

## Série d'exercices n°3

### Solution de l'exercice 1

1. On exprime la pression pour une mole de gaz de van der Waals en fonction de  $V$  :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

En imposant  $\partial p / \partial V = 0$ , on obtient :

$$-\frac{RT}{(V-b)^2} + 2\frac{a}{V^3} = 0 \Rightarrow \frac{(V-b)^2}{V^3} = \frac{RT}{2a}.$$

En substituant cette expression dans l'équation d'état de van der Waals pour une mole de gaz, on trouve l'équation de la courbe spinodale :

$$p = \frac{2a(V-b)^2}{V^3} \frac{1}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2} \left(1 - \frac{2b}{V}\right). \quad (1)$$

2. Les coordonnées  $(p_c, V_c)$  du sommet de la courbe spinodale (nommé *point critique*) sont obtenues en imposant  $\partial p / \partial V = 0$  dans l'expression (1). Ainsi :

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{2a}{V^3} + \frac{6ab}{V^4} = 0 \Rightarrow V_c = 3b.$$

En introduisant la valeur de  $V_c$  dans l'expression (1), on trouve la valeur de  $p_c$  :

$$p_c = \frac{a}{V_c^2} - \frac{2ab}{V_c^3} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2},$$

d'où

$$T_c = \frac{1}{R} \left( p_c + \frac{a}{V_c^2} \right) (V_c - b) = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}.$$

3. En utilisant les expressions de  $p_c$ ,  $V_c$  et  $T_c$ , on a :

$$\frac{p_c V_c}{T_c} = \frac{3R}{8}.$$

### Solution de l'exercice 2

1. La condition de dilution infinie pour un gaz de van der Waals peut être obtenue en faisant tendre le volume  $V$  vers l'infini ou le nombre de moles  $n$  vers zéro. Dans les deux cas, le terme  $nb$  devient négligeable par rapport à  $V$ , et  $an^2/V^2$  tend vers zéro. On retrouve l'équation d'état d'un gaz parfait : un gaz de van der Waals se comporte comme un gaz parfait à dilution infinie.

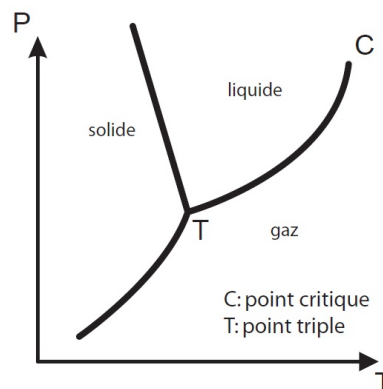
2. Si l'on fait tendre la température vers l'infini, le terme  $an^2/V^2$  devient négligeable et l'on trouve :

$$p = \frac{nRT}{V - nb}.$$

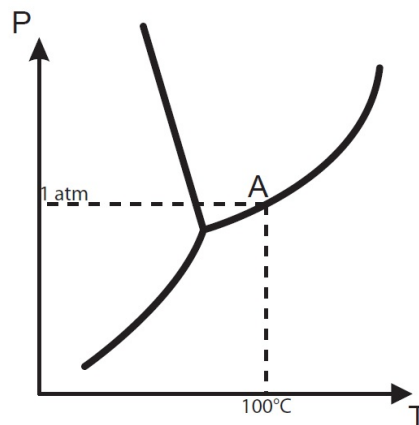
On constate que le terme de correction  $-nb$  ne disparaît pas : un gaz de van der Waals ne se comporte pas comme un gaz parfait à haute température.

### Solution de l'exercice 3

1. Pour le diagramme, en faisant attention à la pente des courbes :



2. Initialement, la pression est de 1 atm et à la température de 100°C : le point A. (Schéma :)

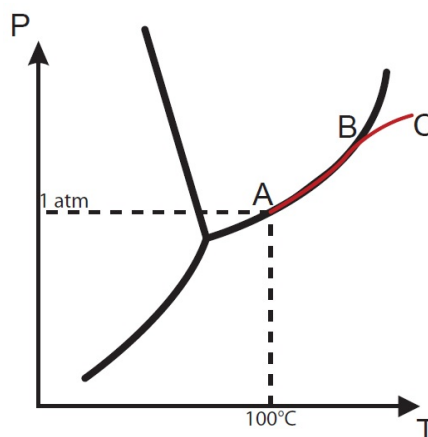


3. (a) Le volume de la partie supérieure est  $V_0$ . Puisqu'il s'agit d'un gaz parfait, on a  $p_i V_i = nRT_i$ . On passe de  $T_0 = 373$  K à  $T_1 = 473$  K. Il vient alors, puisque le volume reste inchangé :

$$p_1 = \frac{T_1}{T_0} p_0 = \frac{473}{373} \approx \frac{5}{4} = 1.25 \text{ atm} \quad (2)$$

(b)  $p_{sat} = \left(\frac{200}{100}\right)^4 = 16 \text{ atm}$

- (c) On voit que  $p_{\text{sat}}$  progresse beaucoup plus rapidement avec  $T$  que la pression du gaz. Donc l'eau de la petite réserve va s'évaporer au fur et à mesure de l'évolution de  $T$ . La température et la pression augmentent en suivant la courbe d'équilibre d'évaporation. Le piston va monter progressivement. Quand toute l'eau est évaporée, on aura la même pression et la même température dans chaque compartiment. Comme il y a le même nombre de moles, le volume sera le même et le piston va s'arrêter au milieu et ne plus bouger.
- (d)  $A \rightarrow B$  : évaporation (sur le schéma)  
 $B \rightarrow C$  :  $p$  et  $T$  augmentent toujours, mais restent dans le domaine "vapeur" (sur le schéma : ). En B, la dernière goutte s'est évaporée



### Solution de l'exercice 4

- La pression partielle d'un gaz dans un mélange gazeux est définie comme la pression du mélange si ce dernier ne contenait que les molécules du gaz en question (pour un même volume et une même température). En d'autres termes, la pression d'un mélange gazeux correspond à la somme des pressions partielles des gaz qui le composent.
- D'après sa définition, le point de rosée s'obtient en refroidissant la masse d'air considérée à pression constante, jusqu'à ce que la vapeur d'eau commence à condenser. Ainsi, le point du rosée correspond à l'intersection entre l'isobare ( $p = \text{cst}$ ) passant par le point Q et l'enveloppe de la zone de liquéfaction (indiquée en pointillés sur le diagramme). Il s'agit du point D. La température correspondant au point de rosée de Q est donc la température du point D, à savoir  $T_3$ .
- Comme mentionné dans l'énoncé, l'humidité relative de l'air  $\varphi$  est définie comme le rapport  $p_{\text{vap}}(T)/p_{\text{sat}}(T)$ . La pression saturante  $p_{\text{sat}}(T)$  s'obtient en suivant l'isotherme  $T$  jusqu'à rencontrer la zone de liquéfaction. Sachant que le point Q est situé sur l'isotherme  $T_1$ , son humidité relative vaut :

$$\varphi_Q = \frac{p_{\text{vap}}(T_1)}{p_{\text{sat}}(T_1)} = \frac{p_3}{p_1}.$$

*Remarque : On considère l'air comme étant sec lorsque son humidité relative est inférieure à 35%. L'air est dit « moyennement humide » entre 35 et 65% d'humidité relative, et « humide » au-delà de 65%. À l'intérieur d'un volume fermé, l'humidité relative varie en fonction des changements de température : elle augmente si la température baisse et diminue si cette dernière s'élève.*

