

Corrigé exercice 1

GAZ PARFAITS

1) Le volume molaire est défini par la fonction d'état :

$$V_m = \frac{V}{n}$$

Or la question portant sur un **gaz parfait**, celui-ci suit également l'équation d'état :

$$pV = nRT$$

On en déduit l'expression du volume molaire d'un gaz parfait :

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

Le volume molaire d'un gaz parfait est ainsi une fonction d'état de la température et de la pression.

Applications numériques :

<p>- dans les CNTP, $p = 101325 \text{ Pa}$ et $T = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$, donc : $V_m = 0,0224 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$</p> <p>- dans les CATP, $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 298 \text{ K}$, donc : $V_m = 0,0248 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$</p>

Le volume molaire est un paramètre **intensif**.

On peut justifier cela de plusieurs manières :

- c'est le quotient de deux grandeurs extensives ($V_m = \frac{V}{n}$);
- on peut l'exprimer uniquement en fonction de grandeurs intensives ($V_m = \frac{RT}{p}$);
- si on accole deux gaz parfaits à même p et T , la réunion des deux gaz possède toujours le même volume molaire;
- il existe une définition locale du volume molaire (en tout point, on peut placer un petit volume test dV contenant une quantité de matière dn et définir $V_m = \frac{dV}{dn}$).

2) Dans l'équation d'état des gaz parfaits, le paramètre n représente la quantité de matière **totale** d'espèces chimiques contenues dans la phase gazeuse.

On note $x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n} = 0,80$ et $x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n} = 0,20$ les fractions molaires en diazote et dioxygène respectivement dans l'air (« proportions en quantité de matière »). *Étant le rapport de deux quantités de matière, ces fractions molaires sont des grandeurs intensives.*

On demande « d'estimer » la quantité de matière de gaz dans l'air d'une pièce, c'est-à-dire d'en trouver un ordre de grandeur plausible, dans une situation courante.

On choisit donc une pièce de dimensions courantes ($V = (4 \text{ m}) \times (4 \text{ m}) \times (2,5 \text{ m}) = 40 \text{ m}^3$), dans les CATP (rappelées à la question précédente : $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 298 \text{ K}$, puis on applique l'équation d'état des gaz parfaits pour trouver la quantité de matière :

$$n = \frac{pV}{RT} = 1,62 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

On calcule alors la quantité de chaque gaz par $n_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} \times n = 0,80n$ et $n_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \times n = 0,20n$

<p>L'air d'une pièce de volume 40 m^3 dans les CATP contient : $n_{\text{N}_2} = 1,29 \cdot 10^3 \text{ mol}$ de N_2 et $n_{\text{O}_2} = 0,32 \cdot 10^3 \text{ mol}$ de O_2.</p>

La masse de chaque espèce se calcule en multipliant par sa masse molaire : $m_i = M_i \times n_i$, avec ici $M_{N_2} = 28,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{O_2} = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On trouve :

L'air d'une pièce de volume 40 m^3 dans les CATP contient :
 $m_{N_2} = 36,2 \text{ kg}$ de N_2 et $m_{O_2} = 10,3 \text{ kg}$ de O_2 ,
 soit $m = m_{N_2} + m_{O_2} = 46,5 \text{ kg}$ de gaz.

On procède exactement de la même manière pour un ballon de $V' = 100 \text{ mL} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ situé dans la même pièce, donc également dans les CATP :

$$n' = \frac{pV'}{RT} = 4,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Donc, d'après la composition et les masses molaires :

Un ballon de 100 mL contenant de l'air dans les CATP contient :
 $n_{N_2} = 3,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de N_2 et $n_{O_2} = 0,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de O_2 ;
 $m_{N_2} = 90,5 \text{ mg}$ de N_2 et $m_{O_2} = 25,8 \text{ mg}$ de O_2 ,
 soit $m = m_{N_2} + m_{O_2} = 116,3 \text{ mg}$ de gaz.

Quantité de matière et masse sont des paramètres **extensifs**. Ils n'ont de sens que pour le système entier : la pièce ou le ballon, ici.

Les « proportions en masse », aussi appelées fractions massiques, sont définies par :

$$w_i = \frac{m_i}{m}$$

Applications numériques :

$$\text{Dans la pièce : } w_{N_2} = \frac{36,2}{46,5} = 0,778 \text{ (77,8\%)} \text{ et } w_{O_2} = \frac{10,3}{46,5} = 0,222 \text{ (22,2\%)}$$

$$\text{Dans le ballon : } w_{N_2} = \frac{90,5}{116,3} = 0,778 \text{ (77,8\%)} \text{ et } w_{O_2} = \frac{25,8}{116,3} = 0,222 \text{ (22,2\%)}$$

On retrouve bien évidemment la même valeur. La fraction molaire (composition de l'air) étant la même dans l'air de la pièce ou dans le ballon, il en est nécessairement de même pour la fraction massique. En effet, quel que soit le système :

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i}$$

... et en divisant numérateur et dénominateur par la quantité de matière totale, on trouve :

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i}$$

Les fractions massiques sont donc des fonctions d'état des fractions molaires.

Pour l'air, on trouve, quel que soit le système :

Fractions massiques :

$$w_{N_2} = \frac{0,80 \times 28}{0,80 \times 28 + 0,20 \times 32} = 0,778 \text{ (77,8\%)}$$

$$w_{O_2} = \frac{0,20 \times 32}{0,80 \times 28 + 0,20 \times 32} = 0,222 \text{ (22,2\%)}$$

Les fractions massiques sont, comme les fractions molaires, des grandeurs **intensives**.

3) La masse volumique est définie par la fonction d'état :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

La masse d'une espèce est liée à sa quantité de matière par : $m = M \cdot n$, où M est la masse molaire, donc :

$$\rho = \frac{Mn}{V}$$

Pour des gaz considérés comme parfaits, l'équation d'état est : $pV = nRT$. **La masse volumique d'un gaz parfait de masse molaire M** est donc :

$$\rho = \frac{Mp}{RT}$$

Applications numériques, à $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 298 \text{ K}$:

Hélium, $M = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\rho_{\text{He}} = 0,161 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ Vapeur d'eau : $M = 18,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,727 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Définition de la densité d'un gaz :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{air}}}$$

Si on modélise l'air comme un mélange 80% de N_2 et 20% de O_2 comme à la question précédente, on calcule sa masse volumique par :

$$\rho_{\text{air}} = \frac{m_{\text{air}}}{V} = \frac{m_{\text{N}_2} + m_{\text{O}_2}}{V} = \frac{n_{\text{N}_2} \times M_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} \times M_{\text{O}_2}}{V} = \frac{n}{V} (0,8M_{\text{N}_2} + 0,2M_{\text{O}_2})$$

En notant $M_{\text{air}} = 0,8M_{\text{N}_2} + 0,2M_{\text{O}_2} = 28,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ la masse molaire « moyenne » de l'air, on a donc :

$$\rho_{\text{air}} = \frac{M_{\text{air}}n}{V} = \frac{M_{\text{air}}p}{RT}$$

Finalement :

La densité d'un gaz s'exprime par : $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{air}}} = \frac{M}{M_{\text{air}}}$
--

Ainsi, on peut dire que d est **proportionnelle** à M , c'est-à-dire :

$d = \alpha \times M$, avec un coefficient de proportionnalité : $\alpha = \frac{1}{M_{\text{air}}} = 0,0347 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$.
--

Applications numériques :

Hélium, $M = 4,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $d_{\text{He}} = 0,140$

Dioxygène, $M = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $d_{\text{O}_2} = 1,11$

Diazote, $M = 28,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $d_{\text{N}_2} = 0,97$

Si on considère, pour simplifier, que la masse de l'enveloppe du ballon est négligeable devant la masse du gaz qu'elle contient, et que la pression dans le ballon est sensiblement égale à la pression extérieure, alors on peut dire qu'un ballon est soumis à deux forces :

- **le poids du gaz qu'il contient**, force orientée vers le bas ;
- **la poussée d'Archimède**, force orientée vers le haut, dont l'intensité est égale au poids qu'occuperait le même volume d'air.

Ainsi, si $d < 1$, la poussée d'Archimède l'emporte (le gaz a un poids plus faible que celui du même volume d'air) et le ballon monte.

Si $d > 1$, le poids l'emporte (le gaz a un poids plus élevé que celui du même volume d'air) et le ballon descend.

Le ballon rempli d'hélium et celui rempli de diazote vont monter. Le ballon rempli de dioxygène va descendre.
--

La masse volumique est le rapport de deux grandeurs extensives ($\rho = \frac{m}{V}$) : elle est donc **intensive**.
La densité est **intensive** également, elle est directement proportionnelle à la masse volumique.

4) Soit n la quantité de matière de gaz contenue dans le ballon. L'équation d'état des gaz parfaits appliquée au niveau du sol s'écrit :

$$p_0 V_0 = nRT_0$$

... où $T_0 = 293$ K est la température absolue au niveau du sol ($\theta = 20^\circ\text{C}$).

On applique à présent la même relation au moment où le ballon éclate. La température vaut alors $T_1 = 249$ K ($\theta' = -24^\circ\text{C}$). On a donc :

$$p_1 V_1 = nRT_1$$

En divisant les deux relations, on obtient :

$$\frac{p_1 V_1}{p_0 V_0} = \frac{T_1}{T_0}$$

On peut donc calculer le volume du ballon au moment de son éclatement (on se souvient que $p_0 = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$) :

$$V_1 = V_0 \frac{T_1 p_0}{T_0 p_1} = 3,66 \text{ L}$$

5) Soit n_0 la quantité de matière d'eau dans l'éprouvette. Initialement, cette eau est intégralement dans l'état gazeux. On peut donc appliquer l'équation d'état des gaz parfaits :

$$pV = n_0 RT$$

... où $T = 323$ K est la température dans l'état initial ($\theta = 50^\circ\text{C}$).

Après le refroidissement, une partie de l'eau s'est liquéfiée sous forme de buée. Soit n_ℓ la quantité de matière d'eau liquide et n_g la quantité de matière d'eau gazeuse, on a : $n_0 = n_\ell + n_g$. A priori, l'état liquide étant beaucoup plus dense que l'état gazeux, le volume occupé par ces gouttelettes d'eau liquide devrait être négligeable par rapport au volume du gaz. Si on fait l'approximation que le volume de la phase gazeuse est quasiment inchangé dans l'état final, alors l'équation d'état des gaz parfaits s'écrit :

$$p'V = n_g RT'$$

... où $T' = 283$ K est la température dans l'état final ($\theta' = 10^\circ\text{C}$).

On peut donc calculer la quantité de matière d'eau liquide restant dans l'éprouvette :

$$n_\ell = n_0 - n_g = \frac{pV}{RT} - \frac{p'V}{RT'} = \frac{V}{R} \left(\frac{p}{T} - \frac{p'}{T'} \right)$$

En multipliant par la masse molaire de l'eau, $M = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on trouve la masse d'eau liquide constituant la buée :

$$m_\ell = n_\ell M = \frac{MV}{R} \left(\frac{p}{T} - \frac{p'}{T'} \right) = 15,5 \text{ mg}$$

La masse volumique de l'eau étant d'environ $1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ces gouttelettes d'eau liquide occupent un volume de 0,015 millilitres... c'est bien tout à fait négligeable devant $V = 500 \text{ mL}$.