

Modélisation formelle des propriétés paracritiques du dioxyde de carbone

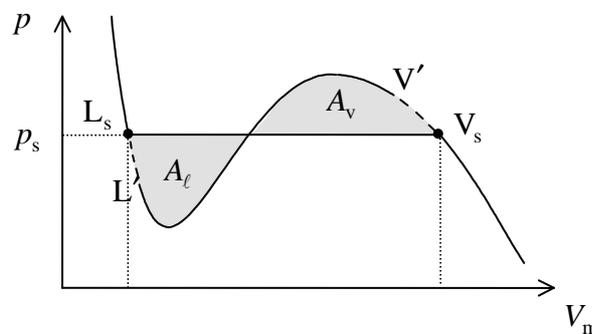
Le dioxyde de carbone CO_2 a une température critique $t_c = 31,0^\circ\text{C}$, une pression critique $p_c = 73,9 \text{ bar}$, le volume molaire critique étant $V_{mc} = 94,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Nous nous proposons de réaliser un modèle rendant compte de certaines propriétés de ce fluide dans des conditions peu éloignées de l'état critique.

- 1- Considérons le modèle de Van der Waals à trois paramètres dans lequel la pression, le volume molaire et la température thermodynamique sont reliés par l'équation d'état suivante :

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = rT$$

A l'aide de MAPLE, déterminer la valeur des paramètres r , a et b du gaz de Van der Waals ayant le même point critique que CO_2 .

- 2- Dans ce modèle de Van der Waals, représenter le réseau d'isothermes d'Andrews du dioxyde de carbone pour des températures variant de 25°C à 35°C , de degré en degré. L'isotherme critique sera représentée par un trait plus gras. Ce modèle est-il réaliste ?
- 3 - Pour rendre compte des phénomènes de changement d'état, les isothermes subcritiques sont modifiées par l'introduction d'un palier de saturation $L_s V_s$ à la pression de saturation p_s . Les points L_s et V_s représentent respectivement les états de liquide de saturation et de vapeur saturante. Les états métastables de liquide sursaturé $L_s L'$ et de vapeur sursaturée $V_s V'$ sont effectivement observés.



Que peut-on dire des valeurs μ_ℓ et μ_v des fonctions de Gibbs molaires (ou potentiels chimiques) des deux phases dans les états de saturation ? Montrer que le volume molaire est une dérivée partielle du potentiel chimique et en déduire que le palier de changement d'état doit être placé de telle sorte que les aires A_ℓ et A_v soient égales (construction de Maxwell).

- 4 À la température $t = 25^\circ\text{C}$, la pression du changement d'état *liquide* \rightarrow *vapeur* a pour valeur $p_s = 64,3 \text{ bar}$. Les volumes molaires du liquide de saturation et de la vapeur saturante sont respectivement $V_{m\ell s} = 62 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V_{mv s} = 184 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Bien que nous ne soyons pas très loin du point critique, ces valeurs sont incompatibles avec le modèle de Van der Waals étudié à la question 1. Déterminer la valeur des paramètres a , b et r du gaz de Van der Waals ayant le même palier de changement d'état que le dioxyde de carbone à 25°C en respectant la construction de Maxwell $A_\ell = A_v$. Représenter sur un même graphe l'isotherme de Van der Waals à 25°C et le palier correspondant.