1} V_0^\gamma = \frac{V_0^\gamma}{x}$$

Soit :

$$V_1 = \frac{V_0}{x^{\frac{1}{\gamma}}} = \frac{V_0}{10^{\frac{1}{1,4}}} \approx 0,193 V_0$$

Le travail échangé par le gaz est :

$$W = \Delta U = \frac{R}{\gamma-1} \Delta T = \frac{\Delta(PV)}{\gamma-1} = \frac{P_1 V_1 - P_0 V_0}{\gamma-1} = \frac{x P_0 V_0 x^{-\frac{1}{\gamma}} - P_0 V_0}{\gamma-1}$$

Soit :

$$W = \frac{P_0 V_0}{\gamma-1} \left( x^{1-\frac{1}{\gamma}} - 1 \right) = \frac{R T_0}{\gamma-1} \left( x^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)$$

Soit numériquement :

$$W = \frac{8,31 \times 293}{0,4} \left( 10^{\frac{0,4}{1,4}} - 1 \right) \approx 5\,665 \text{ J}$$

4) Compression brutale (donc irréversible)

$$\Delta U = \frac{R}{\gamma-1} \Delta T = \frac{P_1 V'_1 - P_0 V_0}{\gamma-1} = \frac{P_0 (x V'_1 - V_0)}{\gamma-1}$$

$$W = -P_1 \Delta V = -P_1 (V'_1 - V_0) = x P_0 (V_0 - V'_1)$$

Or la transformation étant adiabatique :

$$\Delta U = W$$

Soit :

$$\frac{P_0 (x V'_1 - V_0)}{\gamma - 1} = x P_0 (V_0 - V'_1)$$

$$x V'_1 - V_0 = (\gamma - 1) x V_0 - (\gamma - 1) x V'_1$$

$$((\gamma - 1) x + x) V'_1 = V_0 ((\gamma - 1) x + 1)$$

$$\gamma x V'_1 = V_0 ((\gamma - 1) x + 1)$$

$$V'_1 = V_0 \frac{(\gamma - 1) x + 1}{\gamma x} = V_0 \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma x} \right) = V_0 \left( \frac{0,4}{1,4} + \frac{1}{14} \right) \approx 0,357 V_0$$

$$V'_1 > V_1$$

La compression réversible conduit donc à un volume plus faible.

Voyons ce qui concerne les températures.

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{R} = \frac{x P_0 V_0 x^{\frac{1}{\gamma}}}{R} = T_0 x^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 293 \times 10^{\frac{0,4}{1,4}} \approx 566 \text{ K}$$

$$T'_1 = \frac{P_1 V'_1}{R} = \frac{x P_0 V_0}{R} \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma x} \right) = T_0 \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} x + \frac{1}{\gamma} \right) \approx 1046 \text{ K}$$

Comme attendu la compression brutale conduit à une température plus élevée (c'est le phénomène observé lorsque l'on veut gonfler un pneu trop rapidement, la pompe chauffe)

Calculons la variation d'entropie pour la compression brutale :

$$\Delta S = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{P_1 V_1^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} \right) = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left( x \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma x} \right)^\gamma \right)$$

Soit numériquement :

$$\Delta S = \frac{8,31}{0,4} \ln \left( 10 \left( \frac{0,4}{1,4} + \frac{1}{14} \right)^{1,4} \right) \approx 17,9 \text{ J K}^{-1}$$

Exercice 5 :

1) Masse molaire de l'air :

$$\begin{aligned} M(\text{air}) &= 0,21 M(\text{O}_2) + 0,78 M(\text{N}_2) + 0,01 M(\text{Ar}) \\ &= 0,21 \times 32,0 + 0,78 \times 28,0 + 0,01 \times 40,0 \approx 29,0 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

2) Volume molaire de l'air :

$$V_m = \frac{R T}{P_0}$$

Soit :

- à 0°C :

$$V_m = \frac{8,31 \times 273}{101300} \approx 0,0224 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$$

- à 20°C :

$$V_m = \frac{8,31 \times 293}{101300} \approx 0,0240 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 24,0 \text{ L mol}^{-1}$$

- à 25°C :

$$V_m = \frac{8,31 \times 298}{101300} \approx 0,0244 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 24,4 \text{ L mol}^{-1}$$

On en déduit les masses volumiques par la formule :

$$\rho(\text{air}) = \frac{M(\text{air})}{V_m}$$

- à 0°C :

$$\rho(\text{air}) = 1,29 \text{ g L}^{-1}$$

- à 20°C :

$$\rho(\text{air}) = 1,21 \text{ g L}^{-1}$$

- à 25°C :

$$\rho(\text{air}) = 1,19 \text{ g L}^{-1}$$

Ecart relatif entre 0°C et 25°C :

$$\left| \frac{\rho(25^\circ\text{C}) - \rho(0^\circ\text{C})}{\rho(0^\circ\text{C})} \right| = \frac{1,29 - 1,19}{1,29} = 7,8 \%$$