

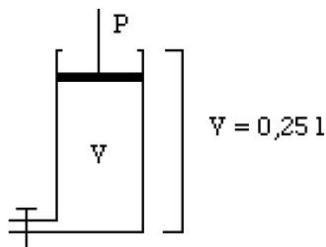
## Physique II – Thermodynamique

### Exercices 11

#### PROBLÈME I LE STOCKAGE DU DICHLORE

Pour les laboratoires, le dichlore est commercialisé en bouteilles métalliques de différentes capacités. On considère une bouteille de  $0.44\ell$  contenant 450 g de dichlore.

1. Quelle est la pression du gaz dichlore à l'intérieur de la bouteille à la température de  $20^\circ\text{C}$  ?
2. Quelle serait la pression à l'intérieur de la bouteille si celle-ci était portée accidentellement à la température de  $100^\circ\text{C}$  ?
3. Une expérience menée dans un laboratoire nécessite l'utilisation de dichlore à l'état liquide. Comment peut-on obtenir du dichlore liquide sous la pression atmosphérique normale ?
4. Pour cette expérience, on utilise un réacteur muni d'un piston P.



Le réacteur de volume total  $V = 0.25$  litre est initialement rempli d'air sous la pression de 1 atm à la température de  $20^\circ\text{C}$ . On introduit ensuite dans ce réacteur, en utilisant la bouteille comme source, du gaz dichlore en quantité telle que la pression totale à l'intérieur atteigne la valeur de 5 atm à  $T = 20^\circ\text{C}$ . Déterminer la composition du mélange gazeux (air, dichlore) ainsi obtenu en fractions molaires.

5. Déterminer graphiquement la température à laquelle on doit porter le réacteur pour obtenir à l'intérieur de celui-ci une masse de 1.42 g de dichlore à l'état liquide en gardant son volume constant.

6. Quelle sera alors la pression totale à l'intérieur du réacteur?
7. Le réacteur possédant une section de  $25\text{ cm}^2$ , de quelle hauteur faut-il abaisser le piston pour obtenir la même masse de dichlore à l'état liquide (1.42 g), la température étant maintenue constante à  $20^\circ\text{C}$ .
8. Déterminer dans ce cas la pression totale à l'intérieur du réacteur.

Données :

$$\ln p_{\text{Cl}_2}^{\text{vap}} = 10.25 - \frac{2451\text{ K}}{T}$$

où la pression est en atm.

$$M_{\text{Cl}_2} = 71\text{ g mol}^{-1}$$

Le volume de la phase liquide est négligeable dans les questions 4 et 5.

## PROBLÈME II LOIS DE HENRY

Considérez un mélange de solvants A et B à  $303.15\text{ K}$ . Le mélange possède les propriétés suivantes ( $x_A$  est la fraction molaire de la substance A en solution,  $y_A$  celle en phase gazeuse):

$x_A$	0	0.0898	0.2476	0.3577	0.5194	0.6036	0.7188	0.8019	0.9105	1
$y_A$	0	0.0401	0.1154	0.1762	0.2772	0.3393	0.4450	0.5435	0.7284	1
p (kPa)	36.066	34.121	30.900	28.626	25.239	23.402	20.698	18.592	15.496	12.295

En considérant la vapeur comme un gaz parfait, calculez toutes les pressions partielles et tracez son allure sur un graphe en fonction de la fraction molaire. Finalement, déterminez les constantes d'Henry pour A et B.

## PROBLÈME III COFFEE-CUP CALORIMÈTRE

Lorsqu'un étudiant mélange 50 mL de concentration 1.0 M de HCl et 50 mL de concentration 1.0 M de NaOH dans un coffee-cup calorimètre, la température de la solution résultante augmente de  $21^\circ\text{C}$  à  $27.5^\circ\text{C}$ . Calculer le changement d'enthalpie de la réaction en  $\text{kJ mol}^{-1}$  HCl, en assumant que la quantité de chaleur perdue par le calorimètre comme étant négligeable, le volume total de la solution égal à 100 mL, sa densité égale à  $1\text{ g mL}^{-1}$ , et que sa chaleur spécifique est égale à  $4.18\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$ .

#### PROBLÈME IV ÉTUDE D'UN BRÛLEUR À GAZ

On réalise la combustion complète du méthane ( $\text{CH}_4$ ) sous une pression constante de 1 bar à l'intérieur d'un brûleur industriel destiné à fournir une quantité de chaleur  $Q$ . Dans son état stationnaire de fonctionnement, le brûleur reçoit du méthane à la température  $T_i$ , du dioxygène (ou de l'air) à la température  $T_0$  et les gaz sortants se trouvent à la température  $T_f$ .

**Partie 1 :** Le  $\text{CH}_4$  et le dioxygène en proportions stoechiométriques entrent dans le brûleur à la température  $T_i = T_0 = 298\text{ K}$  et les gaz sortants se trouvent à la température  $T_f = 700\text{ K}$ . On se propose de calculer la quantité de chaleur  $Q_1$  fournie par mol de  $\text{CH}_4$  par le brûleur dans ces conditions.

1. Écrire la réaction complète de combustion du  $\text{CH}_4$ .
2. En tenant compte des données thermodynamiques dont vous disposez et en expliquant, établir l'équation littérale donnant  $Q_1$  en fonction des températures  $T_i$ ,  $T_0$ ,  $T_f$ , de l'enthalpie de combustion de 1 mol de méthane,  $\Delta H_m^{\text{comb}}(298\text{ K})$  et des capacités calorifiques molaires  $C_{p, m}$  des corps purs concernés.
3. Calculer la valeur numérique de  $Q_1$ .

**Partie 2 :** Dans l'application industrielle, le brûleur fonctionne avec de l'air (20% de  $\text{O}_2$  et 80% de  $\text{N}_2$ ) à la place du dioxygène ; on utilise une quantité d'air correspondant à 1.4 fois les besoins stoechiométriques en dioxygène. Le méthane entre dans le brûleur à la température  $T_i = 298\text{ K}$  et l'air à la température  $T_0 = 400\text{ K}$  ; les gaz sortant sont à la température  $T_f = 700\text{ K}$ . On admettra que  $\text{N}_2$  est inerte chimiquement. On se propose de calculer la quantité de chaleur  $Q_2$  fournie par mol de  $\text{CH}_4$  par le brûleur dans ces conditions.

1. Établir l'équation littérale donnant  $Q_2$  en fonction de  $T_i$ ,  $T_0$ ,  $T_f$ , de l'enthalpie de combustion de 1 mole de  $\text{CH}_4$ ,  $\Delta H_m^{\text{comb}}(298\text{ K})$  et des capacités calorifiques molaires  $C_{p, m}$  des corps purs concernés.
2. Calculer la valeur numérique de  $Q_2$ .
3. Le brûleur est utilisé pour chauffer de l'eau à l'aide d'un échangeur thermique. Les transferts thermiques du brûleur vers l'échangeur sont de 200 kW en état permanent. Calculer le débit massique de  $\text{CH}_4$  pour maintenir cet état.

Données thermodynamiques :

Substance	État physique	$^1\Delta H_m^f$ (kJ mol $^{-1}$ )	$^2C_{p, m}$ (J K $^{-1}$ mol $^{-1}$ )
H <sub>2</sub> O	gaz	-241.8	35
CO <sub>2</sub>	gaz	-393.4	45
CH <sub>4</sub>	gaz	-74.9	55
O <sub>2</sub>	gaz	0	31
N <sub>2</sub>	gaz	0	30

$^1\Delta H_m^f$  : valeurs à 298K

$^2C_{p, m}$  valeurs moyennes entre 298 et 700 K.

## PROBLÈME V PRODUCTION DU PLÂTRE

Le plâtre de construction  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  est produit dans un four par déshydratation du gypse  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  à 400°C. A partir des données:

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de formation de plâtre à 25°C puis à 400°C.  
Cette réaction donne de l'eau à l'état de vapeur.
  2. Le gypse est introduit dans le four à 25°C. Quelle est l'énergie nécessaire pour produire un sac de 40 kg de plâtre ?
  3. L'énergie nécessaire à la réaction est fournie par la combustion à 400°C de charbon (s) dans l'air, l'air et le charbon sont introduits dans le logement à une température de 25°C. Il utilise deux fois plus d'air nécessaire et les gaz sont évacués à la température du four. Sachant que l'efficacité thermique du four est de 80%, combien de charbon doit-on brûler pour produire un sac de plâtre de 40 kg ?
- $\Delta H_f^\circ$  à 25°C en kJ.mol $^{-1}$ :
    - $H_2O(g)$ : -241.83;
    - $CO_2(g)$ : -393.51;
    - gypse (s): -2021;

- plâtre (*s*): -1575;
- $L_f^\circ$  à 373 K en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $H_2O$ : 40.5;
- $C_p^\circ$  en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  :
  - $H_2O(g)$  :  $29.59 + 11.38 \times 10^{-3}T$ ;
  - $N_2(g)$  :  $27.17 + 4.18 \times 10^{-3}T$ ;
  - $CO_2(g)$  :  $34.11 + 20.4 \times 10^{-3}T$ ;
  - $O_2(g)$  :  $34.58 + 1.09 \times 10^{-3}T$ ;
  - gypse (*s*) : 186;
  - plâtre (*s*) : 120;
  - C(*s*) : 8.6.
- L'air est considéré comme un mélange idéal de 20% de  $O_2$  et de 80% de  $N_2$  en mol.