

## Physique II – Thermodynamique

Solutions 10

### PROBLÈME I EAU CORPS PUR

1. Pour l'équilibre liquide-gaz on peut écrire :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m^{\text{vap}}(T)}{T \Delta V_m^{\text{vap}}} = \frac{\Delta H_m^{\text{vap}}(T)}{T(V_m^{\text{gaz}} - V_m^{\text{liq}})}$$

Si le gaz est considéré comme gaz parfait :  $V_m^{\text{gaz}} = \frac{RT}{p}$

De plus, si le volume de la phase liquide est négligeable devant le volume de la phase gazeuse :  $V_m^{\text{gaz}} - V_m^{\text{liq}} \approx V_m^{\text{gaz}}$ .

Finalement, si la variation d'enthalpie du changement de phase est indépendante de la température, on peut écrire :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta H_m^{\text{vap}}}{RT^2}$$

En intégrant selon  $p$  et  $T$  on obtient :

$$\ln \frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta H_m^{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

où  $(T^*, p^*)$  est le point de référence de l'équilibre liquide-gaz.

On sait que  $\Delta H_m^{\text{vap}} = 43.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  et que la pression de vapeur saturante de l'eau à 373.15 K est 760 Torr. Donc :

$$\ln p = 20.72 - \frac{5256 \text{ K}}{T}$$

2. À 18 °C la pression de vapeur saturante de l'eau est :

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} = 14.40 \text{ Torr}$$

Cette pression, en utilisant la loi des gaz parfaits, correspond à :

$$n = \frac{14.40 \text{ Torr} \cdot 1 \ell}{R \cdot 291.15 \text{ K}} = 7.93 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Initialement, on a introduit dans le piston  $n_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = \frac{1 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 0.056 \text{ mol}$ . Puisque la quantité initiale est supérieure à la quantité nécessaire pour que l'équilibre liquide-gaz s'établisse, l'équilibre a lieu. D'où :

$$m_{\text{vap}} = 7.93 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 18 \text{ g/mol} = 14.27 \text{ mg}$$

**Note :** Ici, on a supposé que la variation du volume du piston est négligeable après la vaporisation de l'eau ( $n_{\text{total(g)}} = n_{\text{air}} + n_{\text{H}_2\text{O(g)}} \Rightarrow \frac{760 \text{ Torr} \cdot V'}{R \cdot 291.15 \text{ K}} = \frac{760 \text{ Torr} \cdot 1 \ell}{R \cdot 291.15 \text{ K}} + \frac{14.40 \text{ Torr} \cdot V'}{R \cdot 291.15 \text{ K}} \Rightarrow \Delta V = 0.023 \ell$ ) aussi que le volume d'eau liquide ( $\rho_{\text{H}_2\text{O(l)}} = 1 \text{ kg}/\ell \Rightarrow V_{\text{H}_2\text{O(l),in}} = 0.001 \ell$ ). De plus, le fait que la pression totale demeure constante implique seulement que :

$$p_{\text{totale}} = 760 \text{ Torr} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T) + \frac{n_{\text{air}} \cdot R \cdot T}{V_{\text{piston}}}$$

où le nombre de mols d'air ne change pas au fil du temps.

3. Si on augmente la température, la pression de vapeur saturante de l'eau augmente aussi. Alors, quand cette pression nécessitera que toute la quantité initiale d'eau liquide sera en phase gazeuse, la température atteindra la valeur cible.

Par la loi des gaz parfaits et en considérant que la pression totale reste constante :

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}RT}{V_{\text{piston}}} + \frac{n_{\text{air}}RT}{V_{\text{piston}}} = 760 \text{ Torr}$$

où  $n_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 0.056 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{air}} = \frac{760 \text{ Torr} \cdot 1 \ell}{R \cdot 291.15 \text{ K}} = 0.042 \text{ mol}$ . Mais, le volume du piston change. La relation qui est donnée à la note de la question 2 montre plus clairement que puisque la température et la pression de vapeur saturante de l'eau augmentent, afin de garder la même pression totale, le volume du piston doit aussi augmenter.

Alors, l'équation précédente donne :

$$\frac{T}{V_{\text{piston}}} = 124\,352.89 \text{ K m}^{-3}$$

De plus, comme la vapeur de l'eau est un gaz parfait :

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}RT}{V_{\text{piston}}} \Rightarrow \exp\left(20.72 - \frac{5256 \text{ K}}{T}\right) \text{ Torr} = 0.466 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \cdot \frac{T}{V_{\text{piston}}}$$

$$\exp\left(20.72 - \frac{5256 \text{ K}}{T}\right) \text{ Torr} = 0.466 \cdot 124\,352.89 \text{ Pa}$$

$$\exp\left(20.72 - \frac{5256 \text{ K}}{T}\right) \text{ Torr} = 434.286 \text{ Torr}$$

$$20.72 - \frac{5256 \text{ K}}{T} = \ln(434.286) \implies T = 358.86 \text{ K} = 85.71^\circ\text{C}, \quad V_{\text{piston}} = 2.89 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ à } 760 \text{ Torr}$$

**Note :** Durant cette transformation on a toujours l'équilibre liquide-gaz et le volume du liquide reste négligeable.

4. Le mélange est totalement en phase gazeuse à  $95^\circ\text{C}$  et 760 Torr. À  $95^\circ\text{C}$  la pression de vapeur saturante de l'eau est

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(368.15 \text{ K}) = 628.42 \text{ Torr}$$

Cette dernière doit devenir la pression partielle de la vapeur d'eau. Donc :

$$\frac{0.056 \text{ mol} \cdot 368.15 \text{ K} \cdot R}{V'_{\text{piston}}} = 628.42 \text{ Torr}$$

$$V'_{\text{piston}} = 2.046 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Dans cette volume la pression partielle d'air devient :

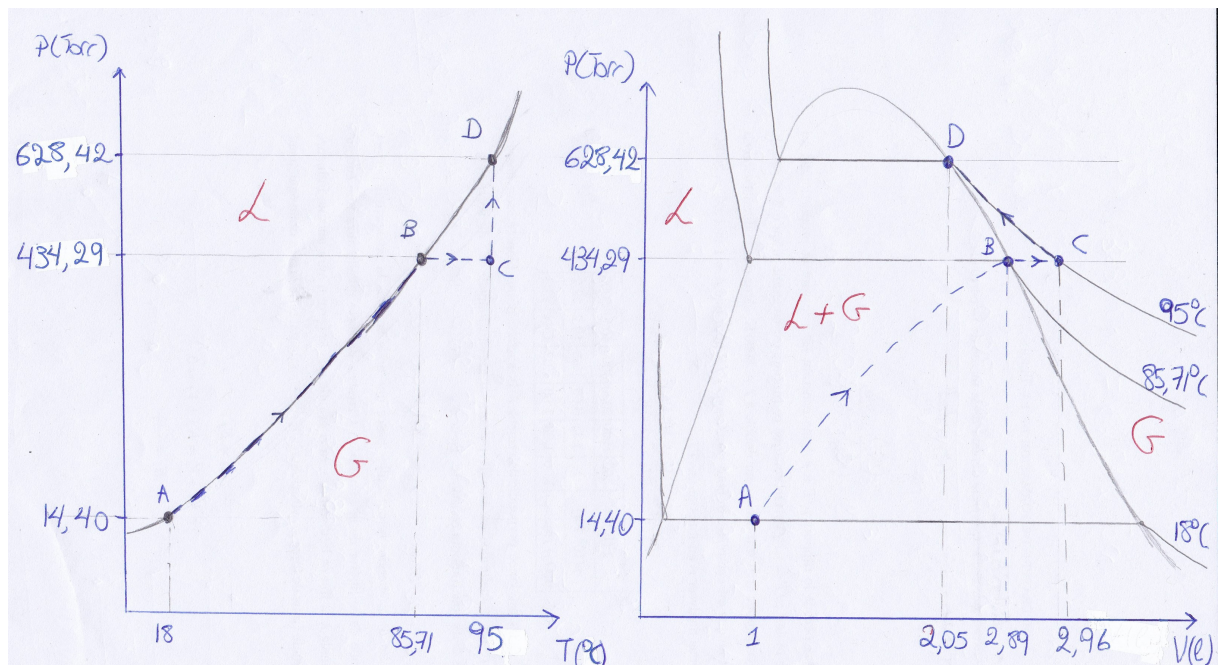
$$p'_{\text{air}} = \frac{0.042 \text{ mol} \cdot R \cdot 368.15 \text{ K}}{2.046 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 471.30 \text{ Torr}$$

Alors la pression totale doit devenir :

$$p_{\text{totale}} = p^{\text{sat}}(368.15 \text{ K}) + p'_{\text{air}} = 1099.72 \text{ Torr}$$

**Note :** Au début de cette transformation la pression totale était 760 Torr et vous pouvez vérifier que le volume était  $2.96 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  et la pression partielle de la vapeur d'eau 434.286 Torr (comme la pression totale est toujours 760 Torr entre B et C et les nombres de mols de chaque constituant restent constants, le rapport  $T/V_{\text{piston}}$  ne change pas qui entraîne que les pressions partielles restent constantes entre B et C).

5. Les diagrammes ( $p$ - $T$ ) et ( $p$ - $V$ ) sont les suivants :



## PROBLÈME II CAMPING GAZ

### Partie A – Butane, corps pur

1. Équation de Clapeyron:  $\ln p^{\text{sat}} = \ln p^{\text{vap}} = \frac{A}{T} + B$ . Résolution d'un système de deux équations à deux inconnues :

$$\ln 760 = \frac{A}{272.65} + B \quad \text{et} \quad \ln 100 = \frac{A}{228.95} + B \implies \ln p^{\text{vap}} = \frac{-2897.1}{T} + 17.259$$

Avec  $p^{\text{sat}}$  en Torr.

2. Détermination de la variation d'enthalpie de vaporisation :

$$\Delta H_m^{\text{evap}} = -A \cdot R = 24.1 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{car} \quad \ln p^{\text{vap}} = -\frac{\Delta H_m^{\text{evap}}}{R \cdot T} + \text{constante}$$

- 3.

$$\Delta S_m^{\text{evap}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H_m^{\text{evap}}}{T} = 87.75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Puisque l'entropie de vaporisation est positive, le désordre du système augmente. Ce résultat est cohérent avec le changement de phase liquide-gaz.

4. Il y a un liquide dans la cartouche. Donc équilibre vapeur-liquide. Utilisation de l'équation de Clapeyron pour déterminer la pression de la vapeur saturante  $p^{\text{vap}}$  de gaz butane en équilibre avec le butane liquide, à  $T = 20^\circ\text{C}$ .

$$p^{\text{sat}} = p^{\text{vap}}(20^\circ\text{C}) = e^{\frac{-2897.1}{293.15} + 17.259} \text{ Torr} = 1597.74 \text{ Torr} \approx 2.1 \text{ atm}$$

Masses et volumes des phases en présence.

Infos disponibles : deux équations à deux inconnues.

Bilan de masse :  $m_{\text{gaz}} + m_{\text{liq}} = m_{\text{tot}} = 190 \text{ g}$ .

Bilan de volume :  $V_{\text{gaz}} + V_{\text{liq}} = V_{\text{tot}} = 510.7 \text{ cm}^3 \implies \frac{m_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{gaz}}} + \frac{m_{\text{liq}}}{\rho_{\text{liq}}} = 510.7 \text{ cm}^3$

avec  $\rho_{\text{gaz}}$  et  $\rho_{\text{liq}}$ , les masses volumiques du butane à l'état gazeux et liquide, respectivement.

$$\rho_{\text{liq}} = 0.579 \text{ g cm}^{-3}.$$

Masse volumique  $\rho_{\text{gaz}}$  déterminée en supposant que le butane est un gaz parfait :

Volume molaire :

$$V_{\text{gaz, m}} = \frac{RT}{p} \quad \text{et} \quad \rho_{\text{gaz}} = \frac{M_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{V_{\text{gaz, m}}} = 5.0611 \text{ g}/\ell$$

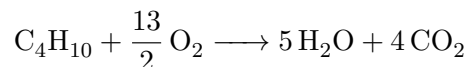
A.N. :

$$m_{\text{gaz}} = 0.952 \text{ g} ; m_{\text{liq}} = 189.07 \text{ g} ; \text{Masse de liquide} = 99.5\%$$

$$V_{\text{gaz}} = 184.2 \text{ cm}^3 ; V_{\text{liq}} = 326.5 \text{ cm}^3 ; \text{Volume de liquide} = 63.9\%$$

## Partie B – Combustion

La réaction stœchiométrique de combustion du butane est :



1.  $n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0.001 \text{ mol}$ . Nombre de mols minimal d'oxygéné :  $n_{\text{O}_2} = 6.5 \cdot 0.001 \text{ mol}$ , d'après la stœchiométrie de la réaction de combustion.

Soit nécessité de  $n_{\text{air}} = 5 \cdot 6.5 \cdot 0.001 \text{ mol}$  (car 20% d'oxygéné dans l'air).

$$\text{Air, g.p.} : p_{\text{air}} = n_{\text{air}} \frac{RT}{V} = 594 \text{ Torr}$$

2.  $p_{\text{air}} = 730.4 \text{ Torr}$ .

Le nombre de mols de air initial :

$$n_{\text{air}(0)} = \frac{p_{\text{air}} V}{RT} = 0.04 \text{ mol} \implies n_{\text{O}_2} = \frac{0.04 \text{ mol}}{5} = 0.008 \text{ mol}$$

Consommation de 0.0065 mol d'oxygéné, soit un excès de 0.0015 mol d'oxygéné après combustion des 0.001 mol de butane.

De l'eau liquide dans le ballon ?

Faire l'hypothèse qu'il y a un équilibre vapeur-liquide pour l'eau. Utilisation de l'équation de Clapeyron, avec  $T = 293.15 \text{ K}$ . On a  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} = 17.67 \text{ Torr}$ , correspondant à

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} V}{RT} = 0.958 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Cette valeur est inférieure au nombre de mols d'eau produit par la combustion de 0.001 mol de butane : 0.005 mol. Donc, l'hypothèse est bonne: équilibre vapeur-liquide pour l'eau, présence d'eau à l'état vapeur :

$$n_{\text{H}_2\text{O(l)}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0.958 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4.042 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \quad \text{soit } 72.76 \text{ mg d'eau à l'état liquide.}$$

3. Pressions partielles : un tableau bilan des éléments, avant et après combustion.

Composé	Avant combustion		Après combustion		
	n ( $10^{-3}$ ) mol		n <sub>Tot</sub> ( $10^{-3}$ ) mol	n <sub>g</sub> ( $10^{-3}$ ) mol	p (Torr) *
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1		0	0	0
O <sub>2</sub>	8		1,5	1,5	27,4
N <sub>2</sub>	32		32	32	584,3
H <sub>2</sub> O	0		5	0,958	17,7
CO <sub>2</sub>	0		4	4	73,0

\* déterminées avec  $pV = nRT$

## PROBLÈME III SUBLIMATION DU NAPHTALÈNE

1. En utilisant la relation de Clapeyron,

$$p^{\text{vap}} = p^* \exp \left[ -\frac{\Delta H_{\text{m}}^{\text{sub}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]$$

avec  $p^{\text{vap}}$  la pression de vapeur saturante correspondante à  $T$ ,  $p^*$  est la pression normale et  $T^*$  la température normale. La sublimation du naphthalène a lieu à :

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

$$p_{\text{C}_{10}\text{H}_8}^{\text{vap}}(298 \text{ K}) = \exp \left( 24.61 - \frac{7944 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) = 0.129 \text{ Torr}$$

Par la même relation :

$$\frac{\Delta H_{\text{sub, m}}}{R} = 7944 \text{ K} \implies \Delta H_{\text{sub, m}} = 66.05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

et puisque la transition de phase se passe à température et pression constantes :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{\text{sub, m}} = \frac{\Delta H_{\text{sub, m}}}{T} \implies \Delta S_{\text{sub, m}}(298 \text{ K}) = \frac{66.05 \text{ kJ mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = 221.64 \text{ J mol}^{-1}$$

2. La masse initiale du naphthalène est :

$$m_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = \rho_{\text{C}_{10}\text{H}_8} \cdot V_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = \rho_{\text{C}_{10}\text{H}_8} \cdot \frac{4}{3} \pi \left( \frac{D}{2} \right)^3 \implies m_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 0.54 \text{ g}$$

À 298 K, la pression de vapeur saturante du naphthalène est 0.129 Torr qui correspond dans l'armoire à :

$$p_{\text{C}_{10}\text{H}_8}^{\text{vap}}(298 \text{ K}) \cdot V_{\text{armoire}} = n \cdot R \cdot 298 \text{ K} \implies n = 0.01 \text{ mol}$$

En utilisant la masse molaire du naphthalène ( $128 \text{ g mol}^{-1}$ ) on a que  $m_{\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g})} = 1.28 \text{ g}$ . Puisque la masse du naphthalène dans l'armoire ( $m_{\text{C}_{10}\text{H}_8}$ ) est inférieure à la masse du naphthalène si on avait l'équilibre solide-gaz ( $m_{\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g})}$ ), la quantité totale se trouverait à l'état gazeux.

3. Le nombre de mols à l'état gazeux après la sublimation totale de la boule sphérique :

$$n_{\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g})} = \frac{m_{\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g})}}{M_{\text{C}_{10}\text{H}_8}} = \frac{0.54 \text{ g}}{128 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0042 \text{ mol}$$

Et par la loi des gaz parfaits on trouve la pression partielle du naphthalène dans l'armoire :

$$p_{\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g})} = 0.0520 \text{ Torr}$$

#### 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

1. Relation de Clapeyron :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{m}}^{\text{fus}}}{T \Delta V_{\text{m}}} \quad \Rightarrow \quad \int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta H_{\text{m}}^{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{m}}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow p_2 - p_1 = \Delta p = \frac{\Delta H_{\text{m}}^{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{m}}} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{m}}^{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{m}}} \ln \left( 1 + \frac{\Delta T}{T_1} \right)$$

Sous l'hypothèse  $T_1$  et  $T_2$  sont très proches,  $\Delta T \approx 0$  (car courbe de fusion très pentue) on propose un développement limité du  $\ln$  d'ordre 1 :

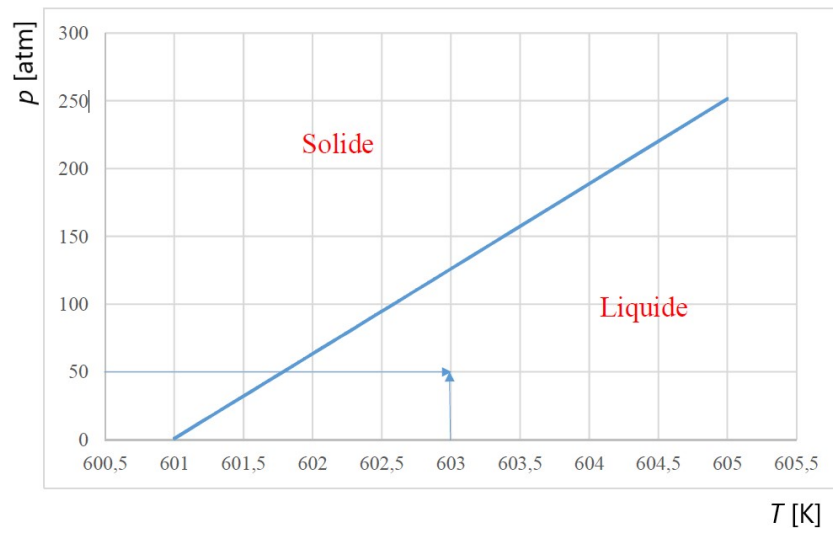
$$\Delta p = \frac{\Delta H_{\text{m}}^{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{m}}} \frac{\Delta T}{T_1}$$

2. Application numérique : on considère l'état 1 sous pression normale ( $p_1 = 1 \text{ atm}$ ) et à température normale de fusion ( $T_1 = 328^\circ\text{C}$ ), et  $V_{\text{m}} = M/\rho$ .

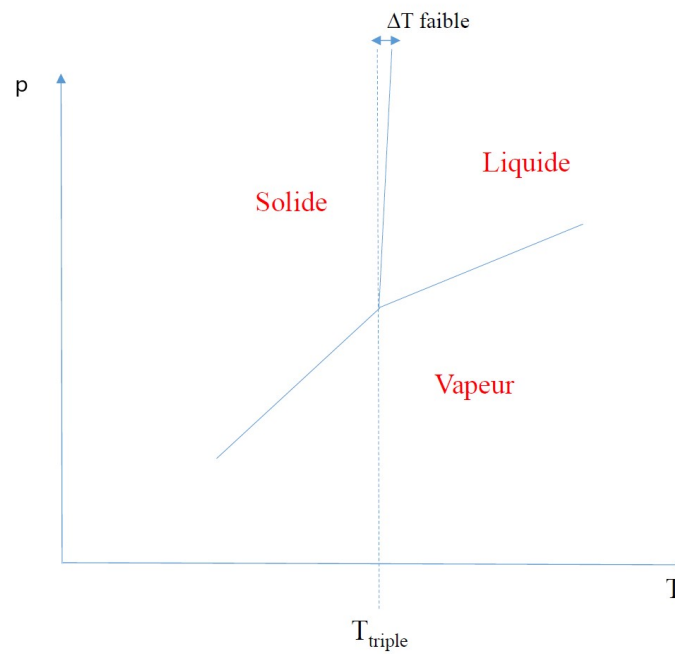
$$\Delta T = \Delta p \frac{T_1 \Delta V_{\text{m}}}{\Delta H_{\text{m}}^{\text{fus}}} = (100 \cdot 101325) \text{ Pa} \cdot \frac{(19.46 \cdot 10^{-6} - 18.26 \cdot 10^{-6}) \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot (273 + 328) \text{ K}}{4769 \text{ J mol}^{-1}} = 1.53 \text{ K}$$

A partir des deux points connus ( $T_1 = 601 \text{ K}$  ;  $p_1 = 1 \text{ atm}$ ) et ( $T_2 = 602.53 \text{ K}$  ;  $p_2 = 101 \text{ atm}$ ), on peut tracer une partie du diagramme ( $p \times T$ ) du plomb. On place ensuite les phases et on repère le point de coordonnées (603 K, 50 atm) : le plomb est liquide dans ces conditions.





3. Soit l'allure simplifiée suivante du diagramme ( $p \times T$ ) :



On a démontré à la question précédente que la frontière Solide-Liquide présentait une pente importante ( $\Delta T$  faible). On peut donc, en première approximation, considérer que  $T_{\text{triple}}$  est de l'ordre de 601 K.

4. L'entropie molaire de fusion est :

$$\Delta S_m^{\text{fus}} = \frac{\Delta H_m^{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} = 7.94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

### Sublimation du plomb

On repart de la relation de Clapeyron :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m^{\text{sub}}}{T(V_m^{\text{vap}} - V_m^{\text{sol}})}$$

Dans ce cas particulier, on remarque que  $V_m^{\text{vap}} \gg V_m^{\text{sol}}$  et sous l'hypothèse des gaz parfaits :

$$V_m^{\text{vap}} = \frac{RT}{p}$$

On simplifie donc la relation de Clapeyron sous la forme :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta H_m^{\text{sub}}}{RT^2}$$

On sépare les variables :

$$\frac{dp}{p} = \frac{dT\Delta H_m^{\text{sub}}}{RT^2} \quad (\text{relation A})$$

On repart ensuite de la relation donnée dans l'énoncé et on la différencie :

$$\ln p = -\frac{22\,956}{T} + 3.573 \cdot \ln T - 5.407 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.937$$

$$p = \exp\left(-\frac{22\,956}{T} + 3.573 \cdot \ln T - 5.407 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.937\right)$$

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{22\,956}{T^2} + \frac{3.573}{T} - 5.407 \cdot 10^{-3}\right) \exp\left(-\frac{22\,956}{T} + 3.573 \cdot \ln T - 5.407 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.937\right)$$

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{22\,956}{T^2} + \frac{3.573}{T} - 5.407 \cdot 10^{-3}\right) p$$

$$\frac{dp}{p} = \left(\frac{22\,956}{T^2} + \frac{3.573}{T} - 5.407 \cdot 10^{-3}\right) \cdot dT \quad (\text{relation B})$$

En identifiant les relations A et B, il vient :

$$\Delta H_m^{\text{sub}} = R(22\,956 + 3.573 \cdot T - 5.407 \cdot 10^{-3} \cdot T^2)$$

1. Applications numériques :

$$T = 298 \text{ K} : \quad \Delta H_{\text{m}}^{\text{sub}} = 196 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T = 601 \text{ K} : \quad \Delta H_{\text{m}}^{\text{sub}} = 192 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Conclusion : l'enthalpie molaire de sublimation dépend très peu de la température.

2. On se place à  $T = 601 \text{ K}$  et on utilise la relation donnée dans l'énoncé :  $p^{\text{sub}} = 3.33 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$  ( $= 4.44 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$ ).

### Vaporisation du plomb

1. On avait établi la relation A précédemment :

$$\frac{dp}{p} = \frac{dT \Delta H_{\text{m}}^{\text{vap}}}{RT^2} \quad (\text{relation A adaptée au cas de la vaporisation})$$

Pour l'intégrer sous la forme proposée dans l'énoncé, il faut faire l'hypothèse que  $\Delta H_{\text{m}}^{\text{vap}}$  est constante sur la gamme de température étudiée.

2. Sous cette hypothèse, la relation A s'intègre sous la forme :

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{m}}^{\text{vap}}}{R} \frac{1}{T} + \text{cste}$$

On identifie les deux relations :  $\Delta H_{\text{m}}^{\text{vap}} = R \cdot 22\,400 = 186 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Température normale d'ébullition : on se place à  $p = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} \implies T_{\text{Eb}} = 2017 \text{ K}$ .

3. Au point triple, il y a coexistence du Pb en phases solide, liquide et vapeur. L'enthalpie étant une fonction d'état :  $\Delta H_{\text{m}}^{\text{fus}} = \Delta H_{\text{m}}^{\text{sub}} - \Delta H_{\text{m}}^{\text{vap}}$

Application numérique  $\Delta H_{\text{m}}^{\text{vap}} = 192\,000 \text{ J mol}^{-1} - 4769 \text{ J mol}^{-1} = 187.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

4. On se place à  $T = 601 \text{ K}$  et on utilise la relation entre  $p^{\text{vap}}$  et  $T$  donnée dans l'énoncé :

$$p^{\text{vap}} = 3.29 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$$

Ceci est très proche de  $p^{\text{sub}} = 3.33 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$  calculée précédemment au point triple  $\implies$  cohérent.

## Sécurité

CNTP: Conditions Normales de Température et Pression –  $T = 273\text{ K}$  et  $p = 1\text{ bar}$

On se place sous l'hypothèse des gaz parfaits :

$$p_{\text{Pb}} = \frac{n_{\text{Pb}} \cdot RT}{V} = \frac{\frac{0.5 \cdot 10^{-3}\text{ g}}{207.2\text{ g mol}^{-1}} \cdot 8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \cdot 273\text{ K}}{1\text{ m}^3} = 5.48 \cdot 10^{-3}\text{ Pa} = 4.11 \cdot 10^{-5}\text{ Torr}$$

## PROBLÈME V EAU SALÉE V.S. EAU PURE

1. La pression osmotique peut se calculer comme

$$\Pi = -\frac{RT \cdot \ln(x_{\text{solv}})}{V_{\text{m, solv}}}.$$

La pression osmotique de l'eau douce est par définition zéro car si on sépare deux corps d'eau douce par une membrane poreuse, il n'y aura pas d'osmose à travers la membrane car de l'eau pur se trouve sur chaque coté.

Pour l'eau de mer, il faudra calculer  $V_{\text{m}}$  et  $x_{\text{solv}}$ . A partir de la densité on sait que dans 1035 kg d'eau de mer, il y a 35 kg de NaCl et 1000 kg de H<sub>2</sub>O. Donc dans 1035 kg d'eau de mer on a

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{35\text{ kg}}{0.0585\text{ kg/mol}} = 598\text{ mol, et}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000\text{ kg}}{0.018\text{ kg/mol}} = 55556\text{ mol.}$$

L'eau pure est le solvant, donc

$$x_{\text{solv}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{55556\text{ mol}}{598\text{ mol} + 598\text{ mol} + 55556\text{ mol}} = 0.979.$$

En calculant la fraction molaire, il est important de prendre en compte le nombre de moles totale dans la solution. Comme le NaCl se dissocie en Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, il faut prendre le nombre de mols de chacun de ces espèces séparément.

Le volume molaire du solvant (eau pure) est donc:

$$V_{\text{m, solv}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.8 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mol.}$$

La pression osmotique de l'eau de mer, en prenant température ambiante ( $T = 298\text{ K}$ ) est donc:

$$\Pi_{\text{mer}} = -\frac{8.31 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot 298\text{ K} \cdot \ln(0.979)}{1.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3} = 2.92 \cdot 10^6 \text{ Pa}.$$

La pression osmotique peut aussi être calculé en utilisant l'équation simplifié:

$$\Pi = iMRT.$$

Le facteur de van't Hoff ( $i$ ) est égale à 2 pour le NaCl et donc

$$\Pi_{\text{mer}} = 2 \left( 598 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right) \left( 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (298\text{ K}) = 2.96 \cdot 10^6 \text{ Pa},$$

ce qui correspond à  $< 2\%$  d'écart de la valeur calculé utilisant la formule non-simplifié.

2. L'abaissement de la température de fusion peut être calculé selon

$$\ln(x_{\text{solv}}) = \frac{\Delta H_{\text{fus}}(T_0)}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \text{ et donc}$$

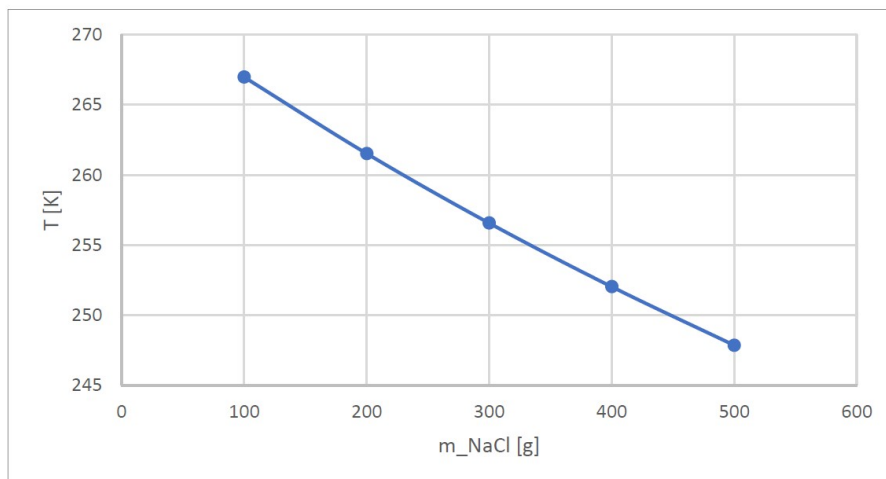
$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R \cdot \ln(x_{\text{solv}})}{\Delta H_{\text{fus}}(T_0)}.$$

L'enthalpie de fusion  $\Delta H_{\text{fus}}(T_0)$ , doit être converti en J/mol:

$$\Delta H_{\text{fus}}(T_0) = 333.55 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot 1000 \frac{\text{J}}{\text{kJ}} \cdot \frac{0.018 \text{ kg}}{\text{mol}} = 6003.9 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Les températures de fusion pour la glace dopé avec 100g, 200g et 300g de sel sont données dans le tableau et le graphique ci dessous.

$m_{\text{NaCl}}$ [g]	$2n_{\text{NaCl}}$ [mol]	$x_{\text{solv}}$	$T$ [K]
100	3.42	0.94	267
200	6.84	0.89	262
300	10.26	0.84	257
400	13.68	0.80	252
500	17.09	0.76	248



3. On peut effectuer le même calcul avec le glucose ( $M = 180 \text{ g/mol}$ ). On voit qu'il faut ajouter six fois plus de glucose pour obtenir la même abaissement de la température de fusion que le NaCl. Ceci peut est du à deux facteurs:

- La masse molaire du glucose est plus élevée que celle du NaCl d'un facteur d'environ 3. Donc pour la même masse de glucose ajouté, la fraction molaire du glucose sera plus petite entraînant une baisse de température moins importante.
- Le NaCl se dissocie en 2 ions tandis que le glucose reste intact. Donc en calculant la fraction molaire, on remarque que pour le même nombre de moles ajouté, la fraction molaire du glucose serait quand même inférieure à celle du NaCl.

