

Activité

Exercice 1 : diagramme des phases du germanium pur

La pression de vapeur saturante (exprimée en mmHg) du germanium (Ge) **solide** est donnée à deux températures :

$T(K)$	800	1200
$\ln(p_{sd}^*)$	-14,55	4,44

La pression de vapeur saturante (exprimée en mmHg) du germanium (Ge) **liquide** est donnée à deux températures :

$T(K)$	1300	1600
$\ln(p_{liq}^*)$	-5,13	0,855

On supposera que les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.

- 1) Établir l'équation de Clapeyron relative à un équilibre entre deux phases ϕ_1 et ϕ_2 .
- 2) En déduire les équations reliant la pression et la température dans les cas de :
 - a) la vaporisation ;
 - b) la sublimation ;
 - c) la fusion.
- 3) Calculer les enthalpies molaires de sublimation, de vaporisation et de fusion du germanium.
- 4) Sachant que la densité du germanium solide vaut 5,32 et que celle du germanium liquide vaut 5,13.
 - 4-a) Représenter schématiquement l'allure du diagramme d'état du germanium.
 - 4-b) Indexer tous les domaines et les branches des courbes.

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Exercice 2 : Étude de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau pure

- 1) Exprimer le potentiel chimique de l'eau pure à l'état vapeur (vap), noté $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{vap}}$, à la température T et pour une pression partielle de l'eau (vapeur) notée p . On conviendra de noter $\mu_{\text{eau}}^{\ominus,\text{vap}}(T)$ le potentiel chimique standard de l'eau à l'état gazeux.
- 2) À la température T , et sous la pression totale p supposée égale à 1 bar, écrire la condition d'équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur. On définit alors, dans ces conditions, la pression de vapeur de l'eau à l'équilibre, notée p^* . Des valeurs de cette grandeur sont fournies dans les données.
- 3) Montrer que l'évolution de la pression de vapeur à l'équilibre, p^* , en fonction de la température T du système eau liquide/eau vapeur, suit la loi différentielle (1) :

$$\frac{dp^*}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R \times T^2} \times dT \quad (1)$$

avec $\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}$ enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau.

- 4) Comment varie la valeur de la pression de vapeur à l'équilibre, p^* , lorsque l'on augmente la température?
- 5) En déduire, à partir des données fournies, la valeur de l'enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau, supposée indépendante de la température T .

Donnée : Pression de vapeur saturante de l'eau p^* en fonction de la température :

$\theta(^{\circ}\text{C})$	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
$P^*(\text{bar})$	0,012	0,017	0,023	0,032	0,043	0,074	0,123	0,199	0,312	0,473	0,701	1,013

Exercice 3 : Propriétés thermodynamiques des GPL purs

Le butane et le propane sont des gaz combustibles (désignés sous le nom de gaz de pétrole liquéfiés (abréviation G.P.L.)). Ils peuvent être stockés facilement à l'état liquide dans des récipients (cartouches, bouteilles ou citernes) et constituent ainsi une réserve d'énergie qui peut servir à l'alimentation des cuisinières ou des chauffe-eau ...

Les pressions de vapeur saturantes du propane (noté A) et du butane (noté B), liquides suivent la loi d'Antoine :

$$\log_{10}(p_i^*) = e_i - \frac{f_i}{d_i + \theta}$$

Dans cette relation le logarithme est à base 10, la pression est en mmHg et θ en °C.

Repère	Formule	Composé	e_i	f_i	d_i
(A)	C ₃ H ₈	propane	6,804	803,810	246,990
(B)	C ₄ H ₁₀	butane	6,808	935,770	238,789

- 1) Calculer la température de vaporisation du propane (en Kelvin) sous la pression $p = 2$ bar.
- 2) Comparer les volatilités de ces deux composés sous la pression de 2 bar. Justifier la réponse.
- 3) Afin de pouvoir appliquer la relation de Clapeyron plus facilement, nous proposons de convertir l'équation d'Antoine en unités (S.I.) et d'utiliser les logarithmes népériens :

$$\ln(p_i^*) = e_i' - \frac{f_i'}{d_i' + T}$$

Dans cette relation le logarithme est népérien, la pression est en Pa et T en K.

Montrer que, dans le cas du propane pur, la nouvelle expression de la pression de vapeur saturante s'écrit comme suit :

$$\ln(p_A^*) = 20,56 - \frac{1850,84}{-26,16 + T}$$

- 4) On se propose d'étudier les propriétés du propane (A) pur à la température 284,03 K.
 - 4-a) Calculer la pression de vapeur saturante (en Pa) du propane à cette température.
 - 4-b) Si on assimile la phase gazeuse à un gaz parfait, calculer, à 284,03 K, le volume molaire du propane pur dans la phase gazeuse saturée.
 - 4-c) Donner l'expression puis calculer à 284,03 K, l'enthalpie molaire de vaporisation du propane $\Delta_{vap} H_{m,A}^*$, sachant que le volume molaire du propane (A) pur dans la phase liquide saturée est égal à $V_{m,A}^{*,liq} = 86 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

On donne :

- Température de vaporisation du butane sous $p = 2$ bar : $T_{\text{vap}}(\text{butane}) = 292,03 \text{ K}$.
- Pression de vapeur saturante du propane à 260,03 K : $p^* = 3,10 \text{ bar}$.
- Pressions de vapeur saturantes du butane :

T(K)	p^* (bar)
284,03	1,53
260,03	0,61

Conversions

$$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg.}$$

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15.$$