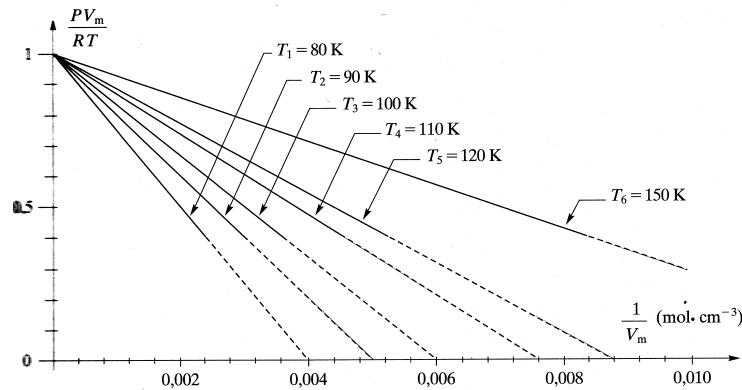


Exercice C1 : Écart au gaz parfait

On propose d'étudier le diazote gazeux à partir de courbes expérimentales données ci-après. Ces courbes représentent la fonction $\frac{PV_m}{RT} = f\left(\frac{1}{V_m}\right)$ pour différentes valeurs T_i de la température T .



- 1) Montrer que le comportement de ce gaz n'est pas parfait.
- 2) Expliquer pourquoi les courbes ont une ordonnée à l'origine commune.
- 3a) Donner l'équation de chaque courbe sous la forme $\frac{PV_m}{RT} = 1 - \frac{B_i}{V_m}$. Les coefficients B_i dépendent de la température. Donner la valeur de B_i pour chaque température T_i .
- 3b) En déduire l'équation d'état du diazote dans le domaine de température considéré sous la forme $PV_m = RT \left[1 - \frac{A}{V_m T^2} \right]$ où A est une constante positive à déterminer.
- 3c) Ecrire cette équation d'état en fonction des variables P, V, T et n la quantité de matière.
- 3d) Donner une interprétation physique du terme $\frac{A}{T^2}$.

Correction :

1) On a $V_m = \frac{V}{n}$, pour un gaz parfait, on aurait donc $\frac{PV_m}{RT} = \frac{PV}{nRT} = 1$ constant.

Le graphe obtenu pour un gaz parfait serait donc **une droite horizontale** ce qui n'est pas ce que l'on obtient pour le gaz étudié.

2) Pour $\frac{1}{V_m}$ proche de 0, on a $V_m = \frac{V}{n}$ très élevé. Cela signifie que le volume que chaque particule peut occuper est très élevé. La pression du gaz est alors faible. On s'attend donc à ce que, pour $\frac{1}{V_m}$ proche de 0, le gaz se comporte comme un gaz parfait et donc $\frac{PV_m}{RT} = 1$.

C'est bien ce qui est observé sur le graphe : **toutes les courbes passent par le point (0, 1)**.

3a) On observe sur le graphe que, pour une température fixée, $\frac{PV_m}{RT}$ est une fonction affine de $\frac{1}{V_m}$.

$$\text{On a donc } \frac{PV_m}{RT} = \alpha_i + \frac{\beta_i}{V_m}.$$

Les courbes passant par (0, 1), on a donc $\alpha_i = 1$.

Les courbes sont décroissantes, la pente est donc négative, on pose donc $\beta_i = -B_i$ avec $B_i > 0$.

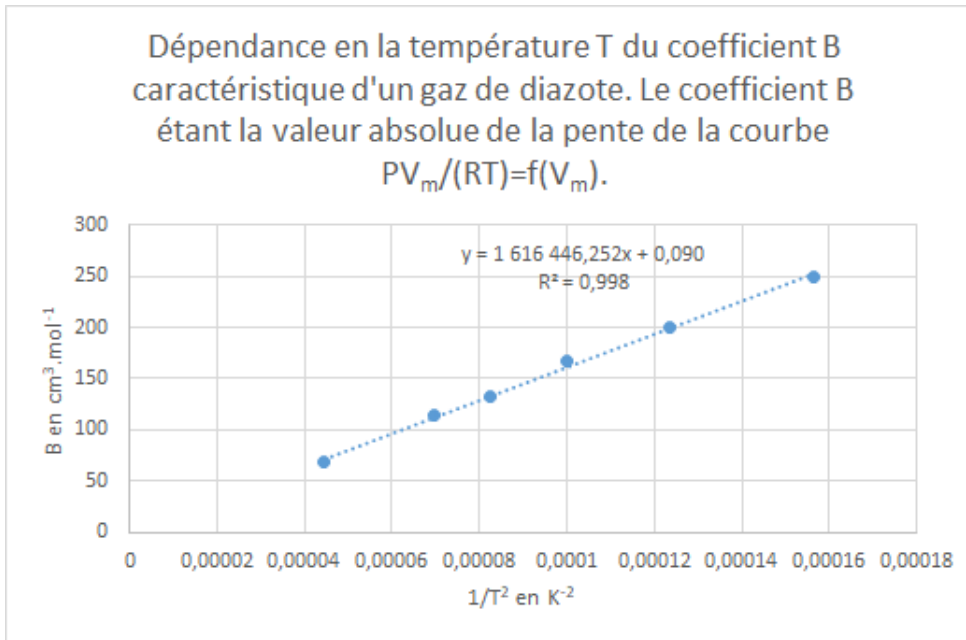
$$\text{Pour } T_1, \text{ on a } B_1 = -\frac{0-1}{0,004-0} = 250 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{De même } B_2 = 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, B_3 = 167 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, B_4 = 132 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, B_5 = 114 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } B_6 = 69 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3b) En reprenant la formule précédente, on a $PV_m = RT \left(1 - \frac{B_i}{V_m} \right)$.

On cherche donc A tel que $B_i = \frac{A}{T_i^2}$.

On obtient alors le graphe suivant :



Le graphe obtenu correspond bien à une fonction linéaire (l'ordonnée à l'origine étant faible devant la variation des points autour de la droite).

On obtient alors $A = 1,62.10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

3c) On a $V_m = \frac{V}{n}$, donc $PV = nRT \left(1 - \frac{An}{VT^2} \right)$.

3d) On a $nRT = PV + \frac{ARn^2}{T} \frac{1}{V} = \left(P + \frac{ARn^2}{T} \frac{1}{V^2} \right) V$.

On retrouve une équation d'état proche de celle du gaz de Van der Waals avec un covolume nul et un coefficient $a = \frac{AR}{T}$ qui dépend ici de la température contrairement au modèle du gaz de Van der Waals.

Le terme $\frac{A}{T^2}$ correspond à un **terme d'interaction**, plus exactement il s'agit d'un volume molaire caractéristique de l'interaction entre les particules.