

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

Applications du cours

ThCh016. Équilibre liquide-vapeur de l'eau (**)

On donne le potentiel chimique standard de l'eau liquide et de l'eau vapeur à 298 K

Espèce	eau liquide	eau vapeur
μ° (kJ · mol ⁻¹)	-237,3	-228,7

1. Écrire la condition d'équilibre entre les phases liquide et vapeur de l'eau à 298 K en terme de potentiel chimique.
On négligera l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée.
2. En déduire la pression de vapeur saturante de l'eau à 298 K.

Réponses. 2 : $P_{sat} = P^\circ \exp\left(\frac{\mu_{(l)}^{*,\circ}(T) - \mu_{(g)}^{*,\circ}(T)}{RT}\right)$, $P_{sat} = 31$ mbar.

ThCh017 - Équilibres de phases de l'eau (**)

1. Fournir la forme du diagramme de phases de l'eau $p(T)$. Préciser les phases en présence. Placer le point triple et le point critique sur le schéma.
2. Qu'appelle-t-on pression de vapeur saturante ? Quelle est la courbe du diagramme de la première question qui donne l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température ?

3. En utilisant la formule de Clapeyron et les données en fin d'énoncé, évaluer l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau supposée constante sur l'intervalle considéré.

On assimilera la vapeur d'eau à un gaz parfait et on négligera le volume molaire de la phase liquide vis à vis de celui de la phase gazeuse.

Formule de Clapeyron : au sein du diagramme (p, T) d'un corps pur, la pente en un point de la courbe d'équilibre $1 \rightleftharpoons 2$ est donnée par la relation :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m}{T(V_m^2 - V_m^1)}$$

$\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m$: enthalpie molaire de changement d'état du corps pur pour la transformation $1 \rightarrow 2$.

V_m^i : volume molaire du corps pur dans la phase i . *A priori*, $V_m^i = V_m^i(T, p)$.

4. Quelle est la température d'ébullition de l'eau au sommet du Mont-Blanc (4807 m) ? (pression au sommet du Mont-Blanc : 550 mbar)

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

$T/^\circ\text{C}$	10	20	40	50	70	80	90	100	110
p^*/mbar	12	23	73	121	307	467	692	1000	1410

Réponses. 3 : $\Delta_{vap} H_m \approx 43$ kJ · mol⁻¹ ; 4 : $T_2 = \frac{1}{1/T_1 - \frac{R}{\Delta_{vap} H_m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)} = 85^\circ\text{C}$

Pour aller plus loin

ThCh018. Variétés allotropiques du carbone (**)

Le carbone existe à l'état solide sous deux variétés allotropiques principales que sont le carbone graphite et le carbone diamant.

1. D'après les données, quelle est la forme stable du carbone à pression et température ambiante ?
2. Calculer les volumes molaires, supposés constants, du graphite et du diamant.
3. Rappeler l'expression de la dérivée partielle du potentiel chimique d'un corps pur par rapport à la pression à température constante
En déduire les expressions du potentiel chimique du carbone graphite et du carbone diamant en fonction de la pression.
4. Sous quelle pression doit-on opérer à 298 K pour préparer du carbone diamant à partir du carbone graphite ?

Données à $T = 298 \text{ K}$:

Espèce	$\mu^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\rho (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
C graphite	0	2260
C diamant	2870	3513

On rappelle la masse molaire du carbone $M(C) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponses. 1 : graphite ; 2 : $V_{m,gr.} = 5,3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_{m,dia} = 3,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;
3 : $\mu_{gr.} = \mu_{gr.}^\circ + V_{m,gr.} (P - P^\circ)$, $\mu_{dia} = \mu_{dia}^\circ + V_{m,dia} (P - P^\circ)$; 4 : $P > 15 \text{ kbar}$.

ThCh019. Variation du potentiel chimique d'un gaz parfait (***)

Considérons le corps pur diazote initialement à 298 K et sous 1 bar . Le système est considéré comme un gaz parfait.

- Exprimer la différentielle du potentiel chimique d'un corps pur.
- Calculer la variation de son potentiel chimique, si le gaz subit :
 - une détente isotherme qui double son volume,
 - une détente adiabatique réversible qui double son volume.

Indication : détente adiabatique réversible d'un GP : loi de Laplace.

Données : entropie molaire à 298 K : $S_m = 191,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; coefficient $\gamma = c_p/c_v = 1,41$; constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponses. 1 : $d\mu^* = -S_m^* dT + V_m^* dp$; 2(a) : $\Delta\mu^* = -RT \ln(2) = -1,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
2(b) : $\Delta\mu^* = \left(\frac{R\gamma}{\gamma-1} - S_m \right) (T_f - T_i)$ avec $T_f = T_i V_i^{\gamma-1} / V_f^{\gamma-1}$, $\Delta\mu^* \approx 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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.

Réponse. $x_v = 0,64$

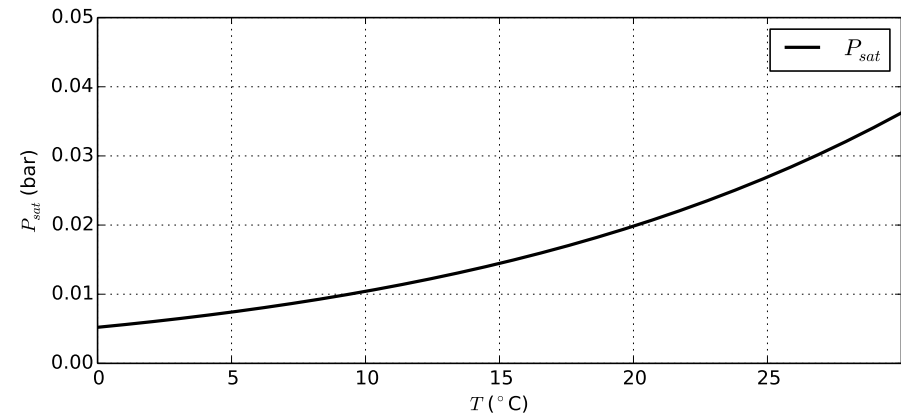
Résolution de problème

ThCh020. Évaporation (***)

Un utilisateur place un verre d'eau dans un réfrigérateur. Il constate au bout de quelques jours que le niveau dans le verre a baissé.

Dans le cadre d'une utilisation normale du réfrigérateur, au bout de combien de temps le verre sera-t-il vide ?

Pression de vapeur saturante de l'eau



Réponse. deux ou trois mois