

<b>TD Etats de la matière - Changements d'état</b>
--

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$ .  $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$ .

**Exercice 1 : Pressions partielles**

Un récipient (A) de volume  $V_A = 1,00 \text{ L}$ , contient de l'air à  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  sous  $72,0 \text{ cm Hg}$ . Un autre récipient (B), de volume  $V_B = 2,00 \text{ L}$ , contient également de l'air à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  sous  $4,50 \text{ atm}$ . On réunit (A) et (B) par un tuyau de volume négligeable et on laisse l'équilibre s'établir à  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- 1°) Quelle est la pression finale de l'air dans les récipients ?
- 2°) Donner la masse d'air qui a été transférée d'un récipient à l'autre.
- 3°) On introduit maintenant dans le récipient (A) rigoureusement vide, un volume de dihydrogène  $V_1 = 150 \text{ cm}^3$  à la température  $T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  sous la pression  $P_1 = 100 \text{ cm Hg}$ , un volume de diazote  $V_2 = 200 \text{ cm}^3$  à la température  $T_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  sous la pression  $P_2 = 120 \text{ cm Hg}$  et un volume de dioxygène  $V_3 = 240 \text{ cm}^3$  à la pression  $P_3 = 200 \text{ cm Hg}$  et à la température  $T_3 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calculer la pression totale du mélange maintenu à  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , ainsi que les pressions partielles de chacun des constituants du mélange.

Donnée :  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 101325 \text{ Pa}$ . On supposera les gaz parfaits et les récipients indilatables ; la composition molaire de l'air est  $80 \text{ } \%$  de  $\text{N}_2$  ( $M = 28,0 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et  $20 \text{ } \%$  de  $\text{O}_2$  ( $M = 32,0 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

**Exercice 2**

A la sortie d'un réacteur, le "gaz à l'eau" a la composition suivante (pourcentages en masse) :

%  $\text{H}_2 = 6,43$       %  $\text{CO} = 67,8$       %  $\text{CO}_2 = 14,0$       %  $\text{N}_2 = 10,7$       %  $\text{CH}_4 = 1,02$

Calculer :

- la composition en nombre de moles (ou fraction molaire) et la composition en volume (exprimée en pourcentage)
- la masse volumique du mélange à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  sous  $1,5 \text{ atm}$ .

**Exercice 3**

On considère l'équilibre de dimérisation du dioxyde d'azote  $2 \text{ NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

Dans un récipient, on introduit le dimère  $\text{N}_2\text{O}_4$  et on étudie la variation de densité du mélange gazeux par rapport à l'air avec la température. On obtient les résultats suivants :

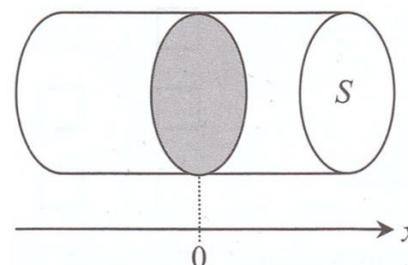
T ( $^\circ\text{C}$ )	45	60	80	100	120	140	160	180
d (/air)	2,34	2,08	1,80	1,68	1,62	1,59	1,59	1,59

- 1°) Calculer la relation entre la fraction molaire du dimère associé  $x$  et la densité par rapport à l'air du mélange gazeux.
- 2°) Calculer, pour les températures  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , la composition en masse du mélange gazeux.

**Exercice 4 : Enceinte horizontale à deux compartiments**

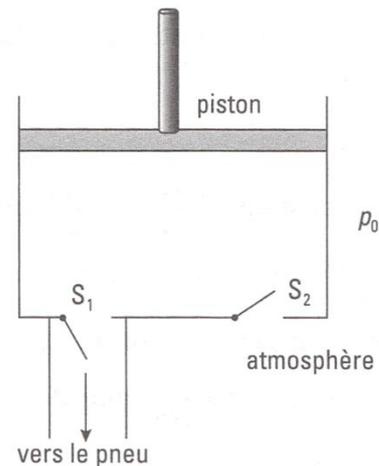
On place dans les deux compartiments d'une enceinte la même quantité  $n = 2,00 \text{ mol}$  de deux gaz parfaits monoatomiques identiques. Ces deux compartiments sont séparés par un piston mobile de section  $S = 200 \text{ cm}^2$ . Initialement, les deux gaz sont à la même température  $T_0 = 300 \text{ K}$  et possèdent le même volume  $V_0 = 10,0 \text{ L}$ . Le piston est au centre de l'enceinte à l'abscisse  $x = 0$ . On élève la température du gaz du compartiment de gauche jusqu'à  $T_F = 350 \text{ K}$ , tout en maintenant la température du compartiment de droite à  $T_0$ .

Calculer l'abscisse  $x$  du piston une fois le nouvel état d'équilibre atteint.



### Exercice 5 : Etude d'une pompe

On se propose de gonfler un pneu de volume intérieur  $V = 40 \text{ L}$  au moyen d'une pompe. La pression extérieure est  $P_0 = 1,013 \text{ bar}$  et l'air est considéré comme un gaz parfait. Le corps de pompe a volume  $V' = 1,0 \text{ L}$  et on néglige le volume restant dans la pompe lorsque le piston est enfoncé à fond. Les transformations sont supposées isothermes. Initialement, le piston est complètement enfoncé et le pneu contient de l'air sous la pression  $P_0$ .



- 1°) Que vaut la pression dans la roue après un coup de pompe ?
- 2°) Combien de coups de pompe seront nécessaires pour amener la pression intérieure du pneu à  $2 P_0$  ?
- 3°) Quelle est la masse d'air contenue dans le pneu à l'état final en fonction de  $P_0$  et  $V$  ? Faire l'application numérique.

Donnée : masse volumique de l'air à la température de l'expérience et sous  $P_0$  :  $\rho_0 = 1,30 \text{ g.dm}^{-3}$ .

### Exercice 6

Le dihydrogène  $\text{H}_2(\text{g})$  peut être modélisé par un gaz de Joule d'équation d'état  $P(V-nb) = nRT$ , avec  $b$  constante positive égale à  $2,70 \cdot 10^{-5}$  en unités SI.

- 1°) Donner l'unité de  $b$  et son sens physique.
- 2°) Donner l'allure des isothermes en coordonnées d'Amagat ( $PV, P$ ).
- 3°) Le dihydrogène est-il plus ou moins compressible que le gaz parfait ?
- 4°) Calculer le volume molaire et le volume massique du dihydrogène à  $300 \text{ K}$  sous  $1,00 \text{ bar}$ .
- 5°) On se place maintenant à  $300 \text{ K}$  sous  $20 \text{ bar}$ . Discuter de la validité du modèle précédent.

Donnée :  $M(\text{H}) = 1,00 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Exercice 7

Soit un gaz de Van der Waals d'équation d'état ( $n = 1 \text{ mole}$ ) :  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ .

- 1°) Montrer que dans le domaine des pressions pas trop élevées :  $PV \approx RT + P\left(b - \frac{a}{RT}\right)$
- 2°) Pour une température  $T_M$  dite température de Mariotte, ce gaz se comporte comme un gaz parfait. Définir  $T_M$ .
- 3°) En déduire l'allure des isothermes  $T_a = 20 \text{ °C}$  pour  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$ . Comparer avec les résultats expérimentaux en coordonnées d'Amagat.

Données :  $T_M(\text{H}_2) = 112 \text{ K}$  et  $T_M(\text{N}_2) = 400 \text{ K}$ .

### Exercice 8

Dans tout le problème, les pressions sont évaluées en atmosphère, les volumes en prenant comme unité le volume du gaz sous une atmosphère. L'échelle des températures est l'échelle Celsius du thermomètre normal à hydrogène. L'étude de l'isotherme  $0 \text{ °C}$  ( $T_0 = 273,15 \text{ K}$ ) de l'hydrogène a donné les résultats suivants,  $P$  étant la pression d'une masse  $m$  déterminée d'hydrogène dans un volume  $V$  à la température de  $0 \text{ °C}$  :

P	1,0000	5,0000	10,000	15,000	20,000	40,000	60,000
PV	1,0000	1,0024	1,0055	1,0086	1,0118	1,0245	1,0373

- 1°) Tracer l'isotherme  $0 \text{ °C}$  en coordonnées d'Amagat  $PV = f(P)$  en prenant  $1 \text{ cm}$  pour  $4 \text{ atm}$  sur l'axe des abscisses et  $1 \text{ cm}$  pour  $PV = 2,0000 \cdot 10^{-3}$  sur l'axe des ordonnées.
- 2°) Jusqu'à  $P = 5 \text{ atm}$ , cette isotherme peut être représentée par l'équation d'état  $PV = A + BP$ .
  - a) Sachant que tous les gaz sont parfaits dans la limite des très faibles pressions, exprimer  $A$  en fonction de  $m$ ,  $T_0$  et  $M$  masse molaire de l'hydrogène.
  - b) En utilisant la courbe précédente, déterminer numériquement  $B$  et en déduire  $A$ .
- 3°) Au-delà de  $5 \text{ atm}$ , il faut ajouter un terme correctif en  $P^2$  à l'équation précédente qui devient donc  $PV = A + BP + CP^2$ . Déterminer la valeur numérique de  $C$ . Jusqu'à quelle pression cette expression rend-elle compte des valeurs expérimentales ? Que devrait-on faire pour rendre compte exactement de toutes les valeurs expérimentales ?
- 4°) Pour  $T = 100 \text{ °C}$  ( $T = 373,15 \text{ K}$ ), le produit  $PV$  pour la même masse de gaz que précédemment vaut (dans les mêmes unités)  $1,3661$  pour  $P = 1,0000 \text{ atm}$ , et  $1,36938$  pour  $P = 5,0000 \text{ atm}$ . En considérant que l'isotherme  $100 \text{ °C}$  est convenablement représentée par l'équation  $PV = a + bP$  dans le domaine des faibles pressions, calculer numériquement  $a$  et  $b$ . Exprimer  $a$  et  $b$  en fonction de  $A$ ,  $B$ ,  $T$  et  $T_0$ .

### Exercice 9 : Fusion et vaporisation de l'eau - Diagrammes d'équilibre (P,T)

Donnée : la température et la pression au point triple sont  $T_T = 0,010 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P_T = 613,13 \text{ Pa}$ .

1°) Ecrire les équations de la courbe de fusion (assimilée à une droite de pente négative :  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_f = -1,32 \cdot 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et

de la courbe de vaporisation (d'équation  $P = ae^{-\frac{b}{T}}$ ).

Représenter les états d'équilibre de l'eau dans le diagramme (P,T).

2°) On considère de la glace, prise à  $-0,50 \text{ }^\circ\text{C}$  sous  $1,33 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ . On opère une compression isotherme. Calculer la pression à partir de laquelle la glace commence à fondre.

3°) a) On opère un échauffement isobare à la pression de  $1,33 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ , sur de la glace prise à  $-0,50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Déterminer à quelles températures se produiront la fusion et la vaporisation.

b) Que se passe-t-il si l'échauffement isobare a lieu à une pression inférieure à  $P_T$  ?

### Exercice 10

On considère une masse  $m = 1,0 \text{ g}$  d'eau dans l'état **A** ( $V_A = 0,10 \text{ m}^3$  et  $T_A = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ). On la porte de manière isotherme à l'état **B** ( $V_B = 0,010 \text{ m}^3$  et  $T_B = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Le volume massique  $v_v$  de la vapeur d'eau saturante à  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  vaut  $37 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ .

1°) Conclure sur l'état physique de l'eau dans l'état **A**.

2°) Représenter la transformation (**A**  $\rightarrow$  **B**) réalisée sur les diagrammes  $P = f(V)$  et  $P = f(v)$ .

3°) Donner la fraction massique  $x_v$  en vapeur à l'état **B**. Calculer la masse d'eau liquide  $m_l$  et la masse de vapeur d'eau  $m_v$  dans l'état **B**.

### Exercice 11 : Vapeur sèche et vapeur saturante de l'eau

Lorsque la vapeur d'eau est saturante, elle ne peut pas être considérée comme un gaz parfait, en particulier lorsque la température augmente. Sa pression (en atmosphères) entre 0 et  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  est exprimée en fonction de la température absolue

T par la formule empirique de Rankine :  $\ln P^* = A - \frac{5120}{T}$ .

1°) Déterminer la valeur de A.

2°) Calculer le volume massique de la vapeur d'eau saturante à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait. Comparer à la valeur réelle (déterminée à l'aide de la formule de Clapeyron, cf problème) :  $v_v = 12,45 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$  à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Conclure.

3°) On introduit  $1,0 \text{ gramme}$  d'eau dans un récipient de  $1,0 \text{ litre}$  initialement vide à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . La vapeur d'eau est-elle sèche ou saturante ? Le cas échéant, déterminer les proportions et les masses respectives de liquide et de vapeur en présence à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

4°) Le récipient de volume invariable étant initialement rempli d'air à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , sous  $1,000 \text{ atmosphère}$ , on introduit de la vapeur d'eau à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  ; la pression totale du mélange est alors  $1,116 \text{ atm}$ . La vapeur d'eau est-elle sèche ou saturante ? On chauffe le mélange jusqu'à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Déterminer la pression finale du mélange.

Donnée :  $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

### Exercice 12

On considère l'isotherme critique relative au gaz de Van der Waals, représentée en coordonnées de Clapeyron, d'équation d'état  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$  pour une mole.

Au point critique, on a les relations suivantes :  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_C} = 0$  et  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_C} = 0$

1°) Déterminer les coordonnées du point critique  $P_C$ ,  $T_C$  et  $V_C$ .

2°) Pour le dioxyde de carbone, l'expérience donne :  $P_C = 73,0 \text{ bar}$  et  $T_C = 304 \text{ K}$ . En supposant que le modèle de Van der Waals décrit correctement le comportement du dioxyde de carbone, en déduire la valeur de b. Cette valeur est-elle plausible ?

3°) On définit les coordonnées réduites par :  $P_r = \frac{P}{P_C}$ ,  $V_r = \frac{V}{V_C}$  et  $T_r = \frac{T}{T_C}$ .

Exprimer l'équation d'état relative à une mole de gaz de Van der Waals en fonction des coordonnées réduites.

### Exercice 13 : Etude de l'équilibre liquide vapeur de l'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>)

Données :  $M(S) = 32 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  : masse molaire du soufre ;  $M(F) = 19 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  : masse molaire du fluor.

La vapeur sèche sera considérée comme un gaz parfait.

Données relatives à l'équilibre diphasé liquide-vapeur de SF<sub>6</sub>

Pression de vapeur saturante  $P^*$  et volume massique de la vapeur saturante  $v_v$  à différentes températures ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ) :

T (K)	292	303	308	316
P* (bar)	19,5	25,0	28,5	34,2
v <sub>v</sub> (mL.g <sup>-1</sup> )	8,4	5,9	4,4	3,1

Coordonnées du point critique : T<sub>c</sub> = 318,5 K ; P<sub>c</sub> = 37,5 bars.

v<sub>l</sub> = 1,3 mL.g<sup>-1</sup> volume massique du SF<sub>6</sub> liquide que l'on considérera comme incompressible.

Soit l'équilibre liquide-vapeur de changement d'état de l'hexafluorure de soufre : SF<sub>6(l)</sub> → SF<sub>6(v)</sub>

1°) A partir des données, tracer la courbe donnant l'évolution de P\* avec la température : diagramme du corps pur.

2°) Le coefficient directeur de la tangente en un point de la courbe de vaporisation peut être exprimé en fonction de l'enthalpie massique de vaporisation l<sub>v</sub>(T\*) et des volumes massiques v<sub>v</sub>(T\*) et v<sub>l</sub>(T\*) du mercure à l'aide de la formule de Clapeyron :

$$l_v(T^*) = T^* \cdot (v_v - v_l) \cdot \left( \frac{dP}{dT} \right)_{T=T^*}$$

enthalpie  
massique de  
vaporisation  
J.kg<sup>-1</sup>
température  
de changement  
d'état  
K
volumes  
massiques  
m<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup>
pente de la  
courbe de  
changement  
d'état  
Pa.K<sup>-1</sup>

Déterminer graphiquement ce coefficient à la température T<sub>2</sub> = 308 K et en déduire l<sub>v</sub>(308 K). Comparer à la valeur tabulée : l<sub>v</sub>(308 K) = 67,8 kJ.kg<sup>-1</sup>.

3°) Une masse m<sub>0</sub> de SF<sub>6</sub> est placée dans un thermostat à la température T<sub>2</sub> = 308 K. A l'aide d'un piston, on comprime très lentement le système de façon à pouvoir tracer le graphe P(V) représentant l'évolution de sa pression P en fonction du volume V qu'il occupe. Sur ce graphe on repère cinq états particuliers au cours de la transformation isotherme réversible I, A, B, D et F.

- Pour chaque état I, A, B, D et F : préciser l'état physique du corps pur.
- Calculer le titre massique en vapeur en B. En déduire la masse de vapeur au point B.
- Représenter la transformation du corps pur, de l'état initial I à l'état final F, dans le diagramme du corps pur.

