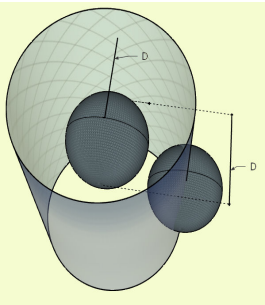


2.11 En supposant que le diamètre moléculaire soit donné par le σ du potentiel de Lennard-Jones et que $\bar{c}$ soit égal à la vitesse efficace, calculer le nombre de collisions subies par seconde par une molécule d'azote gazeux à 25°C aux pressions de 1 atm, 0.76 mmHg et 7.6X10-6 mmH. Répéter le calcul pour He à 1 atm.

Solution

Dans le sous chapitre du libre parcours moyen, le taux de collisions a été théoriquement défini comme correspondant au produit du volume du cylindre de collision parcouru par unité de temps par le nombre de molécules par unité de volume. Le volume du cylindre étant donné par le produit de sa longueur par sa section circulaire, dont le rayon est posé être approximativement égal au diamètre moyen de la molécule.



En effet, on peut interpréter ce postulat de la manière suivante, on peut imaginer un "cylindre d'exclusion ou libre de collision", de longueur infinie et de rayon égal ou supérieur au diamètre de la molécule et affirmer que statistiquement 2 molécules n'entreront en collision dans cet espace. La limite de la collision est justement ce diamètre. Par ailleurs, la théorie cinétique a permis de déterminer la vitesse efficace en fonction des grandeurs macroscopiques, comme la température et la masse moléculaire, le nombre de molécule par la loi des gaz parfait. On peut alors écrire :

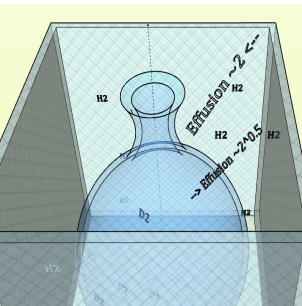
$$\text{coll}/s_{N_2} = \frac{N_{col}}{t} = \frac{Vol * Nb_v}{t} = S * v * Nb_v = \pi \rho^2 * \bar{c} * \frac{n * Na}{V} = \pi \rho^2 \sqrt{\frac{3kT}{m(= \frac{M}{Na})}} \sqrt{\frac{P}{RT}} * Na$$

$$= \pi (3.7 * 10^{-10}[m])^2 \sqrt{\frac{3 * 1.38 * 10^{-23}[J/K] 298[K]}{\frac{0.028[kg]}{6.0229 * 10^{23}}}} \sqrt{\frac{101325[Pa]}{8.3145[J/molK] * 298[K]}} = 5.45 * 10^9 [c/s]$$

On obtient des pressions proportionnelles aux taux de collisions : la pression et le nombre de molécule étant proportionnels toutes choses étant égales par ailleurs, ce qui est conforme à la loi des gaz parfaits, et l'équation dérivée ci-dessous montre la dépendance entre le taux , la pression et la masse qui est la caractéristique de la nature quantitative de la molécule :

Molécule	azote	azote	azote	hélium	hélium	hélium
$\rho \quad 10^{-10}[m]$	3.7	3.7	3.7	2.6	2.6	2.6
P mmHg	760	0.76	$7.6 * 10^{-6}$	760	0.76	$7.6 * 10^{-6}$
P atm	1	0.001	10^{-8}	1	0.001	10^{-8}
P Pa	101325	101.325	$1.01 * 10^{-3}$	101325	101.325	$1.01 * 10^{-3}$
collisions par sec	$5.45 * 10^9$	$5.45 * 10^6$	54	$7.13 * 10^9$	$7.13 * 10^6$	7.13

2.12 Un ballon de caoutchouc perméable à tous les isotopes de l'hydrogène est rempli de deuterium gazeux pure D2, et ensuite placé dans un récipient qui contient H2 pure. Le ballon se dilatera-t-il où se contractera-t-il.



Solution

La modification de volume d'un contenant extensible étant liée à la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur, pour connaître le sens de la variation, il nous faut connaître cette différence. On présuppose que les surfaces sur lesquelles s'exercent les forces de collisions du deutérium et de l'hydrogène à l'intérieur et à l'extérieur sont presque identiques. La pression exercée sur une paroi, comme on a vu dans la théorie cinétique, est liée à l'énergie cinétique des molécules qui la heurtent. Considérons le temps zéro, où le ballon est rempli de deutérium, sa pression est progressivement équilibrée par la pression qu'exerce la membrane sur le gaz enfermé et la pression atmosphérique extérieure. Suite à cet état qu'on considère parvenu rapidement à l'équilibre, il est placé au temps 1 dans le récipient d'hélium. La température étant présupposé identique dans le récipient et à l'intérieur du ballon, l'énergie cinétique des deux gaz est donc également la même. Donc dans le temps 1, la différence de pression est nulle et le ballon ne change pas de volume. Comme le ballon est perméable, il y a effusion des deux types de molécules à travers la membrane. Le rapport des vitesses étant inversement proportionnel au rapport des racines des masses des molécules, l'hydrogène moléculaire étant plus léger que le deutérium, la vitesse d'effusion du deutérium est plus faible que celle de l'hydrogène, donc le ballon se charge d'hydrogène, augmentant ainsi la quantité moléculaire du ballon. De ce fait comme la pression intérieure augmente plus que celle de l'extérieur, à partir d'une certaine différence importante par rapport à la résistance élastique du caoutchouc, le ballon se dilate.

Appuyons ces faits théoriques par des formules pour une démonstration mathématique.

$$\text{Temps zéro} \rightarrow P_{int_0} = P_{élast} + P_{atm}$$

$$\text{Temps 1} \rightarrow E_{cin1} = E_{cin2} \Rightarrow P_1 = P_2, m_{D_2} * \overline{c_{D_2}}^2 = m_{H_2} * \overline{c_{H_2}}^2$$

$$\text{Temps 2} \rightarrow \frac{\text{vitesse d'effusion de } D_2}{\text{vitesse d'effusion de } H_2} = \frac{\overline{c_{D_2}}}{\overline{c_{H_2}}} = \frac{\sqrt{m_{H_2}}}{\sqrt{m_{D_2}}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{4}} < 1 \Rightarrow$$

une quantité dn croissante d'hydrogène pénètre dans le ballon

$$\text{Temps } \infty \rightarrow n_{\infty} = n_0 + dn > n_0 = n_1 \Rightarrow P_{\infty} = \frac{n_{\infty}RT}{V} > \frac{n_0RT}{V} = P_{int_0} \Rightarrow$$

Conclusion, le ballon va se dilater !

2.13 Calculer la vitesse efficace en centimètres par seconde et à 25 °C, d'un électron libre et une molécule de UF6.

Solution

La vitesse efficace a été déduite des équations des gaz parfaits, connaissant la température, la masse de l'électron et celle de SF6 que l'on calcule à partir de sa masse moléculaire, on obtient :

$$v_{\text{eff él}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{M_{\text{électr}}}} = \sqrt{\frac{3 * 1.38 * 10^{-23} * 298.15}{9.1 * 10^{-31}}} = 1.16 * 10^5 [m/s]$$

$$v_{\text{eff UF6}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{\frac{M_{\text{mol}}}{Na}}} = \sqrt{\frac{3 * 1.38 * 10^{-23} * 298.15}{\frac{(238.03+6*19)*0.001}{6.0229*10^{-23}}}} = 145[m/s]$$

particule	électron	molécule UF6
vitesse efficace [m/s]	$1.16 * 10^5$	145

2.14 En utilisant le sigma du potentiel de Lennard–Jones comme une mesure du diamètre moléculaire, calculer le libre par cours moyen d’une molécule d’azote à 25 °C et aux pressions suivantes : 1 atmosphère, 1 mm de mercure, 10 puissance -6 mm de mercure.

Solution

Le libre parcours moyen a été défini comme le rapport de la distance parcourue par une molécule par unité de temps par nombre de collisions par unité de temps, en effet ce rapport donne la distance parcourue par collision, donc le déplacement libre entre deux chocs intermoléculaires. Le nombre moyen de collision par seconde avait été défini par le produit du volume d’un cylindre figuré à collisions parcouru par seconde par le nombre de molécules par unité de volume, en effet le produit du volume du cylindre parcouru par le nombre de molécule par unité de volume donne le nombre total de molécule du cylindre, et cette valeur par le temps, le nombre de molécules rencontrées par seconde (v ex 2.13). Dans les conditions données de températures et de pression, à partir de l’équation des gaz parfaits on peut trouver le nombre de molécule par unité de volume et connaissant le diamètre moléculaire donné dans la table des constantes de potentiel, on trouve :

$$\text{Nb de collisions / sec} = V \text{ du cylindre à collision parcouru / sec} * \text{moléc. / vol} = \pi \rho^2 \bar{c} n_V$$

$$\text{lire parcours moyen} = \frac{\text{distance parcouru par unité de temps}}{\text{nombre moyen de collision par unité de temps}} = \lambda = \frac{\bar{c}}{\pi \rho^2 \bar{c} n_V} = \frac{1}{\pi \rho^2 n_V}$$

$$\lambda = \frac{1}{\pi \rho^2 \frac{n * Na}{V}} \stackrel{PV=nRT}{=} \frac{1}{\pi \rho^2 \frac{P * Na}{RT}} = \frac{RT}{\pi \rho^2 P * Na} = \frac{8.314 * 298.15}{\pi (3.7 * 10^{-10})^2 P * 6.0229 * 10^{23}} [m]$$

Pression	1 atm	1 mmHg	$10^{-6} mmHg$
conversion [Pascal]	101325	133.322	1.3310^{-4}
λ	944.5[Å]	$7.17 * 10^5 [m]$	71.74[m]

Comme pour l’exercice précédent, on retrouve une cohérence de relation entre la pression et le libre parcours moyen ; toutes choses étant égales par ailleurs, une pression élevée est caractéristique d’un nombre de particules plus important et conséquemment pour un volume donné un libre parcours plus limité.

2.15 En dérivant la loi de Boyle Mariotte au moyen de la théorie cinétique, nous avons supposé que les molécules n'entrent en collision qu'avec les parois du récipient et non entre elles. Comment doivent se comparer le libre parcours moyen et la distance entre les parois pour que cette supposition soit valide ? À quelle pression de gaz cette relation sera-t-elle satisfaite pour des molécules de 3Å de diamètre à 25° dans un récipient cubique de 10 cm de côté ?

Développement

$$\text{libre parcours moyen} = \frac{\text{distance parcouru par unité de temps}}{\text{nbr. moy. de collision par unité de temps}} = \frac{c}{\text{Vol collis./t} * \text{moléc/Vol}}$$

Si la distance libre parcourue pour une molécule est relativement courte par rapport à la distance entre parois, cela signifie que la probabilité de collision entre deux molécules devient importante, ce qui rend l'effet des collisions intermoléculaires non négligeable dans l'élaboration de la loi et qu'il faille introduire à cet effet une cinétique liée aux forces de collisions intermoléculaires et intégrer un facteur lié aux nombre de molécules dans la détermination de la pression. Par ailleurs, le libre parcours moyen est proportionnellement inverse au nombre de collisions par seconde, si ce nombre tend vers zéro, le libre parcours moyen tends vers l'infini donc plus grand que la distance entre parois et les interactions intermoléculaires deviennent négligeables. A cet effet, le diamètre du cylindre d'exclusion doit également être très petit. On a alors deux possibilités hypothétiques : la molécule d'exclusion est considérée très petite, voire ponctuelle, dans ce cas effectivement la probabilité de collision tend vers zéro, autrement posé le diamètre doit être très petit par rapport à la distance entre les parois, selon l'autre hypothèse ; la molécule ayant une dimension donnée, ce qui correspond à la réalité des faits, dans ce cas comme le montre la formule, le nombre de molécules par unité de volume doit être très faible, l'unité de volume grande, autrement dit la distance entre les parois relativement grande. Il devient difficile d'évaluer simultanément l'impact des deux facteurs sur la condition idéale où on peut négliger les interactions intermoléculaires, mais de manière absolue, les 3 paramètres influents sont : la distance, le diamètre et le nombre moléculaire. On peut judicieusement affirmer que plus la probabilité de collisions intermoléculaires est bien inférieure à la probabilité de collision avec la paroi, plus l'impact de celles-ci est négligeable sur la dérivation de la loi de Boyle-Mariotte, autrement dit :

le libre parcours moyen devrait être assez grand par rapport à la distance entre les parois.

Partant de cette hypothèse, on peut poser un ordre de rapport entre le libre parcours moyen et la distance entre les parois et évaluer le seuil de pression à partir duquel la supposition est valide. Si l'on admet qu'un rapport de 100 entre libre parcours moyen et la distance entre les parois est suffisant pour négliger les interactions moléculaires sur le résultat de la dérivation de la loi de Boyle-Mariotte, on trouve alors pour la pression dans un récipient cubique :

$$\lambda = \frac{1}{\pi \rho^2 \frac{n * Na}{V}} = \frac{1}{\pi \rho^2 \frac{P * Na}{RT}} = \frac{RT}{\pi \rho^2 P * Na} \Rightarrow \frac{\lambda}{d} \geq 100 \Rightarrow \frac{RT}{\pi \rho^2 P * Na * d} \geq 100$$

$$P \leq \frac{RT}{\pi \rho^2 Na * 100d} = \frac{8.314 * 298.15}{\pi (3 * 10^{-10})^2 P * 6.02 * 10^{23} * 10} [Pa]$$

$$P \lesssim 1.44 * 10^{-3} [Pa] \approx 10^{-5} [mmHg] \approx 1.13 [mPa]$$

2.16 On sait que les liquides deviennent plus visqueux à mesure que la température baisse. En supposant que la concentration moléculaire reste la même, cela est-il vrai pour les gaz ? Pourquoi ?

Développement

La baisse de température dans des liquides entraîne une baisse de la mobilité des molécules et généralement une légère diminution de volume, donc augmente le délai d'interaction et diminue l'espace intermoléculaire, donc la viscosité qui est une caractéristique des forces intermoléculaires (frottement, interaction électrostatique..) augmente. L'analyse dimensionnelle de la viscosité avec examen des paramètres pertinents avancés dans le cours avec leur détermination par le développement de l'équation différentielle de quantité transportée ont conduit à faire dépendre la viscosité d'un gaz à la densité moléculaire, la masse de la molécule, sa vitesse moyenne et le libre parcours moyen. Afin d'évaluer l'effet de la température, on peut essayer de déterminer son influence sur ces différents paramètres qui influencent la viscosité. Avec la diminution de la température, dans un enceinte fermée pour un gaz donné, la vitesse moyenne des molécules diminue en toute logique. Par ailleurs le libre parcours moyen varie avec le nombre de collision temporel qui dépend des paramètres de distance (-diamètre moléculaire et volume, négligeable pour le premier et constant pour le second) ainsi que de nombre moléculaire, paramètres liés au volume du système, à la nature et les dimensions des molécules, n'étant donc pas dépendants de la température. On obtient alors ce résultat ; la viscosité est proportionnelle à la racine de la température.

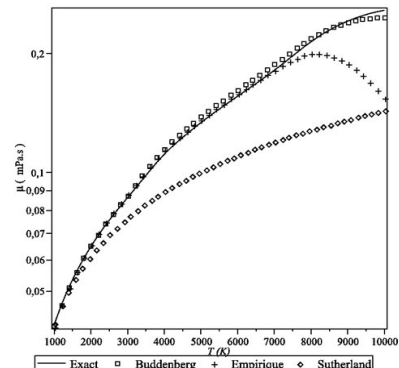
$$|\nu| = \frac{1}{3} n_v m \bar{c} \lambda = n_v m \bar{c} \frac{1}{3 \pi \rho^2 n_v} = \frac{m \bar{c}}{3 \pi \rho^2} = \frac{m}{3 \pi \rho^2} \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \frac{m}{3 \pi \rho^2} \sqrt{\frac{3k}{m}} \sqrt{T} = \alpha \sqrt{T} \Rightarrow T \Rightarrow \eta$$

La viscosité des gaz diminue a priori avec la diminution de la température

Ce développement un peu grossier permet de montrer une tendance, sans tenir compte notamment des interactions dynamiques entre molécules d'autant plus importantes que la concentration du gaz augmente. Des développements avec la loi de Sutherland montrent que la viscosité dynamique dépend de la température mais relativement à une viscosité et une température de références. (Formules non analysées ici et dépassant le cadre du livre avec des formes d'équations tirées des méthodes d'analyses dimensionnelles)

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \frac{S}{T}}, \quad \eta_0 = \frac{5}{16} \left(\frac{k_B}{\pi N_A} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(MT)^{\frac{1}{2}}}{\sigma^2}, \quad S = f(\gamma) \frac{\varepsilon}{k_B}$$

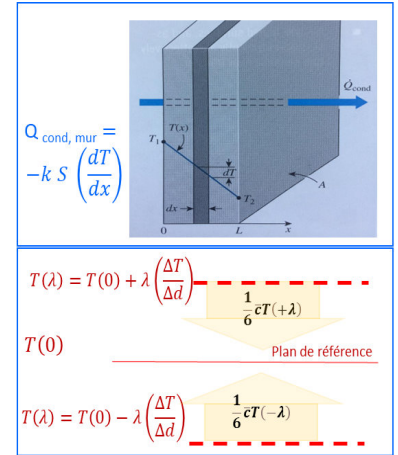
$$\eta(T) \approx \eta(T_{\text{ref}}) \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{3/2} \frac{T_{\text{ref}} + S}{T + S}$$



2.17 Expliquer pourquoi l'hélium gazeux est un meilleur conducteur de la chaleur que le xénon. Si H₂ et D₂ ont tous les deux le même diamètre moléculaire lequel est le meilleur conducteur de la chaleur ? (v. page p 78 et précédents pdf joints, Ch.2 du manuel)

Solution

On sait des cours classiques de la thermophysique (aisément établi de manière empirique, $Q = nC_v\Delta T$), que le transfert de chaleur dans un conducteur dépend de la nature de la matière porteuse, désignée conductivité thermique (k), de la surface d'application (S), ceci pour une même élévation de la température par distance de transfert. Dans le ss.-chap. libre parcours moyen, l'élaboration de l'équation du transport de chaleur par la dérivation du taux de transport de la quantité de chaleur par unité de S et de temps a permis de déterminer et de spécifier les paramètres liés à k . (différentiel de niveau infinitésimal d'énergie transmise (application du théor. mathém. de Lagrange) dans une direction de l'espace orthonormée (1/6) entre 2 collisions pour n_v molécules par volume à la vitesse c).



$$\text{taux de tranfert} = \frac{En}{S * t} = -\frac{1}{6} \overbrace{n_v \bar{c}}^{n/St} C_v \left[\left(T_0 + \lambda \frac{\Delta T}{\Delta d} \right) - \left(T_0 - \lambda \frac{\Delta T}{\Delta d} \right) \right] = -\frac{1}{3} n_v \bar{c} C_v \lambda \frac{\Delta T}{\Delta d} = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta d}$$

La conductivité k dépend donc de la capacité calorifique qui comme on a vu avec la loi de Dulong et Petit est inversement proportionnelle à la masse molaire, du libre parcours moyen qui est inversement proportionnel au carré du diamètre moléculaire et la vitesse efficace qui est inversement proportionnelle à la racine de la masse moléculaire. La connaissance des valeurs des paramètres variables nous permet de trouver le rapport de conductivités des deux gaz. Rem. : on compare les conductivités à la même température, donc la vitesse efficace ne varie pas. En effet :

$$\kappa = \frac{1}{3} n_v \bar{c} C_v \lambda = \frac{1}{3} \cancel{n_v} \bar{c} (\propto \sqrt{\frac{N_a}{M_{mol}}}) C_v (\propto \frac{1}{M_{mol}}) \lambda (\propto \frac{1}{\cancel{n_v} \rho^2}) \Rightarrow \kappa \propto \sqrt{\frac{1}{M_{mol}}} \frac{1}{M_{mol}} \frac{1}{\rho^2} = \frac{1}{\rho^2 M_{mol}^{\frac{3}{2}}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \searrow M_{mol} \Rightarrow \nearrow \bar{c}, c_v \Rightarrow \nearrow \kappa \\ \searrow \rho \Rightarrow \nearrow \lambda \Rightarrow \nearrow \kappa \end{array} \right\} \frac{\kappa_{He}}{\kappa_{Xe}} = \frac{\rho_{Xe}^2 M_{molXe}^{1.5}}{\rho_{He}^2 M_{molHe}^{1.5}} = \frac{(4.1 * 10^{-10})^2 * 131^{1.5}}{(2.6 * 10^{-10})^2 * 4^{1.5}} = 466$$

Le rapport de conductivité étant de l'ordre de 500, He est donc meilleur conducteur que Xe.

On procède de même pour l'hydrogène et son isotope avec le diamètre moléculaire identique :

$$\kappa = \frac{1}{3} n_v \bar{c} C_v \lambda = \frac{1}{3} \cancel{n_v} \bar{c} (\propto \sqrt{\frac{N_a}{M_{mol}}}) C_v (\propto \frac{1}{M_{mol}}) \lambda (\propto \frac{1}{\cancel{n_v} \rho^2}) \Rightarrow \kappa \propto \sqrt{\frac{1}{M_{mol}}} \frac{1}{M_{mol}} \frac{1}{\rho^2} = \frac{1}{\rho^2 M_{mol}^{\frac{3}{2}}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \searrow M_{mol} \Rightarrow \nearrow \bar{c}, c_v \Rightarrow \nearrow \kappa \\ \searrow \rho \Rightarrow \nearrow \lambda \Rightarrow \nearrow \kappa \end{array} \right\} \frac{\kappa_{H_2}}{\kappa_{D_2}} = \frac{\rho_{D_2}^2 M_{molD_2}^{1.5}}{\rho_{H_2}^2 M_{molH_2}^{1.5}} = \frac{(0.168)^2 * 8}{(0.0899)^2 * 2.8} \approx 10$$

L'hydrogène est donc meilleur conducteur que le deutérium.

2.18 Un des premiers triomphes de la théorie cinétique des gaz fut de prévoir correctement que le coefficient η devait être indépendant de la pression du gaz à une température déterminée. D'un autre côté, l'expression pour η déduite dans ce chapitre contient n , la concentration moléculaire, comme facteur explicite. Pourquoi alors η est-il indépendant de la pression ou de la concentration ?

Solution

En remplaçant les facteurs pertinents dans l'équation de la viscosité, on trouve en effet que la concentration est un paramètre qui disparaît par élimination, comme elle est liée par la loi des gaz parfaits à la pression, celle-ci s'estompe également, seuls restent les facteurs liés à la nature du gaz (M_m , diamètre) et sa température par le biais de l'énergétique cinétique, effet :

$$\eta = \frac{1}{3} n_V * m * \bar{c} * \lambda \stackrel{\frac{1}{2}m\bar{c}^2 = \frac{M}{2N_a}\bar{c}^2 = \frac{3}{2}kT}{=} \frac{1}{3} n_V * \frac{M_{mol}}{N_a} * \sqrt{\frac{3kTN_a}{M_{mol}}} * \frac{1}{\pi\rho^2 n_V} = cte * \sqrt{\frac{M_{mol}}{\rho^4}} \sqrt{T}$$

2.19 La première preuve que les gaz nobles sont des éléments monoatomiques, faisait intervenir l'interprétation des mesures de leur chaleur spécifique. Expliquer comment de semblables données peuvent conduire à une telle conclusion.

Solution

Dans leur démarche scientifique, Dulong et Petit ont d'abord calculé la chaleur spécifique d'une même masse de différents métaux, constatant que les chaleurs spécifiques variaient considérablement, ne menant à aucune conclusion théorique, ils ont alors recherché le rapport de la chaleur avec un nombre déterminé de métal, ils ont probablement exploité le principe empirique qui avait dans de nombreux cas corrélé la variable de la quantité avec d'autres variables à l'exemple du volume et du nombre de molécules de la théorie de gaz, et ont constaté que la chaleur spécifique d'une mole de métal était constante pour la plupart des métaux.

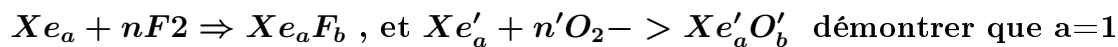
Comme la chaleur spécifique est l'énergie nécessaire à élever la température d'un gramme de matière d'un degré, la constante obtenue est le produit de la chaleur spécifique c'est-à-dire l'énergie par masse multiplié par la masse moléculaire de la matière, c'est-à-dire masse par mole, par simplification :

$$C_s \left[\frac{\text{cal}}{\text{g.degré}} \right] * M_m \left[\frac{\text{masse d'une mole (g)}}{\text{mole}} \right] \approx 6.3 \left[\frac{\text{cal}}{\text{deg.mole}} \right] = C_{p_{cal.molaire}}$$

Considérant que l'incertitude sur la mesure de la chaleur spécifique est négligeable, leur loi permettait d'apporter des corrections aux valeurs des masses moléculaires de certains métaux sur lesquelles on avait des doutes.

Élément	M. atom.	chal. spécifique [cal/deg.g]	capacité calorif. mol. [cal/deg.mole]
Lithium	6.9	0.92	6.3
Magnesium	24.3	0.25	6.1
Fe	55.8	0.11	6.1
Argent	107.9	0.056	6.0
Plomb	207.2	0.033	6.4

Dans le cours, l'exemple du chlorure cuivre a démontré l'efficacité de la méthode d'exploitation de cette loi, des composés chlorés de cuivre ont été analysés et ont permis d'estimer par la règle de proportionnalité la masse moléculaire attendue du cuivre et celle-ci confirmée par la formule de Dulong et Petit (p. 13 non publiée ici). On pourrait procéder de la même manière avec les gaz nobles, c'est à dire montrer que les différents composés d'un même gaz noble donne toujours un rapport simple avec un indice initial 1 de de gaz dans ses combinaisons, c'est à dire en appliquant la règle des proportions multiples retrouver un rapport 1 de masse relativement à deux autres composés par ex.. Cependant les gaz nobles sont très peu réactifs, mais il existe des exceptions les fluorures et les peroxydes de xénon. Donc pour montrer que le xénon est monoatomique, on analyse ses différents composés fluorés, connaissant la masse moléculaire du fluor, les masses obtenues de fluor et de xénon, on obtient la masse moléculaire du xénon, si celle-ci est invariablement proche de la masse obtenue par la formule de Dulong et Petit et que le rapport de masse de xénon dans au moins deux composés dont on a déterminé les formules moléculaires est égale a 1, alors cela signifie que le xénon est invariablement monoatomique ; prenons un exemple :



Si l'analyse du premier produit nous donne 38g de F et 131.5g de Xe sachant que la masse moléculaire de F₂= 38g/mole on trouve un rapport de moles Xe-F de $\frac{a}{b} = \frac{1}{2}$, avec la masse moléculaire de Xénon estimée alors à 131.5g/mole confirmée par la formule de Dulong et Petit.

Si l'analyse de la seconde réaction nous donne 48g de O et 131.5g de Xénon on a alors un rapport Xe-O de $\frac{a'}{b'} = \frac{1}{3}$

Ce qui signifie au final qu'1 atome de Xe se combine avec 2 atomes de F ou 3 atomes d'O. Donc, si le rapport des masses de Xe trouvés dans les différents composés est toujours égal à 1 : ici 131.5g avec le F et 131.5g avec O₂, alors l'indice du Xénon dans les composés est toujours de 1. La formule de Dulong & Petit donnant pour masse moléculaire la valeur approximative de 130g/moles, si cette valeur correspond à la masse de xénon mesurée avant la réaction, cela signifie effectivement que l'indice $a = 1$ et que ce gaz se présente avant chaque réaction comme élément monotomique.

Remarque, ici on a pris des valeurs correspondant aux masses molaires, mais l'idée de la démonstration est la même, il suffit simplement de considérer d'autres rapport de masses conduisant à la même conclusion, puisque les masses sont proportionnelles aux moles $m = M n$. Par ailleurs, la valeur obtenue pour la masse moléculaire du Xénon par la formule est différente de celle attendue.

$$\text{En effet : } C_{Xe} * Ma_{Xe} \approx 6.3 \frac{\text{cal}}{\text{mole}} - > Ma_{Xe} = \frac{6.3}{0.038} = 166 \frac{\text{g}}{\text{mole}}$$

Toutefois cette valeur est proche de la masse molaire de 132g expérimentale et le rapport reste proche de 1. Dans le cas où on obtiendrait une masse expérimentale de par exemple environ 320 g/moles, les mêmes rapports expérimentaux obtenus entre le xénon et le fluor et l'oxygène nous aurait conduit à conclure que les formules dans les réactions seraient de Xe₂ -> Xe₂F₂, et Xe₂ -> Xe₂O₃, donc Xe un gaz noble diatomique.

2.20 L'équation 2.18 est une équation d'état approximative pour les gaz réels. Examiner cette équation et donner ensuite une condition qui, si elle est satisfaite par la température, conduit à la prédiction que $PV/RT = 1$, quoique le gaz ne soit pas parfait. La température qui satisfait à cette condition s'appelle le point de Boyle. En utilisant les données du tableau 2.5, calculer la température du point de Boyle pour l'azote.

Solution

L'éq. 2.18 découle de l'équation de Van der Waals des gaz réels pour 1 mole de gaz, donc $n=1$:

$$(1) \quad \left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \xrightarrow{n=1} (2) \quad P(V - b) + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - RT = 0$$

en multipliant les deux membres de (2) par V/RT :

$$\begin{aligned} \frac{PV}{RT}(V - b) + \frac{a}{RT} - \frac{ab}{RTV} - V &= 0 \Rightarrow \frac{PV}{RT}(V - b) = V + \frac{ab}{RTV} - \frac{a}{RT} \Rightarrow \\ \frac{PV}{RT}(V - b) &= V + \frac{a}{RT}\left(\frac{b}{V} - 1\right) \Rightarrow \frac{PV}{RT}(V - b) = V - \frac{a}{RT}\left(\frac{V - b}{V}\right) \Rightarrow \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V - b} - \frac{a}{RTV} \end{aligned}$$

Si on multiplie le numérateur et le dénominateur de $V/V-b$ par $V+b$, on obtient :

$$\frac{V}{V - b} * \frac{V + b}{V + b} = \frac{V^2 + bV}{V^2 - b^2}$$

b pour les gaz communs est plus petit que 5 centième de litre par mole, pour des volumes de plus de 1 litre, on peut considérer que :

$$V^2 - b^2 \approx V^2 \text{ donc, } \frac{V}{V - b} = \frac{V^2 + bV}{V^2} = 1 + \frac{b}{V}$$

$$\text{Ce qui donne comme équation : } \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{RTV} \Rightarrow \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right) \xrightarrow{V \rightarrow \infty \text{ ou } T = \frac{a}{bR}} 1$$

L'éq. sous cette forme nous indique que l'on peut considérer le gaz comme parfait à condition que V soit très grand ou que : $T = \frac{a}{bR} T_{Boyle} N_2 = \frac{a}{bR} = \frac{1.39}{0.039 * 0.082} [^\circ K] = 433 [^\circ K] = 160 [^\circ C]$

2.21 La fonction de répartition de Maxwell-Boltzmann peut s'écrire :

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{mc^2}{2kT} \right) e^{-mc^2/2kT} \left[\frac{m(\Delta c)^2}{2kT} \right]^{1/2}$$

Porter sur un graphique $mc^2/2kT$ en fonction de $mc^2/2kT$ et, à l'aide d'une table de fonctions exponentielles, $e^{-mc^2/2kT}$ en fonction de $mc^2/2kT$. En examinant ces deux courbes, tracer le produit des deux fonctions.

Solution

En effet, on peut transformer cette équation donnée dans le cours :

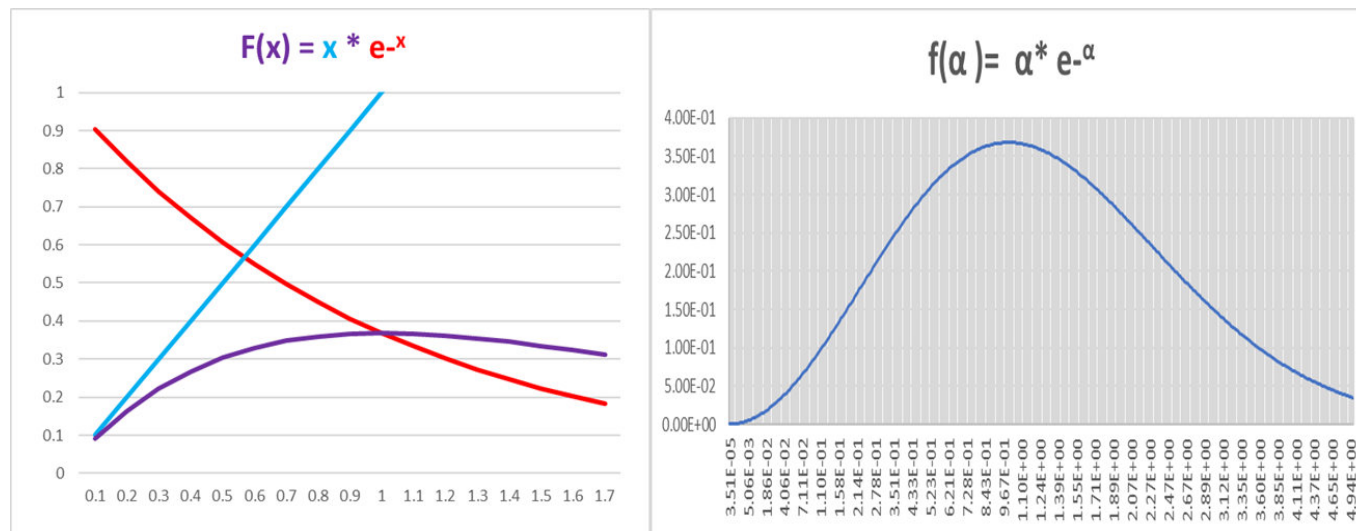
$$\frac{\Delta N}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} c^2 \Delta c = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{2/2} c^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} (\Delta c^2)^{1/2} * e^{-mc^2/2kT}$$

$$= \frac{4\pi}{\pi \sqrt{\pi}} \left(\frac{mc^2}{2kT} \right) \left[\frac{m(\Delta c)^2}{2kT} \right]^{1/2} e^{-mc^2/2kT} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{mc^2}{2kT} \right) e^{-mc^2/2kT} \left[\frac{m(\Delta c)^2}{2kT} \right]^{1/2}$$

Posons : $\alpha = mc^2/2kT$ et le facteur qui ne comportent pas de variable égale à une constante. On obtient une équation qui comporte une fonction d'identité et une fonction exponentielle :

$$\frac{\Delta N}{N} = cte * \alpha * e^{-\alpha} \left[\frac{m(\Delta c)^2}{2kT} \right]^{1/2}$$

Graphiquement on peut arbitrairement représenter un produit d'identité et d'exponentiel d'une variable d'intervalles de 0.1 unité ou calculer le produit de alpha par son exponentiel négatif, en prenant par exemple des vitesses d'intervalle de 250m/s pour l'azote, on obtient la forme attendue en cloche du produit des deux fonctions.



Remarque : dans ce produit ne figure par le dernier facteur en racine, de plus la transformation de l'équation a conduit au double de la formule attendue. L'élaboration de la formule de distribution a nécessité des généralisations et des simplifications mathématiques. Tout d'abord on a considéré l'évolution des vitesses selon une direction donnée ; statistiquement la moyenne du carré de la vitesse dans une direction est égale à la moyenne du carré de la vitesse dans la direction opposée. Comme ces deux orientations sont statistiquement identique, la moyenne dans une direction est la moitié de la moyenne, ce qui pourrait expliquer la différence de constante et qu'il faudrait introduire un facteur 1/2 :

$$\langle [v_{ix(<0)}]^2 \rangle = \langle [v_{ix(>0)}]^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle v_{ix}^2 \rangle$$

Par ailleurs le facteur sous la racine peut être considéré comme une constante, l'accroissement de vitesse étant en fait une intervalle constant :

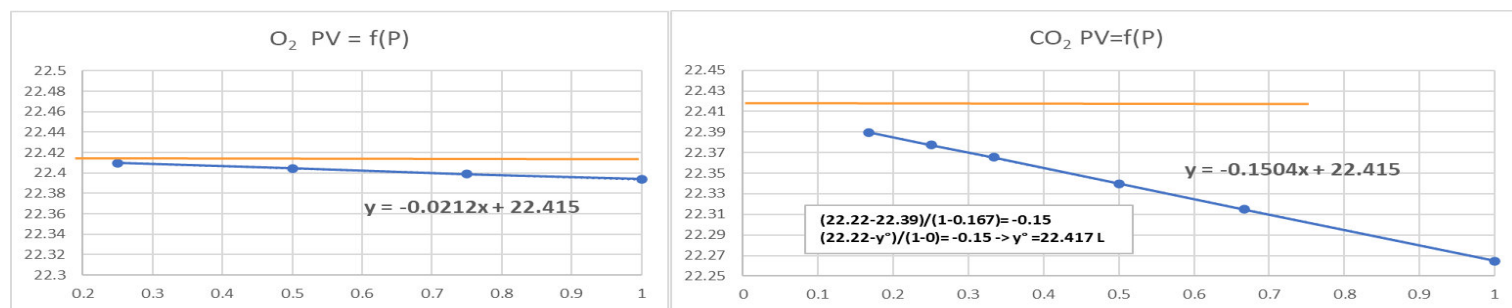
$$\left[\frac{m(\Delta c)^2}{2kT} \right]^{1/2} = \left[\frac{m}{2kT} \right]^{1/2} * ((\Delta c)^2)^{1/2} = \left[\frac{m}{2kT} \right]^{1/2} * \Delta c$$

2.22 Les gaz réels suivent l'équation d'état $PV=RT$ seulement lorsque leur pression est très faible. En utilisant les données ci-dessous pour CO_2 et O_2 , montrer au moyen d'un graphique que, pour une température constante de $0^\circ C$, PV n'est pas une constante comme le prédit la loi des gaz parfaits. On n'y arrive aisément en traçant PV en fonction de P sur une échelle suffisamment étendue pour montrer les variations de PV . À l'aide du graphique déterminer la valeur que RT devrait avoir pour tous les gaz parfaits à $0^\circ C$, et également les constantes dans l'équation d'état empirique $PV = A + BP$ pour CO_2 . Quel pourcentage d'erreur dans le volume d'une mole de CO_2 à une pression de 1 atm ferait-on en utilisant la valeur idéale de PV et en considérant le gaz comme parfait ?

$O_2, P(atm)$	PV (litre-atm)	CO_2	PV (litre-atm)
1.0000	22.3939	1.00000	22.2643
0.7500	22.3987	0.66667	22.3148
0.5000	22.4045	0.50000	22.3397
0.2500	22.4096	0.33333	22.3654
		0.25000	22.3775
		0.16667	22.3897

Solution

En effet, en choisissant soigneusement l'étendue des ordonnées des fonctions à mettre en évidence on constate que le produit PV n'est pas strictement constant, c'est-à-dire égale à RT . Comme la représentation d'une fonction constante est une droite parallèle à l'abscisse, on peut la reporter sur le graphique obtenu, sachant qu'à P proche de zéro, le gaz réel s'assimile au gaz parfait. On a donc l'ordonnée à l'origine qui est RT (22.412) pour la pression tendant vers zéro ou 22.415 par extrapolation d'un tableur, on obtient également la pente B , par différence entre valeurs extrêmes. Le pourcentage d'erreur est alors simplement déterminé par la valeur relative de PV entre 0 et 1 atmosphère, en considérant qu'une seule variable soumise à l'erreur, le volume. Paradoxalement le produit PV ne s'annule pas pour P tendant vers zéro, mais atteint la valeur de V "idéal". Un calcul rigoureux de l'erreur relative du volume, nécessitera l'emploi de l'éq. de Van der Waals par laquelle, on détermine le volume en fonction de la pression pour 1 mole, développement qui donne un polynôme de 3ème degré en V avec des coefficients en P , donc peu pratique.



L'erreur sur le V_{CO_2} et V_{O_2} entre 0 et 1 atm est :

$$ER_{V_{CO_2}} = \frac{22.415 - 22.2646}{22.2646} = 0.67\% \quad ER_{V_{O_2}} = \frac{22.415 - 22.3939}{22.415} = 0.094\%$$

2.23 Au moyen d'un procédé semblable à celui qu'on a utilisé dans le problème 2.22, on a trouvé que la valeur de PV pour un gaz parfait à 100°C était de 30.6194. Si on suppose comme valable la relation empirique $PV=j + kt$, où t est la température en degrés Celsius, déterminer les valeurs de j et de k pour un gaz parfait à partir de l'information disponible. A l'aide des valeurs de j et de k déterminer R, ainsi que la valeur de T représentant la température absolue à 0°C.

Solution

On peut utiliser la forme dérivée de l'équation de Van der Waals obtenue dans l'exercice 2.20 et la modifier de manière à obtenir une fonction affine de la forme recherchée :

$$\frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \Rightarrow PV = \frac{VRT}{V-b} - \frac{a}{V} \Rightarrow PV + \frac{a}{V} = \left(\frac{VR}{V-b} \right) * T = \left(\frac{VR}{V-b} \right) * (273.16 + t)$$

$$PV + \frac{a}{V} = \left(\frac{VR * 273.16}{V-b} \right) + \left(\frac{VR}{V-b} \right) t \Rightarrow PV = \left[\left(\frac{VR * 273.16}{V-b} \right) - \frac{a}{V} \right] + \left(\frac{VR}{V-b} \right) t$$

$$\begin{cases} j = \left[\left(\frac{VR * 273.16}{V-b} \right) - \frac{a}{V} \right] \Rightarrow R = \frac{(V-b)(\frac{a}{V} + j)}{273.16V} \\ k = \left(\frac{VR}{V-b} \right) \Rightarrow R = \frac{k(V-b)}{V} \end{cases}$$

On a par ailleurs deux équations en j et k :

$$\begin{cases} 30.6194 = j + 100k \\ PV(0^\circ C) = j + 0 = 22.4127 \quad (\text{par calcul } = \kappa T) \end{cases}$$

On peut alors obtenir la pente k, sachant que comme on l'a montré dans l'exercice précédent à la limite de P= 0, en effet $PV = \kappa T = 22.4127$:

$$k = \frac{(30.6194 - 22.4127)}{(100 - 0)} = 0.082066 \left[\frac{L \cdot atm}{^\circ C} \right]$$

$$R_{CO_2} = k \frac{(V - b_{CO_2})}{V} = 0.082066 * \frac{(1 - 0.04267)}{1} = 0.0785 \left[\frac{L \cdot atm}{^\circ C} \right] \approx \kappa = 0.08205 [J/^\circ C]$$

