

Physique II – Thermodynamique

Exercices 10

PROBLÈME I EAU CORPS PUR

Tout gaz est considéré comme gaz parfait. Sachant que l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau est de 43.7 kJ mol^{-1} (valeur supposée indépendante de la température) :

1. Établir la relation liant la pression de vapeur saturante $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$, exprimée en Torr, en fonction de la température absolue.
2. Un piston, libre de se mouvoir, contient 1 litre d'air à la température de 18°C sous une pression de 760 Torr. On introduit dans ce piston 1 g d'eau initialement à l'état liquide. Calculer la masse d'eau qui se vaporise à 18°C sous 760 Torr (état A).
3. A quelle température doit-on chauffer le piston pour vaporiser toute l'eau sous p constante (état B) ?
4. On chauffe le piston à 95°C sous 760 Torr (état C), puis on maintient la température constante. Sous quelle pression la première goutte d'eau fera-t-elle son apparition (état D) ?
5. Faire deux représentation graphiques de la transformation ABCD en coordonnées $p_{\text{H}_2\text{O}} - T$ et $p_{\text{H}_2\text{O}} - V$.

PROBLÈME II CAMPING GAZ

Tout gaz est considéré comme gaz parfait.

Partie A – Butane, corps pur

1. Établir sous une forme numérique l'équation donnant la variation de la pression de vapeur saturante p^{sat} (en Torr) en fonction de la température T .
2. Calculer l'enthalpie de vaporisation molaire du butane.

3. Calculer l'entropie molaire de vaporisation du butane à la température de -0.5°C en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Commenter le signe de cette entropie de vaporisation.
4. On considère une cartouche neuve de camping gaz, cylindrique (hauteur = 9 cm; diamètre = 8.5 cm) et contenant 190 g de butane à la température de 20°C . Il y a une phase liquide et une phase gazeuse à l'intérieur de la cartouche. Quelle est la pression à l'intérieur de la cartouche ? Donner les masses et les volumes des phases en présence. En déduire le pourcentage occupé par le liquide, 1. en masse et 2. en volume.

Partie B – Combustion

La combustion complète du butane dans l'air conduit à la formation exclusive de gaz carbonique (non condensable à 20°C) et d'eau. On introduit dans un ballon de 1 litre (initialement vide) à la température de 20°C , une masse de 58 mg de butane, puis de l'air sous la pression partielle p_{air} . On déclenche alors la réaction de combustion. A la fin de la réaction on laisse la température revenir à 20°C .

1. Calculer la valeur minimale de p_{air} (en Torr) pour que la réaction de combustion soit complète.
2. Le ballon a été rempli jusqu'à $p_{\text{air}} = 730.4$ Torr. Y-a-t-il de l'eau liquide dans le ballon à la fin, et si oui, quelle masse ?
3. Calculer les pressions partielles des constituants de la phase vapeur.

Données :

n-butane : C_4H_{10} ; $M = 58 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho_{\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{l})} = 0.579 \text{ g cm}^{-3}$ à 20°C , $p_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\text{vap}} = 760$ Torr à -0.5°C , $p_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\text{vap}} = 100$ Torr à -44.2°C .

air : 20% d'oxygène et 80% d'azote en mol, masse molaire du mélange = 29 g mol^{-1} , $\rho = 1.293 \text{ g}/\ell$ dans les CNTP.

eau : $M = 18 \text{ g mol}^{-1}$, $\ln p_{\text{eau}}^{\text{vap}}[\text{Torr}] = \frac{-5285}{T} + 20.9$

PROBLÈME III SUBLIMATION DU NAPHTALÈNE

Le naphtalène C_{10}H_8 est utilisé comme antimite sous le nom de naphtaline.

1. Calculer la pression de sublimation en torr à 298 K. Donner les valeurs des variations molaires d'enthalpie et d'entropie de sublimation à 298K.

2. On place à l'intérieur d'une armoire étanche une boule sphérique de naphtalène solide de 1cm de diamètre. En supposant que la vapeur de naphtalène se comporte comme un gaz parfait: A 298 K, quelle est la masse de naphtalène solide restante lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint ?

3. Quelle est la pression partielle du naphtalène dans l'armoire ?

Données :

$$\ln p_{\text{C}_{10}\text{H}_8}^{\text{vap}} = 24.61 - \frac{7944 \text{ K}}{T}$$

où la pression est en Torr ; $V_{\text{armoire}} = 1.5 \text{ m}^3$; $\rho_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 1.025 \text{ g cm}^{-3}$.

PROBLÈME IV LE PLOMB, CORPS PUR

Le plomb est un métal, gris bleuâtre, malléable et à bas point de fusion. Examinons son comportement lors de ses changements de phase.

Fusion du plomb

En utilisant l'équation de Clapeyron :

1. Établir la relation entre la variation ΔT de la température de fusion du plomb à un accroissement Δp de la pression qui le surmonte en indiquant les hypothèses simplificatrices nécessaires.

2. Trouver ΔT pour un accroissement de pression de 100 atm. Indiquer (et justifier) l'état physique du plomb à 603 K sous une pression de 50 atm.

3. Déduire une valeur acceptable de la température du point triple du plomb.

4. Déterminer l'entropie molaire de fusion du plomb à sa température normale de fusion.

Sublimation du plomb

La pression de sublimation du plomb (exprimée en Torr) en fonction de la température T (en Kelvin) a été étudiée de façon précise entre 298 et 601 K :

$$\ln p^{\text{sub}} = -\frac{22956}{T} + 3.573 \cdot \ln T - 5.407 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.937$$

Déterminer l'enthalpie molaire de sublimation du plomb en fonction de la température, dans le domaine indiqué, en précisant les hypothèses admises.

1. Calculer ΔH_m^{sub} à 298 et à 601 K. Conclusion ?
2. Quelle est la pression de vapeur d'équilibre du plomb au point triple.

Vaporisation du plomb

La pression de vapeur saturante p^{vap} (en torr) du plomb en fonction de la température T a été décrite entre 601 K et sa température normale d'ébullition T_{eb} par :

$$\ln p^{\text{vap}} = -\frac{22400}{T} + 17.74$$

1. Quelle hypothèse complémentaire faut-il ajouter, dans ce cas, par rapport à celles admises précédemment pour la sublimation afin de trouver la relation de la pression de vapeur saturante ?
2. Déterminer ΔH_m^{vap} du plomb et sa température d'ébullition normale T_{eb} .
3. Comparer ΔH_m^{vap} à la valeur calculable autour du point triple.
4. Au point triple, calculer p^{vap} . Conclusion ?

Sécurité

Le plomb est dangereux pour la santé. Une fumée industrielle contenant des vapeurs de plomb (et exempte d'autres métaux) ne doit pas contenir plus de 0.5 mg de plomb par m^3 (CNTP). Quelle est alors la pression de vapeur de plomb maximale admissible (en Torr) ?

Données : Propriétés du Plomb (Pb) : $M_{\text{Pb}} = 207.2 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho_{\text{liquide}} = 10.65 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_{\text{solide}} = 11.35 \text{ g cm}^{-3}$; Température normale de fusion = 328°C ; $\Delta H_m^{\text{fus}} = 4769 \text{ J mol}^{-1}$

PROBLÈME V EAU SALÉE V.S. EAU PURE

1. Calculez la pression osmotique de l'eau de mer et de l'eau douce. On supposera que l'eau douce a une densité de 1000 kg/m^3 et l'eau de mer a une densité de $\rho_{\text{mer}} = 1035 \text{ kg m}^{-3}$, et que le seul soluté est le NaCl.
2. Calculez l'abaissement de la température de fusion de 1 kg de glace en ajoutant 100 g, 200 g et 300 g de sel. On donne $\Delta H_{\text{fus}}(T_0) = 333.55 \text{ kJ kg}^{-1}$.
3. Est-ce qu'on pourra utiliser du glucose pour dégeler les routes en hiver ? Justifiez.