

TD02 : changement d'état du corps pur (correction)

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

1. On différencie l'expression de l'enthalpie libre et on utilise l'identité thermodynamique $dU = TdS - pdV$:

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \Rightarrow dG = Vdp - SdT$$

2. Dans le cas d'un corps pur sous deux phases, l'enthalpie libre est aussi fonction du nombre de moles dans chacune des phases, ce qui s'écrit :

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1^* dn_1 + \mu_2^* dn_2$$

3. Pour une transformation isobare et isotherme, G joue le rôle de potentiel thermodynamique et sa différentielle se réduit à :

$$dG = \mu_1^* dn_1 + \mu_2^* dn_2 = (\mu_1^* - \mu_2^*) dn_1$$

où l'on a utilisé $dn_1 = -dn_2$ (conservation de la matière).

Si les potentiels ne sont pas égaux, le système évolue dans le sens d'une diminution de l'enthalpie libre, c'est à dire avec croissance de la phase de plus bas potentiel chimique.

L'équilibre nécessite l'égalité des potentiels chimiques du corps pur dans les deux phases.

ThCh021. Équilibre triphasé de l'ammoniac (*)

Au point triple, les trois phases du corps pur sont en équilibre, les deux expressions proposées sont donc simultanément valables. Les coordonnées du point triple sont donc solutions du système d'équations :

$$\log P_T = 19,49 - \frac{3063}{T_T} \quad \text{et} \quad \log P_T = 23,03 - \frac{3754}{T_T}$$

On en déduit :

$$T_T = \frac{3754 - 3063}{23,03 - 19,49} \quad \text{donc} \quad T_T = 195,2 \text{ K}$$

$$\log P_T = 19,49 - \frac{3063}{T_T} \quad \text{donc} \quad P_T = 6,2 \times 10^3 \text{ Pa}$$

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

1. Sur un point de la courbe d'équilibre, les potentiels chimiques sont égaux :

$$\mu_l^* [T, P_{sat}(T)] = \mu_v^* [T, P_{sat}(T)]$$

→ Pour le liquide pur, on néglige l'influence de la pression (activité=1) :

$$\mu_l^* [T, P_{sat}(T)] = \mu_l^{*,\circ} (T)$$

→ Pour le gaz pur, l'activité s'exprime à l'aide de la pression :

$$\mu_v^* [T, P_{sat}(T)] = \mu_v^{*,\circ} (T) + RT \ln \frac{P_{sat}}{P^\circ}$$

$$\mu_l^* [T, P_{sat}(T)] = \mu_v^* [T, P_{sat}(T)] \Rightarrow \mu_l^{*,\circ} (T) - \mu_v^{*,\circ} (T) = RT \ln \frac{P_{sat}}{P^\circ}$$

Pour $T = 400 \text{ K}$, $P_{sat} = 2,47 \text{ bar}$ et $\mu_l^{*,\circ} - \mu_v^{*,\circ} = 3,0 \text{ kJ/mol}$

2. À 400 K, la pression d'équilibre vaut 2,47 bar ; pour $P = 3,0 \text{ bar}$, le mélange n'est pas à l'équilibre.

3. $\mu_l^* - \mu_v^* = \mu_l^{*,\circ} - \mu_v^{*,\circ} - RT \ln \frac{P}{P^\circ} = RT \ln \frac{P_{sat}}{P^\circ} - RT \ln \frac{P}{P^\circ} = RT \ln \frac{P_{sat}}{P}$

$\mu_l^* - \mu_v^* = -646 \text{ J/mol}$, $\mu_l^* < \mu_v^*$, le système évolue vers la phase de plus bas potentiel chimique, c'est à dire la phase liquide.

Ceci semble tout à fait logique, **une pression plus élevée favorise la condensation de la vapeur.**

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

1. En négligeant le volume molaire du liquide par rapport à celui du gaz et en considérant le gaz comme parfait, le dénominateur se réécrit :

$$V_{m,g} - V_{m,l} \simeq V_{m,g} = \frac{RT}{P} \Rightarrow T \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT/P}$$

On intègre cette relation en séparant les variables :

$$\int_1^2 \frac{dP}{P} = \int_1^2 \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

En utilisant les valeurs extrêmes du tableau, on détermine l'enthalpie de vaporisation :

$$\Delta_{vap}H = \frac{R \ln (P_2/P_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{8,31 \times \ln (171000/1920)}{1/273 - 1/373} \quad \Delta_{vap}H \simeq 38,0 \text{ kJ/mol}$$

2. Connaissant l'enthalpie de changement d'état, on utilise la relation précédente avec $\{T_1 = 273 \text{ K}, P_1 = 1920 \text{ Pa}\}$ et $\{T_2, P_2 = 10^5 \text{ Pa}\}$:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R \ln (p_2/p_1)}{\Delta_{vap}H^\circ} \Rightarrow T_2 = 357 \text{ K}$$

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

Très généralement l'équation des gaz parfaits $PV = nRT$ peut se mettre sous la forme :

$$PV = \frac{m}{M}RT$$

On note V_T le volume total du récipient, m_T la masse totale d'eau, on utilise l'indice i pour l'état initial et l'indice f pour l'état final.

Hypothèse H1. Si l'eau reste entièrement sous forme de vapeur, $V_i = V_f = V_T$ et $m_i = m_f = m_T$, l'application de la loi des gaz parfaits aux états initial et final conduit à :

$$P_i V_T = \frac{m_T}{M} RT_i \quad \text{et} \quad P_f V_T = \frac{m_T}{M} RT_f \quad \Rightarrow \quad P_f = P_i \times \frac{T_f}{T_i}$$

Application numérique : $P_f = 10 \times \frac{423}{573} \Rightarrow \boxed{P_f = 7,4 \text{ bars}}$.

La pression finale est supérieure à la pression de saturation à $T_f = 423 \text{ K}$, il y a nécessairement du liquide présent, **l'hypothèse H1 est réfutée.**

Hypothèse H2. Si l'eau est entièrement sous forme liquide, l'eau liquide occupe tout le volume de l'enceinte, ce qui s'écrit :

$$m_l = m_T \quad \text{et} \quad V_l = V_T$$

Dans l'état initial, l'équation des gaz parfaits s'écrit : $P_i V_T = \frac{m_T}{M} RT_i$. On peut donc en déduire le volume massique du liquide dans l'hypothèse H2 :

$$v_l = \frac{V_l}{m_l} = \frac{V_T}{m_T} = \frac{RT_i}{MP_i} = \frac{8,31 \times 573}{18 \times 10^{-3} \times 10 \times 10^5} \Rightarrow \boxed{v_l = 0,26 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

Le volume massique est différent de celui de l'eau liquide fourni dans l'énoncé, **l'hypothèse H2 est réfutée.**

Hypothèse H3. Pour un équilibre liquide-vapeur, avec des notations évidentes :

$$V_T = V_l + V_v = m_l \times v_l + m_v \times v_v \quad \Rightarrow \quad \frac{V_T}{m_T} = \frac{m_l}{m_T} \times v_l + \frac{m_v}{m_T} \times v_v$$

Le rapport V_T/m_T se déduit de l'état initial gazeux :

$$\frac{RT_i}{MP_i} = x_l v_l + x_v v_v = (1 - x_v) v_l + x_v v_v \quad (1)$$

v_l est fourni dans l'énoncé; pour déterminer v_v on applique l'équation des gaz parfaits pour le gaz à l'état final sachant que l'équilibre des deux phases impose $P_f = P_{sat}(T_f)$:

$$P_{sat}(T_f) V_v = \frac{m_v}{M} RT_f \quad \Rightarrow \quad v_v = \frac{V_v}{m_v} = \frac{RT_f}{MP_{sat}(T_f)} \quad (2)$$

En combinant les équations (1) et (2), on en déduit :

$$x_v = \frac{\frac{RT_i}{MP_i} - v_l}{\frac{RT_f}{MP_{sat}(T_f)} - v_l} = \frac{\frac{8,31 \times 573}{0,018 \times 10 \times 10^5} - 1,091 \times 10^{-3}}{\frac{8,31 \times 423}{0,018 \times 4,758 \times 10^5} - 1,091 \times 10^{-3}}$$

On en déduit $\boxed{x_v = 0,64}$. La fraction massique est bien comprise entre 0 et 1, le mélange est bien diphasé.

ThCh024. Variétés allotropiques du soufre (***)

1. Pour un corps pur, $\boxed{d\mu^* = -S_m dT + V_m dp}$.
2. Partant de la situation d'équilibre, on étudie l'évolution des potentiels chimiques en fonction de la température à pression constante, c'est à dire en supposant l'entropie molaire constante :

$$d\mu^* = -S_m dT \quad \Rightarrow \quad \Delta\mu^* = -S_m \Delta T$$

$$\Delta\mu_\beta^* - \Delta\mu_\alpha^* = - \underbrace{[S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}] \Delta T}_{>0} \quad \underbrace{\Delta T}_{<0}$$

Partant d'une situation d'équilibre et donc d'égalité des potentiels chimiques, le potentiel chimique de la phase β augmente plus que celui de la phase α .

La phase stable est donc la phase α .

3. On suppose que l'on reste sur la courbe d'équilibre, les potentiels chimiques restent égaux tout au long de l'évolution :

$$\mu_\beta^*(T, p) = \mu_\alpha^*(T, p) \quad \text{et} \quad \mu_\beta^*(T + \Delta T, p + \Delta p) = \mu_\alpha^*(T + \Delta T, p + \Delta p)$$

La comparaison des deux égalités conduit à :

$$-S_{m,\alpha} \Delta T + V_{m,\alpha} \Delta p = -S_{m,\beta} \Delta T + V_{m,\beta} \Delta p$$

$$\Delta T = \frac{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}} \Delta p = \frac{0,80 \times 10^{-6} \times 10 \times 10^5}{7,87} \quad \boxed{\Delta T = 0,1 \text{ K}}$$

La pression ayant peu d'influence sur les phases condensées, la variation relative de température est faible.

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

1. À l'équilibre, les potentiels chimiques des deux phases sont égaux :

$$\mu_v(T_0, P) = \mu_v^o(T_0) + RT_0 \ln \left(\frac{P}{P^o} \right) = \mu_l(T, P) = \mu_l^o(T_0)$$

Ce qui impose :

$$P = P^\circ \exp\left(\frac{\mu_l^\circ - \mu_v^\circ}{RT_0}\right)$$

Application numérique :

$$P = 1,0 \times 10^5 \times \exp\left(\frac{-2986}{8,31 \times (273 + 25)}\right) \Rightarrow \boxed{P = 30 \text{ kPa}}$$

2. Dans les conditions de température et de pression considérées, il semble raisonnable de négliger le volume molaire du liquide vis à vis de celui du gaz, lui-même pouvant être estimé à l'aide de la formule des gaz parfaits :

$$\frac{dP}{dT} \simeq \frac{\Delta_{vap} S_m^\circ}{V_{m,g}} = \frac{\Delta_{vap} S_m^\circ}{RT/P} \Leftrightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap} S_m^\circ}{R} \frac{dT}{T}$$

Il reste alors à intégrer cette relation le long de la courbe de changement d'état entre ($T_0 = 298 \text{ K}$, $P_0 = 30 \text{ kPa}$) et l'état recherché (T_f , $P_f = 1 \text{ bar}$) :

$$\ln\left(\frac{P_f}{P_0}\right) = \frac{\Delta S_m^\circ}{R} \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) \Leftrightarrow \frac{P_f}{P_0} = \left(\frac{T_f}{T_0}\right)^{\frac{\Delta S_m^\circ}{R}}$$

On en déduit :

$$T_f = T_0 \times \left(\frac{P_f}{P_0}\right)^{\frac{R}{\Delta S_m^\circ}} \Rightarrow T_f = 298 \times \left(\frac{10^5}{3,0 \times 10^4}\right)^{8,31/(245,3-152,3)} = 331 \text{ K}$$

Sous la pression standard, la température de vaporisation est $\boxed{T_f = 331 \text{ K}}$.