

CORRIGÉ "APPLICATION 3" : ETUDE DE LA VAPEUR SATURANTE DU MERCURE

Loi de Dupré du $\text{Hg}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Hg}_{(g)}$: $\log P_s = A - \frac{2010}{T} + 3,88 \log T$
 avec P_s en bar
 T en K

1°) a) A partir de ce tableau de 4 couples $P_s(T)$, l'obtention de A peut se faire :

→ par calcul de chaque A par couple puis faire la moyenne

→ graphiquement en représentant $\log P_s = f(T) + A$

avec $f(T) = -\frac{2010}{T} + 3,88 \log T$ (simulant en $T = 220,57 \text{ K}$ $\approx 221 \text{ K}$)

A est donc l'ordonnée à l'origine ($f(T) = 0 \Rightarrow T = 221 \text{ K}$) et le tracé d'une droite de régression donnera ce A .

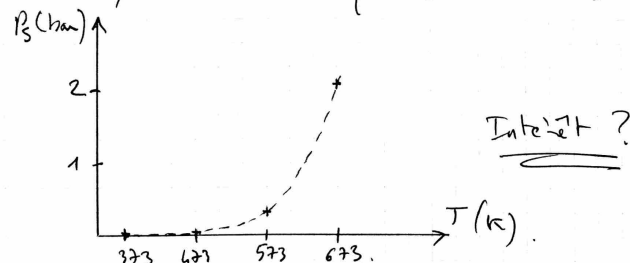
Mais ici (avec seulement 4 valeurs), on peut bien calculer les 4 :

on trouve :

T (K)	373	473	573	673
A	-7,686	-7,682	-7,675	-7,664

On pourra donc prendre comme moyenne sur cet intervalle de température : $\bar{A} = -7,68$ (à 3 chiffres "significatifs" (?)).

→ Pas ailleurs, on ne demande que "l'allure" de $P_s(T)$:



b) Calcul du $\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\text{Hg}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Hg}_{(g)}}$ grâce à la loi de Dupré :

on rappelle que : $\log_{10} x = \frac{\ln x}{\ln 10} \approx \frac{\ln x}{2,3026}$

donc en différenciant la loi de Dupré :

$$\frac{1}{2,3026} \frac{dP_s}{P_s} = \frac{2010}{T^2} dT + 3,88 \frac{dT}{T} \times \frac{1}{2,3026}$$

ou bien : $\left(\frac{dP_s}{dT}\right) = 2010 \times 2,3026 \times \frac{P_s}{T^2} + 3,88 \frac{P_s}{T}$

On nous demande d'écrire cette pente locale explicitement en fonction de T (ce qui est stupide pour la calculer aux 4 points précédents).

donc : $\left(\frac{dP_s}{dT}\right) = \left(\frac{4628}{T^2} + \frac{3,88}{T}\right) \times 10^{(-7,68 - \frac{2010}{T} + 3,88 \log T)}$

c) On rappelle donc la "formule" de Clapeyron :

$$L_{\text{vap}}(T) = T (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}) \times \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\text{Hg}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Hg}_{(g)}}$$

qui donne évidemment :

$$\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\text{Hg}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Hg}_{(g)}} = \frac{L_{\text{vap}}(T)}{T (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}})}$$

d) Calcul de la pente à 573 K :

→ par Clapeyron : $\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{573} = \frac{297.000}{573 (0,7 - 77 \cdot 10^{-5})} \approx 740,5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$
 complètement négligeable ! (USI!)

→ par Dupré :

$$\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{573} = 2010 \times 2,3026 \times \frac{0,33 \cdot 10^5}{(573)^2} + 3,88 \times \frac{0,33 \cdot 10^5}{573}$$

$$\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{573} \approx 689 \text{ Pa/K. (environ 7% d'écart)}$$

Dupré est 1 expression empirique alors que Clapeyron est 1 loi fondamentale dont la seule interrogation est la précision à laquelle on a obtenu les valeurs $L_{\text{vap}}(573)$, $v_{\text{liq}}(573)$.

2°) a) état initial

8 kg de Hg correspondant à 1 quantité de matière de : $n_0 = \frac{m_0}{M}$

$$n_0 = 40 \text{ mol de Hg}$$

Dans le modèle du GP et si tout était sous forme vapeur dans le volume V_0 , on pourrait donc calculer la pression régnant dans l'enceinte à T_1 :

$$P_0 = \frac{n_0 A T_1}{V_0} \approx 130557 \text{ Pa} \approx 1,306 \text{ bar}$$

On à cette température de T_1 , la pression de vapeur saturante de l'éq liq-vap du Hg est de : $P_{\text{sat}}(T=573) = 0,33 \text{ bar}$.
Donc tout ne peut pas être sous forme vapeur ($1,9 > 0,33 \text{ bar}$) et 1 bonne partie du mercure est à l'état liquide en équilibre avec la vapeur. La masse $m_{V,1}$ de vapeur de Hg à T_1 est donc calculable dans le modèle GP de la phase vapeur :

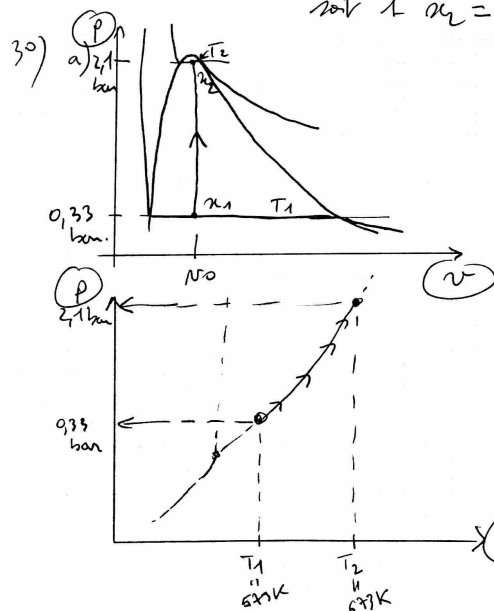
$$m_{V,1} = n_{V,1} \times M = \frac{P_{\text{sat}}(573) \times V_0}{R \times T_1} \times M.$$

A.N : $m_{V,1} = \frac{0,33 \cdot 10^5 \times 1}{8,314 \times 573} \times 0,2 = 1,385 \text{ kg}$

soit 1 fraction de vapeur de : $x_{1,1} = \frac{1,385}{8} = 17,3\%$

b) Lors du chauffage, de la vapeur va se former aux dépens de la phase liquide. Supposons tout de même qu'il reste du liquide de telle façon que l'équilibre liq-vap soit encore effectif.

$\Rightarrow m_{V,2} = \frac{P_{\text{sat}}(673) \times V_0 \times M}{R \times 673} = 7,506 \text{ kg}$ ($< 8 \text{ kg}$ ce qui est compatible avec notre hypothèse)
soit 1 $x_{2,2} = 93,8\%$



transformation à volume constant
 $V_0 = C_V$
 $\Rightarrow v_0 = \frac{V_0}{m_0} = C_V = \frac{1}{8} \text{ m}^3/\text{kg}$
(en système fermé $\Rightarrow$ masse m.o. constante)

le diagramme ne permet pas de repérer x_1 et x_2 .

b) Signalons tout d'abord que les données (C_p, L_v) sont adaptées à l'expression de variations d'enthalpie du système fermé alors que la question porte sur la quantité de chaleur Q reçue par le Hg de la part de la résistance intérieure (présentée comme 1 thermostat à $T_3 = 800 \text{ K}$).

On d'après le 1^{er} M en système fermé : $\Delta U = Q + W$

Ici pas de variation de volume global et pas d'autre forme de travail échangé envisageable donc : $W = 0$

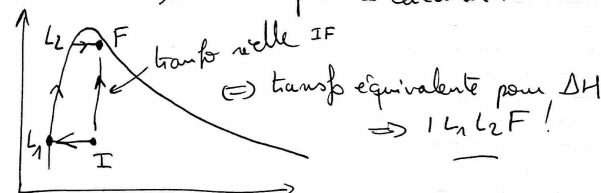
Ainsi par définition de l'enthalpie : $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

soit $\Delta H = Q + \Delta(PV)$

ou bien : $Q = \Delta H - \Delta(PV)$

$Q = \Delta H - V_0 \Delta P = \Delta H - V_0 (P_2(T_2) - P_2(T_1))$

Pour le calcul du ΔH , envisageons 1 autre chemin que la transformation réelle isochore pour le calculer :



soit $L_v(573) \equiv \Delta h_{\text{vap}573}$ et $L_v(673) \equiv \Delta h_{\text{vap}673}$

donc $\Delta H_{I,L_1} = H_{L_1} - H_I = x_1 m_0 (-h_{\text{vap}}(T_1))$
masse liquéfiée.

$\Delta H_{L_1,F} = H_F - H_{L_1} = x_2 m_0 L_{\text{vap}}(T_2)$

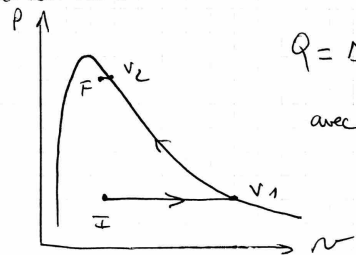
et enfin $\Delta H_{L_1,L_2} = H_{L_2} - H_{L_1} = m_0 C_{p,\text{liq}}(T_2 - T_1)$

Soit : $Q = -x_1 m_0 (L_{\text{vap}}(T_1)) + m_0 C_{p,\text{liq}}(T_2 - T_1) + x_2 m_0 L_{\text{vap}}(T_2) - V_0 (P_2(T_2) - P_2(T_1))$

A.N : $Q = -411,3 + 108 + 2204,7 - 177$

$Q = 1,725 \text{ MJ}$

Complément : Comme on nous a également donné la valeur de la capacité molaire (à pression P_0 ?) de la phase vapeur, on peut également envisager ce calcul sur le chemin passant par la courbe de rosée au lieu de la courbe d'ébullition :



$$Q = \Delta H_{IF} - V_0 (P_S(T_2) - P_S(T_1))$$

$$\text{avec } \Delta H_{IF} = \Delta H_{IV1} + \Delta H_{V1V2} + \Delta H_{V2F}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{IF} = & (1-x_1) m_0 L_{\text{vap}}(T_1) \\ & + c_{\text{vap}} \times m_0 \times (T_2 - T_1) \\ & + (1-x_2) m_0 (-L_{\text{vap}}(T_2)) \end{aligned}$$

L'application numérique donne par ce deuxième chemin :

$$Q = 0,827 \times 8 \times 297 + 0,104 \times 8 \times 100 + 0,062 \times 8 \times (-2937) - 177$$

$$Q = 1965 + 83,2 - 145,7 - 177$$

$$Q = \underline{\underline{-1,728 \text{ MJ}}}$$
 également !

4°) Calculons déjà le ΔS_{IF} de cette transformation en choisissant le chemin réversible IL_1L_2F . Sur la partie L_1L_2 : $\delta Q = m_0 c_p dT = dU$ (car on peut négliger le travail des forces de pression et la variation du volume de liquide). Et si cette transformation peut être réalisée de façon réversible alors :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{m_0 c_p dT}{T} \text{ donc } \Delta S_{L_1L_2} = m_0 c_p \times \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right).$$

$$\begin{aligned} \text{et sur les changements d'état : } \Delta S_{IL_1} &= \frac{\Delta H_{IL_1}}{T_1} = \frac{-m_0 x_1 (L_{\text{vap}}(T_1))}{T_1} \\ \Delta S_{L_2F} &= \frac{\Delta H_{L_2F}}{T_2} = \frac{+m_0 x_2 L_{\text{vap}}(T_2)}{T_2} \end{aligned}$$

$$\text{On obtient numériquement : } \Delta S_{IF} = -718 + 174 + 3276$$

$$\Delta S_{IF} \approx \underline{\underline{2732 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}}$$

La variation d'entropie de l'univers entier (dans ce modèle !) est donc la somme des variations d'entropie du mercure et de la résistance électrique jouant le rôle de thermostat à 800K.

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{HgIF}} + \Delta S_{\text{résistance IF}} = 2732 - \frac{1728000}{800}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = 576 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0 \text{ car il s'agit uniquement de création}$$

(d'autant plus que $T_3 > T_2$) (l'univers n'a pas d'extremum !)