Devoir 4

À REMETTRE MARDI LE 4 DECEMBRE

Q.1 – Dans une enceinte fermée, peut-on obtenir de l'air saturé à partir d'air non-saturé sans ajouter de l'humidité? Expliquez. *Rép : Oui, il suffit de refroidir le système à pression constante jusqu'à sa température du point de rosée.*

Q.2 – Comment l'humidité spécifique et l'humidité relative changent-elles au sein d'une pièce hermétique qu'on chauffe à pression constante? Expliquez.
Rép : Puisque le système est fermé, si la température augmente, l'humidité spécifique reste la même, puisqu'il n'y a pas changement de masse totale de l'air, ni de la masse de vapeur d'eau. $q = m_v/m$ est indépendante de la température. L'humidité relative va plutôt diminuer puisque la pression partielle de la vapeur d'eau ne changera pas (la pression et le volume sont constants) mais la pression de vapeur d'équilibre (saturante) augmente avec la température : $HR/100 = e/e_s(T)$ diminue avec l'augmentation de la température.

Q.3 – Vous portez des lunettes. Dans quelle situation vos verres s'embueront l'hiver : lorsque vous entrez dans une maison ou lorsque vous en sortez? Expliquez.
Rép : les verres s'embuent à l'entrée de la maison. La température des verres est celle de l'extérieur; si $T(ext) < T_D$ (air de la maison), de la vapeur d'eau se condense sur les verres.

Q.4 –
1) Donner deux méthodes différentes pour calculer la variation de l'enthalpie libre standard, $\Delta_r G^0$, pour une réaction à 25°C.
Rép :
1) *On peut utiliser : $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T_0 \Delta_r S^0$. On détermine $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ en utilisant les tables thermodynamiques, $T_0 = 298$ K*
2) *$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0$(produits) - $\Delta_f G^0$(réactifs). On utilise les enthalpies libres de formation des constituants.*
2) Quelles suppositions faut-il faire pour estimer $\Delta_r G^0$ à des températures différentes de la température conventionnelle (T = 25°C) à partir des valeurs qu'on trouve dans les tables thermodynamiques?
Rép : Pour des températures différentes de de T = 25°C, on évalue $\Delta_r G^0$ à l'aide de l'équation $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$. Il faut supposer que les valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ déterminées à partir des tables sont indépendantes de la température, c'est-à-dire, la variation de la capacité calorifique due à la réaction, $\Delta_r C^0_p$, est négligeable. On utilise les mêmes valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ telles que déterminées pour $T_0 = 25$°C et on substitue la température en kelvin dans l'équation pour évaluer $\Delta_r G^0_T$ (à la nouvelle température).

Exercice 1
Les silicates sont les constituants principaux du manteau et de l'écorce terrestre. Le point triple «Solide + Liquide + Vapeur» de la cristobalite (SiO_2) est T_{triple} = 1999 K et $p_{s,triple}$ = 2,6 Pa. Calculez le point d'ébullition normal de la silice à partir de ces valeurs en sachant que

l'enthalpie de vaporisation de la silice est indépendante de la température et égale à 485 kJ mol^{-1}.

Solution :

Le point triple est sur la courbe définie par l'équation de Clapeyron appliquée à l'équilibre vapeur-liquide :

$$\ln\frac{p_{s2}}{p_{s,triple}} = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T_{triple}} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\frac{1}{T_2} = -\frac{R}{\Delta_{vap}H} \times \ln\frac{p_{s2}}{p_{s,triple}} + \frac{1}{T_{triple}}$$

$$\frac{1}{T_2} = -\frac{8,314}{485000}\ln\frac{10^5}{2,6} + \frac{1}{1999}$$

$$T_2 = 3132\ K$$

Exercice 2

Une casserole dont le diamètre est de 30 cm et munie d'un couvercle parfaitement ajusté (aucune infiltration ou exfiltration) est employée pour la cuisson. On la laisse ensuite refroidir à la température de la pièce, soit 20°C. La masse totale de la casserole et de son contenu est de 8 kg. Qu'arrive-t-il si on essaie de soulever le couvercle? Va-t-il se détacher de la casserole ou va-t-on soulever la casserole et son contenu? La pression atmosphérique est égale à 1 atmosphère et le poids du couvercle est négligeable.

Solution

La casserole sera soulevée si la force exercée par la pression atmosphérique est supérieure à la force exercée par la pression à l'intérieur de la casserole plus le poids de la casserole et son contenu. La force nette due aux forces de pression est

$F = A(p_{extérieure} - p_{intérieure}) > W = (m_{casserole} + m_{contenu})g$, ou A est la surface du couvercle et g l'accélération de la gravité.

Pendant la cuisson, la pression de la vapeur d'eau à l'intérieur de la casserole est au moins égale à la pression exercée au-dessus de la surface du liquide. On suppose que cette pression est la pression atmosphérique. La pression partielle de la vapeur d'eau à l'intérieur de la casserole est $e_{initial}$ = 1 atm = 101325 Pa.

En refroidissant, une partie de cette vapeur d'eau se condense, jusqu'à que la pression de la vapeur d'eau soit en équilibre avec le liquide à 20°C. La pression de vapeur saturante de l'eau à 20°C est e_{final} = 2339 Pa (tables).

Le déficit de pression à l'intérieur de la casserole par rapport à l'extérieur est Δe, ce qui correspond à une force nette exercée sur le couvercle

$-F = A(\Delta e) = (\pi D^2/4)\ (e_{final} - e_{initial}) = -6997\ m^2Pa = -6997\ N$; (1 Pa = 1 N/m^2)

Puisque le poids du couvercle est négligeable, la force nette exercée sur le couvercle après refroidissement est F = 6997 N.

Le poids de la casserole et de son contenu est W = mg = 78,5 N. La force nette exercée sur le couvercle est bien supérieure au poids de la casserole et de son contenu.

La casserole sera soulevée avec son contenu.

Exercice 3

La constante de l'équilibre suivant $CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$ a pour valeur 1,43 à 1000 K. La pression totale est égale à p. On est en présence, à un instant donné, d'un mélange formé de 1,00 mol de CO, 1,00 mol d'eau, 1,00 mol de CO_2 et 2,00 mol de dihydrogène.

a) Déterminez les fractions molaires de chacun des constituants.

$\chi_i = \frac{n_i}{n}$, n = 5 : $\chi_{CO} = \chi_{CO_2} = \chi_{H_2O} = \frac{1}{5} = 0,2$; $\chi_{H_2} = 0,4$

b) Prouvez que le quotient réactionnel de cette réaction ne dépend pas de la pression totale du système.

$Q = \frac{p_{CO_2} \times p_{H_2}}{p_{CO} \times p_{H_2O}} = \frac{\chi_{CO_2} \times p \times \chi_{H_2} \times p}{\chi_{CO} \times p \times \chi_{H_2O} \times p} = \frac{\chi_{CO_2} \times \chi_{H_2}}{\chi_{CO} \times \chi_{H_2O}}$, qui est indépendant de p. On pouvait le prévoir puisque, à p et T constants, la réaction ne provoque pas la variation du nombre de moles du gaz.

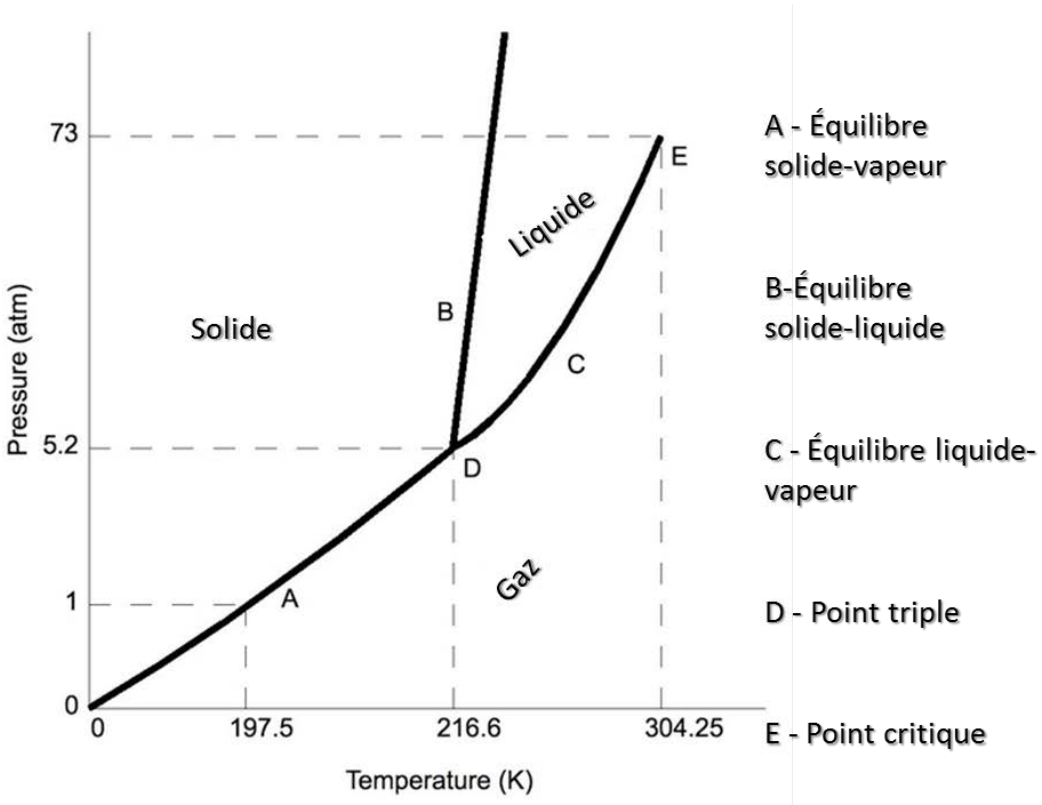
c) Prouvez que le mélange n'est pas en état d'équilibre à 1000 K.

$Q = \frac{\chi_{CO_2} \times \chi_{H_2}}{\chi_{CO} \times \chi_{H_2O}} = \frac{0,2 \times 0,4}{0,2 \times 0,2} = 0,2 \neq K_p$

d) En quel sens la réaction se produit, direct ou inverse ?
Puisque Q est plus élevé que K, la réaction doit se produire dans le sens inverse, jusqu'à ce que Q = K.

Exercice 4

Considérer le diagramme de phases du CO_2.



Identifiez clairement dans ce diagramme

(a) le point triple. Rep : D

(b) le point critique. Rep : E

(c) la ligne correspondant aux conditions dans lesquelles les phases liquide et gazeuse sont en équilibre. Rep : DE

(d) la ligne qui correspond aux conditions d'équilibre entre les phases liquide et solide. Rep : DB

(e) le domaine de chacune des phases

1. solide,

2. liquide,

3. gazeuse. REP : voir figure

(f) La densité du CO_2 liquide est-elle inférieure ou supérieure à la densité du CO_2 solide? Expliquez pourquoi.

Rep : Inférieure, parce que la pente de la courbe de fusion $\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\left(v_m^{liquide} - v_m^{solide}\right)}$ est positive, ce qui implique forcément $\left(v_m^{liquide} - v_m^{solide}\right) > 0$. Le volume molaire de la phase liquide est donc supérieur au volume molaire de la phase solide. La densité du liquide est, par conséquent, inférieure.

(g) En quelle phase stable trouve-t-on le CO_2 à 6 atm et 0°C? Rep : **gazeuse**

(h) Peut-on condenser le CO_2 gazeux par un processus isotherme à la température de 45°C? Pourquoi? Rep : Non. T = 45°C = 318,15 K > T_c = 304,25. Il est impossible de liquéfier un gaz par un processus isotherme si la température est supérieure à la température critique.

(i) On a mesuré la pression d'équilibre CO_2(vapeur) $\rightleftarrows$ CO_2(liquide) à deux températures différentes :

Température (°C)	-50,00	-40,00
Pression (bar)	6,83	10,06

Calculer l'enthalpie de vaporisation en supposant celle-ci indépendante de la température et que la vapeur du CO_2 se comporte comme un gaz parfait.

Solution :

Suppositions : l'enthalpie de vaporisation est indépendante de la température et la vapeur se comporte comme un gaz parfait.
La variation de la pression d'équilibre avec la température est donnée par l'équation de Clapeyron : $\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\left(v_m^{vapeur} - v_m^{liquide}\right)}$.

Comme les températures considérées sont loin de la température du point critique (T_c = 304,25 K), $v_m^{vapeur} \gg v_m^{liquide}$, $v_m^{vapeur} = \frac{RT}{p_s}$:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}p_s \Rightarrow \frac{1}{p_s}\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$$

$$\ln\frac{p_{s2}}{p_{s1}} = \Delta_{vap}H\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow \Delta_{vap}H = R\ln\frac{p_{s2}}{p_{s1}}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1}$$

$$\Delta_{vap}H = 8,314 \times \ln\left(\frac{10,06}{6,83}\right) \times \left(\frac{1}{223,15} - \frac{1}{233,15}\right)^{-1} = 16750\ J\ mol^{-1}$$

$$\Delta_{vap}H = 16,7\ kJ\ mol^{-1}$$