

TD02 : changement d'état du corps pur

Restitution du cours

ThCh015. Potentiel chimique et condition d'équilibre (*)

1. Partant de l'expression générale de l'enthalpie libre d'un système fermé de composition constante : $G = H - TS$, montrer que $dG = -SdT + Vdp$.
2. Rappeler l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre pour un corps pur sous deux phases.
3. Montrer que, pour une transformation isotherme et isobare, l'équilibre nécessite l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases.

Réponses : 1 : $dG = Vdp - SdT$; 2 : $dG = Vdp - SdT + \mu_1^* dn_1 + \mu_2^* dn_2$

ThCh021. Équilibre triphasé de l'ammoniac (*)

La pression de vapeur saturante de l'ammoniac liquide est donnée en fonction de la température par la relation (P en pascal, T en kelvin) :

$$\log(P_{sat}) = 19,49 - \frac{3063}{T}$$

La pression de sublimation de l'ammoniac solide est donnée en fonction de la température par la relation (P en pascal, T en kelvin) :

$$\log(P_{sub}) = 23,03 - \frac{3754}{T}$$

En déduire la température et la pression du point triple de l'ammoniac.

Réponses : $T_T = 195,2 \text{ K}$; $P_T = 6,2 \times 10^3 \text{ Pa}$

Applications du cours

ThCh022. Équilibre liquide-vapeur de l'eau ()**

Dans le domaine de stabilité de l'eau liquide, celle-ci est en équilibre avec la vapeur d'eau, à la pression de vapeur saturante P_{sat} qui dépend de la température par la relation :

$$\log(P_{sat}) = 17,07 - \frac{2768}{T} - 3,75 \log(T)$$

avec P_{sat} en bar et T en kelvin.

1. En un point quelconque de la courbe $P_{sat}(T)$, donner la relation entre les potentiels chimiques du corps pur dans chaque phase. Calculer la différence des potentiels chimiques **standard** : $\mu_l^{*,\circ} - \mu_v^{*,\circ}$ à $T = 400 \text{ K}$.

2. On dispose d'un mélange eau liquide-eau vapeur à $T = 400 \text{ K}$, sous la pression $P = 3,0 \text{ bar}$. Ce mélange peut-il être à l'équilibre ?
3. Calculer la différence $\mu_l^* - \mu_v^*$ et prévoir l'évolution du système.

Réponses : 1 : $\mu_l^{*,\circ}(T) - \mu_v^{*,\circ}(T) = RT \ln\left(\frac{P_{sat}}{P^\circ}\right) = 3,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

3 : $\mu_l^* - \mu_v^* = -646 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

ThCh023. Enthalpie de vaporisation de l'ammoniac ()**

On fournit le tableau ci-dessous donnant l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'acide nitrique pur en fonction de la température.

$T(^{\circ}\text{C})$	0	20	40	50	70	80	90	100
$P \text{ (Pa)}$	1920	6400	17 700	27 700	62200	89 300	125 000	171 000

On admet la relation de Clapeyron donnant la relation entre pression et température sur la courbe de changement d'état.

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{V_{m,g} - V_{m,l}}$$

Dans cette équation $V_{m,g}$ représente le volume molaire du gaz, $V_{m,l}$ le volume molaire du liquide et $\Delta_{vap}H$ l'enthalpie molaire de vaporisation (supposée indépendante de la température).

1. En supposant que le volume molaire du gaz est très supérieur à celui du liquide et que le gaz se comporte comme un gaz parfait, intégrer la relation précédente et en déduire l'enthalpie molaire de vaporisation.
2. Calculer la température d'ébullition de l'acide nitrique sous la pression standard.

On donne la valeur de la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponses : 1 : $\Delta_{vap}H = \frac{R \ln(P_2/P_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = 38,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 2 : $T_2 = 357 \text{ K}$

ThCh044. Détente isochore d'une vapeur d'eau ()**

De la vapeur d'eau sèche, prise à $T_i = 573 \text{ K}$ sous une pression $P_i = 10 \text{ bar}$ est refroidie à volume constant jusqu'à la température $T_f = 423 \text{ K}$. La vapeur d'eau sera considérée comme un gaz parfait de masse molaire $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On donne quelques extraits des tables thermodynamiques pour l'eau à 423 K : pression de vapeur saturante $P_s = 4,758 \text{ bar}$; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; volume massique du liquide saturant : $v_L = 1,091 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Déterminer l'état final en effectuant successivement les trois hypothèses suivantes sur cet état :

H1 : toute l'eau est sous phase vapeur, vérifier l'hypothèse ;
 H2 : toute l'eau est sous phase liquide, vérifier l'hypothèse ;
 H3 : équilibre diphasique. Calculer le titre massique en vapeur x_v et vérifier l'hypothèse.

Réponses : H1 : $P_f = 7,4 \text{ bars} > P_{sat}$ (réfutée) ; H2 : $v_l = 0,26 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (réfutée) ;
 H3 : $x_v = 0,64$

Pour aller plus loin

ThCh024. Variétés allotropiques du soufre (***)

Le soufre solide existe sous deux phases cristallines différentes : le soufre α et le soufre β .

La température de transition entre les deux phases est de $95,5^\circ\text{C}$ sous une pression de 1 bar.

On donne, à cette pression :

→ la différence d'entropie molaire $S_{m,\beta} - S_{m,\alpha} = 7,87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,

→ la différence de volume molaire $V_{m,\beta} - V_{m,\alpha} = 0,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,

toutes deux supposées indépendantes de la température.

1. Rappeler, pour un corps pur, l'expression de la différentielle du potentiel chimique, en faisant intervenir l'entropie molaire et le volume molaire.
2. Préciser la forme cristalline du soufre la plus stable à 25°C sous la pression de 1 bar.
3. Calculer l'élévation de température de transition de phase lorsque la pression augmente de 10 bars.

Réponses : 1 : $d\mu^* = -S_m dT + V_m dp$; 2 : phase α ; 3 : $\Delta T = \frac{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}} \Delta p = 0,1 \text{ K}$

ThCh040. Équilibre liquide vapeur pour le dibrome (***)

À 25°C , le dibrome est en équilibre sous deux phases, l'une liquide, l'autre vapeur. On supposera que les vapeurs se comportent comme un gaz parfait.

1. Déterminer la pression du gaz en équilibre avec le liquide.
2. Déterminer la température d'ébullition du dibrome, sous une pression de 1 bar sachant que le long de la courbe de changement d'état, on a la relation :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} S_m^\circ}{V_{m,g} - V_{m,l}}$$

Avec $\Delta_{vap} S_m^\circ$ l'enthalpie molaire de vaporisation supposée indépendante de la température, $V_{m,g}$ le volume molaire de la vapeur et $V_{m,l}$ le volume molaire de la phase liquide.

Données :

À 25°C : $\mu^\circ(\text{Br}_{2,\text{liq}}) - \mu^\circ(\text{Br}_{2,\text{g}}) = -2986 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$S_m^\circ(\text{Br}_{2,\text{liq}}) = 152,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S_m^\circ(\text{Br}_{2,\text{g}}) = 245,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponses : 1 : $P = 30 \text{ kPa}$; 2 : $T_f = T_0 \times \left(\frac{P_f}{P_0}\right)^{\frac{\Delta S_m^\circ}{R}} = 331 \text{ K}$