

Thème 5

Corps purs et changements d'état physique

Questionnaire

1 – On chauffe un mélange d'eau et de glace à 0°C :

- la température du mélange augmente
- la température diminue
- la température ne varie pas

2 – On refroidit un mélange d'eau et de vapeur d'eau initialement à 100°C et 1 atm.

- la température du mélange diminue
- la température ne varie pas
- la vapeur d'eau se condense

3 – On comprime un mélange d'eau et de vapeur d'eau à 100°C et 1 atm.

- la pression du mélange augmente
- la pression ne varie pas
- la température du mélange augmente
- la température ne varie pas
- la vapeur d'eau se condense

4 – On chauffe un mélange d'eau et de vapeur d'eau à 100°C et 1 atm.

- la température du mélange augmente
- la température ne varie pas
- la pression du mélange augmente
- la pression ne varie pas
- la vapeur d'eau se condense
- l'eau s'évapore

Exercices

1 -Transformation glace-eau

On chauffe 1 g de glace de la température $T_1 = 250$ K, sous pression atmosphérique constante, pour la transformer en eau à la température $T_2 = 300$ K. Calculer la variation d'enthalpie au cours de la transformation.

Données : $C_p(\text{glace}) = 2,1 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$; $C_p(\text{eau liquide}) = 4,18 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$;
Chaleur latente de fusion (glace, 273 K) = 335 kJ kg^{-1}

2- Enthalpie d'un mélange liquide – gaz

Un récipient de volume V contient une masse totale de 1 kg d'eau sous les états liquide et gazeux. La pression totale est de 10 bars et l'eau liquide occupe un volume $V/2$.

1 – Déterminer la masse d'eau.

2 – En prenant pour origine des enthalpies celle du point triple, calculer l'enthalpie du mélange. On a, avec la même origine et sous 10 bars, les enthalpies massiques suivantes :

$$h(\ell) = 762,6 \text{ kJ kg}^{-1} \quad \text{et} \quad h(g) = 2776,2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

En outre, les volumes massiques sont, à cette même pression :

$$v(\ell) = 1,127 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \quad \text{et} \quad v(g) = 0,1943 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

3 - Mélange eau liquide - glace

On définit un niveau d'enthalpie massique de l'eau en posant arbitrairement que l'enthalpie de la glace à 0°C est de 0 J g^{-1} : $h(0, s) = 0 \text{ J g}^{-1}$.

1 – Quelle est l'enthalpie massique de l'eau liquide à 0°C soit $h(0, \ell)$?

Quelle est l'enthalpie massique de l'eau liquide $h(\theta, \ell)$ à une température positive $\theta > 0^\circ\text{C}$?

Quelle est l'enthalpie massique de la glace $h(\theta, s)$ à une température négative $\theta < 0^\circ\text{C}$?

2 – Applications

a – On mélange adiabatiquement et à pression ambiante, 25 g de glace à -10°C et 25 g d'eau liquide à 100°C et on attend que le système atteigne l'équilibre thermique. Calculer l'enthalpie du mélange H_1 et son enthalpie massique h_1 . En déduire l'état physique du mélange à l'état final. Quelle est sa composition eau-glace et sa température θ_1 ?

b – On mélange adiabatiquement et à pression ambiante, 40 g de glace à -50°C et 10 g d'eau liquide à 0°C et on attend que le système atteigne l'équilibre thermique. Calculer l'enthalpie du mélange H_2 et son enthalpie massique h_2 . En déduire l'état physique du mélange à l'état final. Quelle est sa composition eau-glace et sa température θ_2 ?

c – On mélange adiabatiquement et à pression ambiante, 10 g de glace à -50°C et 40 g d'eau liquide à 0°C et on attend que le système atteigne l'équilibre thermique. Calculer l'enthalpie du mélange H_3 et son enthalpie massique h_3 . En déduire l'état physique du mélange à l'état final. Quelle est sa composition eau-glace et sa température θ_3 ?

Données: $C_p(\text{H}_2\text{O liquide}) = 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $L_f(\text{H}_2\text{O}) = 334,4 \text{ J g}^{-1}$

4 - Changement d'état du benzène

1 - La relation de Clapeyron donne l'enthalpie de changement d'état d'un corps pur à partir de la température et de la pression d'équilibre, ainsi que de la variation du volume molaire :

$$\Delta_r H = T \Delta_r V \frac{dP_e}{dT_e}$$

Etablir dans le cas des équilibres d'ébullition et de sublimation la relation de Clausius–Clapeyron qui relie le logarithme de la tension de vapeur P° à la température d'équilibre T , en utilisant les approximations suivantes: vapeur parfaite, volume molaire de la phase liquide et de la phase solide négligeables devant celui de la phase vapeur, enthalpie de changement d'état indépendante de la température.

- 2 – Déterminer
- la chaleur latente de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} H$ du benzène.
 - la chaleur latente de sublimation $\Delta_{\text{sub}} H$ du benzène.

En déduire la chaleur latente de fusion du benzène au point triple.

3 – En utilisant la relation de Clapeyron, déterminer la température de fusion du benzène sous une pression de 10^7 Pa. Les volumes molaires du solide et du liquide, indépendants de la température et de la pression, sont :

$$V_s = 87,54 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ et } V_\ell = 88,74 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

4 – Quelle est la pression de vapeur saturante du benzène liquide à $\theta = 88,3$ °C ?

Données : Pour le benzène C_6H_6 :

Point triple : $\theta = 5,5$ °C ; $P = 4798$ Pa

Point de la courbe d'ébullition (équilibre liquide-vapeur) : $\theta = 20$ °C ; $P = 9261$ Pa

Point de la courbe de sublimation (équilibre solide-vapeur) : $\theta = -10$ °C ; $P = 1675$ Pa

$T(K) = \theta$ (°C) + 273 $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

5 - Equilibre liquide –vapeur du décane

Pour le décane $C_{10}H_{22}$ on connaît les coordonnées de 2 points de la courbe d'équilibre liquide-vapeur : ($P = 10$ Torr ; $T = 329$ K) et ($P = 400$ Torr ; $T = 424$ K).

- 1) Déterminer l'enthalpie de vaporisation dans l'intervalle de température considéré.
- 2) Estimer la température de vaporisation sous $P = 1$ bar.

6 - Equilibre liquide –vapeur éther

A 273,2 K, la pression de vaporisation de l'éther éthylique ($C_4H_{10}O$) est $2,466 \cdot 10^4$ Pa; sa chaleur latente de vaporisation entre 273,2 et 306,2 K est $387 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

A quelle pression l'éther éthylique est-il vaporisé à 306,2 K ?

7 - Equilibres de changement d'état de l'ammoniac

Le composé NH_3 solide en équilibre avec sa vapeur présente une pression P_s (P_s = pression de vapeur saturante ou tension de vapeur) qui varie avec la température selon la relation :

$$\ln\left(\frac{P_s}{P_0}\right) = 16,41 - \frac{3754}{T}$$

avec P_s en bar, $P_0 = 1$ bar et T en K.

Pour l'ammoniac liquide en équilibre avec sa vapeur, il existe une relation similaire :

$$\ln\left(\frac{P_l}{P_0}\right) = 12,87 - \frac{3063}{T}$$

- 1) Déterminer les coordonnées du point triple de NH_3 dans le diagramme d'état (P, T).
- 2) Déterminer les chaleurs latentes de sublimation et de vaporisation
- 3) Au point triple, déterminer la chaleur latente de fusion.

8- Equilibre liquide – solide du mercure

Sous une pression de 1 bar, la température de fusion (normale) du mercure est $T_f = -38,87^\circ\text{C}$ et, dans ces conditions, les masses volumiques de $\text{Hg}_{(\text{solide})}$ et de $\text{Hg}_{(\text{liquide})}$ sont $14,193 \text{ g.cm}^{-3}$ et $13,690 \text{ g.cm}^{-3}$ respectivement. D'autre part, dans ces mêmes conditions, il faut fournir une chaleur de 9750 J pour fondre 1 kg de mercure. La masse atomique de Hg est $200,60 \text{ g mol}^{-1}$.

- a) Calculer la variation de volume molaire (en $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$) correspondant à cette fusion.
- b) En intégrant l'équation de Clapeyron, déterminer quelle serait la température de fusion de Hg sous une pression de 3540 bars.
- c) La température de fusion de Hg , sous une pression de 3540 bars, déterminée expérimentalement est $T_f(\text{exp}) = -19,9^\circ\text{C}$. Comment expliquez-vous la différence entre cette valeur et celle que vous avez calculé.

9 – Courbes de fusion de l'eau et du phosphore

Les courbes de fusion de l'eau et du phosphore sont pratiquement rectilignes jusqu'à 150 bars. Calculer, pour ces deux corps, la variation de pression à exercer, à partir de 1 bar, pour faire varier leur température de fusion de 1 K.

Les données numériques sont rassemblées dans le tableau suivant :

	T_f (K)	$V(\ell)$ ($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$V(s)$ ($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	L_f (kJ kg^{-1})
H_2O	273,15	10^{-3}	1,089	333
P	317	$0,57 \cdot 10^{-3}$	0,551	20,5

10 – Arrêt de la surfusion de l'eau

Une certaine masse d'eau se trouve à l'état liquide, sous la pression de 1 bar et à la température de $T_1 = 268 \text{ K}$. On introduit un germe de glace pour faire cesser la surfusion. A partir d'un bilan enthalpique de la transformation, trouver la fraction d'eau liquide qui se solidifie. La transformation est adiabatique, car très rapide.

Données : $C_p(\ell) = 4,18 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$; $C_p(s) = 2,12 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$; $L_f = 333 \text{ kJ kg}^{-1}$

