

Corrigé de Activité

Exercice 1 : diagramme des phases du germanium pur

1) À l'équilibre : $\mu_A^{*,\phi_1} = \mu_A^{*,\phi_2}$ (1)

Enthalpie libre molaire : $H_m^{*,\phi_1} - T \times S_m^{*,\phi_1} = H_m^{*,\phi_2} - T \times S_m^{*,\phi_2}$ (2)

Enthalpie de transformation : $\Delta_{trans} H_m^* = T \times \Delta_{trans} S_m^*$ (3)

Si on modifie la pression d'équilibre, la température sera modifiée, les enthalpies libres des deux phases varient elles aussi, mais elles sont toujours égales lorsque le système atteint son nouvel état d'équilibre, on peut écrire : $\mu_A^{*,\phi_1} + d\mu_A^{*,\phi_1} = \mu_A^{*,\phi_2} + d\mu_A^{*,\phi_2}$ (4)

Tenant compte de la relation (1), la relation (4) devient : $d\mu_A^{*,\phi_1} = d\mu_A^{*,\phi_2}$ (5)

$$-S_m^{*,\phi_1} \times dT + V_m^{*,\phi_1} \times dp = -S_m^{*,\phi_2} \times dT + V_m^{*,\phi_2} \times dp \quad (6)$$

(3) dans (6) donne :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trans} S_m^*}{(V_m^{*,\phi_2} - V_m^{*,\phi_1})}$$

Relation de Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trans} H_m^*}{T \times (V_m^{*,\phi_2} - V_m^{*,\phi_1})}$$

2)

$$2-a) \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{T \times (V_m^{*,vap} - V_m^{*,liq})}$$

Hypothèses :

$$(V_m^{*,vap} - V_m^{*,liq}) \approx V_m^{*,vap} = \frac{R \times T}{p}$$

Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R \times T^2} \times p$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R \times T^2} \times dT$$

$$d[Ln(p)] = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R \times T^2} \times dT$$

$\Delta_{trans} H_m^*$ indépendante de T :

$$\int_{Ln(p^0)}^{Ln(p^*)} d[Ln(p)] = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R} \int_{T_{eb}^0}^T \frac{1}{T^2} \times dT$$

$$Ln\left(\frac{p^*}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{eb}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)$$

$$p_{liq}^* = p^\ominus \times \exp\left[\frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{eb}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

2-b)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H_m^*}{T \times (V_m^{*,vap} - V_m^{*,sd})}$$

$$(V_m^{*,vap} - V_m^{*,sd}) \approx V_m^{*,vap} = \frac{R \times T}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H_m^*}{R \times T^2} \times p$$

$$Ln\left(\frac{p^*}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{sub} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{sub}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)$$

$$p_{sd}^* = p^\ominus \times \exp\left[\frac{\Delta_{sub} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{sub}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

2-c)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{T \times (V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})}$$

$$dp = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \frac{dT}{T}$$

$$\int_{p^\ominus}^p dp = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \int_{T_{fus}^\ominus}^T \frac{dT}{T}$$

$$\int_{p^\ominus}^p dp = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \int_{T_{fus}^\ominus}^T \frac{dT}{T}$$

$$(p - p^\ominus) = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \ln \left(\frac{T}{T_{fus}^\ominus} \right)$$

$$(p - p^\ominus) = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \ln \left(\frac{\Delta T + T_{fus}^\ominus}{T_{fus}^\ominus} \right)$$

$$(p - p^\ominus) = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \ln \left(\frac{\Delta T}{T_{fus}^\ominus} + 1 \right)$$

$$p = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \left(\frac{\Delta T}{T_{fus}^\ominus} \right) + p^\ominus$$

3)

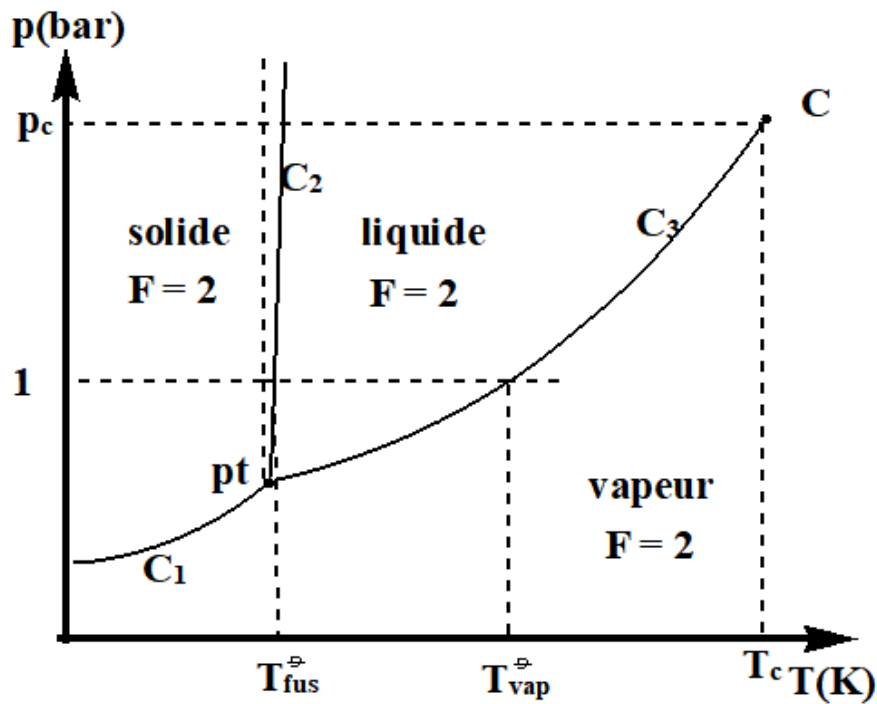
Enthalpie molaire de vaporisation : $\ln \left(\frac{p_{liq,1}^*}{p^\ominus} \right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{eb}^\ominus} - \frac{1}{T_{eb,1}} \right)$ $\ln \left(\frac{p_{liq,2}^*}{p^\ominus} \right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{eb}^\ominus} - \frac{1}{T_{eb,2}} \right)$ $\Delta_{vap} H_m^* = \frac{R \times [\ln(p_{liq,2}^*) - \ln(p_{liq,1}^*)]}{\left(\frac{1}{T_{eb,1}} - \frac{1}{T_{eb,2}} \right)}$	Enthalpie molaire de sublimation : $\ln \left(\frac{p_{sd,1}^*}{p^\ominus} \right) = \frac{\Delta_{sub} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{sub}^\ominus} - \frac{1}{T_{sub,1}} \right)$ $\ln \left(\frac{p_{sd,2}^*}{p^\ominus} \right) = \frac{\Delta_{sub} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{sub}^\ominus} - \frac{1}{T_{sub,2}} \right)$ $\Delta_{sub} H_m^* = \frac{R \times [\ln(p_{sd,2}^*) - \ln(p_{sd,1}^*)]}{\left(\frac{1}{T_{sub,1}} - \frac{1}{T_{sub,2}} \right)}$	Enthalpie molaire de fusion : $\Delta_{sub} H_m^* = \Delta_{vap} H_m^* + \Delta_{fus} H_m^*$ $\Delta_{fus} H_m^* = \Delta_{sub} H_m^* - \Delta_{vap} H_m^*$
Application numérique : $\Delta_{vap} H_m^* = \frac{8,314 \times [0,855 + 5,13]}{\left(\frac{1}{1300} - \frac{1}{1600} \right)}$ $\Delta_{vap} H_m^* = 344997,74 \text{ J.mol}^{-1}$	Application numérique : $\Delta_{sub} H_m^* = \frac{8,314 \times [4,44 + 14,5]}{\left(\frac{1}{800} - \frac{1}{1200} \right)}$ $\Delta_{sub} H_m^* = 378918,86 \text{ J.mol}^{-1}$	Application numérique : $\Delta_{fus} H_m^* = 33921,12 \text{ J.mol}^{-1}$

4)

4-a) Le signe de la pente de la courbe de fusion :

$$\text{Densité : } d = \frac{\rho}{\rho_{eau}} = \frac{\frac{M}{V_m^*}}{\rho_{eau}} = \frac{M}{V_m^* \times \rho_{eau}}$$

La densité de Ge_(sd) > densité de Ge_(liq) → $V_m^{*,sd} < V_m^{*,liq}$ → la pente est positive.



4-b)

Courbe (C₁) : sublimation

Courbe (C₂) : fusion.

Courbe (C₃) vaporisation.

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

$$1) \left(\frac{d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{vap}}}{dp} \right) = \left(\frac{dV_m^{*,\text{gaz}}}{dn^{\text{gaz}}} \right) = V_m^{*,\text{gaz}} = \frac{R \times T}{p}$$

$$\text{En déduit que : } \mu_{\text{eau}}^{*,\text{vap}}(T, p) - \mu_{\text{eau}}^{\ominus, \text{vap}}(T) = \int_{p^{\ominus}}^p \frac{R \times T}{p} \times dp = R \times T \times \int_{p^{\ominus}}^p \frac{dp}{p} = R \times T \times \ln \left(\frac{p}{p^{\ominus}} \right)$$

$$\mu_{\text{eau}}^{*,\text{vap}}(T, p) = \mu_{\text{eau}}^{\ominus, \text{vap}}(T) + R \times T \times \ln \left(\frac{p}{p^{\ominus}} \right)$$

2) L'équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur impose l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T, p) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{vap}}(T, p^*)$$

Si la pression totale est égale à $P = 1$ bar, on peut écrire :

$$\mu_{\text{eau}}^{\ominus, \text{liq}}(T) = \mu_{\text{eau}}^{\ominus, \text{vap}}(T) + R \times T \times \ln \left(\frac{p^*}{p^{\ominus}} \right)$$

3)

La condition d'équilibre précédente peut s'exprimer ainsi :

$$\ln \left(\frac{p^*}{p^{\ominus}} \right) = \frac{1}{R} \times \left(\frac{\mu_{\text{eau}}^{\ominus, \text{liq}}(T) - \mu_{\text{eau}}^{\ominus, \text{vap}}(T)}{T} \right)$$

On différencie cette expression à l'aide de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left(\frac{dp^*}{p} \right) = - \frac{1}{R \times T^2} \times (H_m^{\ominus, \text{liq}} - H_m^{\ominus, \text{vap}}) \times dT = \frac{1}{R \times T^2} \times (H_m^{\ominus, \text{liq}} - H_m^{\ominus, \text{vap}}) \times dT = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R \times T^2} \times dT$$

4) Il faut apporter de l'énergie à de l'eau liquide pour permettre sa vaporisation donc l'enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau est positive.

Lorsque la température augmente : $dT > 0$, le produit $\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R \times T^2} \times dT > 0$, donc la pression de vapeur saturante

$$p^* \text{ augmente : } \left(\frac{dp^*}{p} \right) > 0$$

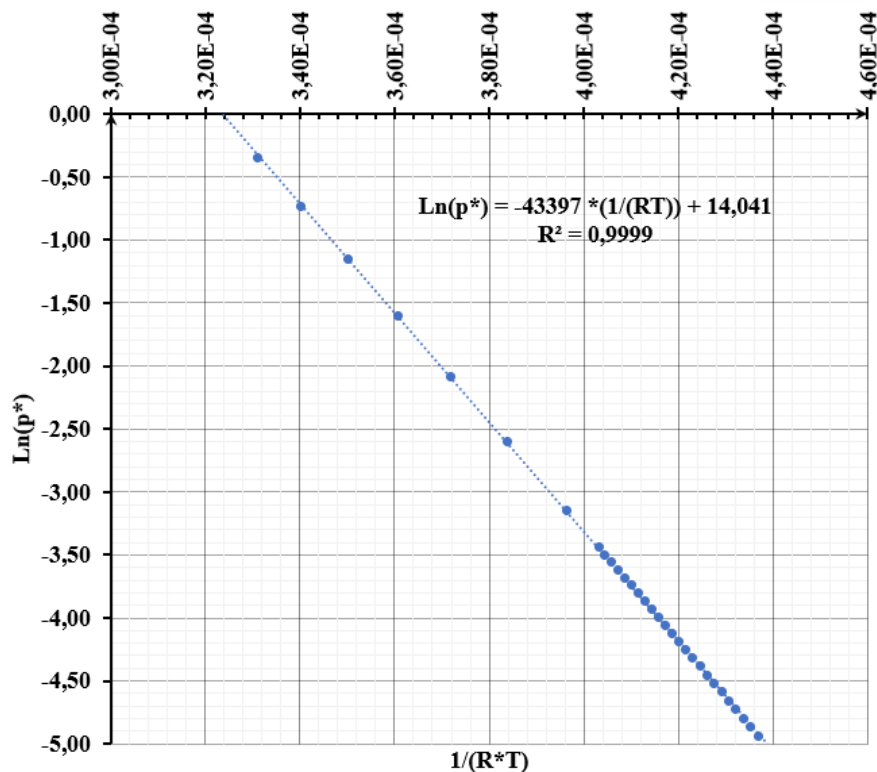
Cette affirmation est confirmée par les données fournies.

5) L'intégration de la loi différentielle obtenue en 3) donne :

$$\ln(p^*) = A - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{où } A \text{ est une constante que l'on ne déterminera pas.}$$

$$\text{On trace donc } \ln(p^*) = f\left(\frac{1}{R \times T}\right)$$

On vérifie que la courbe obtenue est une droite.



On calcule **sa pente** qui est égale à l'opposé de $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$. On obtient : $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 43,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 3 : Propriétés thermodynamiques des GPL purs

$$1) \theta_{p^*C} = \frac{f}{e - \log_{10}(p^*)} - d$$

Composé	$\theta_{vap}(^{\circ}C)$	$T_{vap}(K)$
Propane	-25,43	247,72

2) Le propane est plus volatil que le butane sous la pression 2 bar car sa température d'ébullition est inférieure à celle du butane.

3)

$$\frac{\ln\left(750 \times \frac{p_A^*}{10^5}\right)}{\ln(10)} = e - \frac{f}{d + (T - 273,15)}$$

$$\ln\left(750 \times \frac{p_A^*}{10^5}\right) = e \times \ln(10) - \frac{f \times \ln(10)}{d + (T - 273,15)}$$

$$\ln\left(\frac{750}{10^5}\right) + \ln(p_A^*) = e \times \ln(10) - \frac{f \times \ln(10)}{d + (T - 273,15)}$$

$$\ln(p_A^*) = \left\{ e \times \ln(10) - \ln\left(\frac{750}{10^5}\right) \right\} - \frac{f \times \ln(10)}{(d - 273,15) + T}$$

$$\ln(p_A^*) = e' - \frac{f'}{d' + T}$$

$$e' = e \times \ln(10) - \ln\left(\frac{750}{10^5}\right) = 20,56$$

$$f' = f \times \ln(10) = 1850,84$$

$$d' = d - 273,15 = -26,16$$

$$4-a) \text{ Pour le propane : } \ln(p_A^*) = 20,56 - \frac{1850,84}{-26,16 + T}$$

$$\text{À } 284,03 \text{ K ; } p_A^* = 648343,95 \text{ Pa} = 6,48 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$4-b) V_{m,A}^{*,vap} = \frac{R \times T}{p_A^*}$$

Application numérique :

$$V_{m,A}^{*,vap} = \frac{8,314 \times 284,03}{6,48 \times 10^5} = 3,64 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

4-c) L'équation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dp_A^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_{m,A}^*}{T \times (V_{m,A}^{*,vap} - V_{m,A}^{*,liq})}$$

$$\text{Soit : } \Delta_{vap} H_{m,A}^* = T \times (V_{m,A}^{*,vap} - V_{m,A}^{*,liq}) \times \frac{dp_A^*}{dT}$$

Nous exprimons la dérivée de $\frac{dp_A^*}{dT}$ à partir de l'équation d'Antoine :

$$\frac{dp_A^*}{p_A^*} = \frac{f'}{(d' + T)^2} \times dT$$

$$\frac{dp_A^*}{dT} = \frac{f'}{(d' + T)^2} \times p_A^* = \frac{1850,84}{(-26,16 + 284,03)^2} \times 6,48 \times 10^5 = 1,80 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{vap} H_{m,A}^* = 284,03 \times (3,64 \times 10^{-3} - 86 \times 10^{-6}) \times 1,80 \times 10^4 = 1,82 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$