

TD2 – Changements d'état du corps pur et potentiel chimique

Pour tous les exercices, $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$.

Les exercices associés à l'acronyme « CECP » abordent plus spécifiquement l'étude de changements d'état du corps pur, ceux associés à « PC » s'intéressent au potentiel chimique.

1. CECP : Utiliser le diagramme de Clapeyron (*)

Soit deux isothermes associées aux températures T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$) sur le diagramme (P, v) liquide-vapeur d'un corps pur. A ces températures, la distinction liquide-vapeur existe.

- Tracer l'allure du diagramme de Clapeyron d'un changement d'état liquide-vapeur.
- Placer sur le diagramme les points suivants :
 - A : vapeur saturante à la pression $P^*(T_1)$ en l'absence de liquide
 - B : vapeur sèche à la pression $P^*(T_2)$ et à la température T_1
 - C : mélange liquide-vapeur contenant 1/3 de liquide en masse à la température T_2
 - D : liquide seul à la pression $P^*(T_2)$ et à la température T_2
 - E : intersection de l'isotherme T_1 et de la courbe d'ébullition
- Exprimer en fonction des enthalpies massiques de vaporisation ℓ_1 et ℓ_2 (respectivement à T_1 et T_2), des températures T_1 et T_2 , du coefficient isentropique γ du gaz, de la capacité thermique massique du liquide c_ℓ et la masse molaire M du corps pur, les variations massiques d'enthalpie et d'entropie pendant les transformations suivantes :

D → E

E → A

D → C

B → E

E → C

2. CECP : Fusion de glace (*)

Deux glaçons de 10 g chacun, initialement à -19°C , sont introduits dans un calorimètre rempli initialement de 250 mL d'eau à 25°C . La capacité thermique du calorimètre est négligée.

- Déterminer l'état final du système.
- Calculer l'entropie créée.

Données :

Enthalpie massique de fusion de l'eau à 0°C : $\Delta_{fus}h(0^\circ\text{C}) = 333 \text{ J.g}^{-1}$

Capacité thermique de l'eau liquide : $c_\ell = 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Capacité thermique de l'eau solide : $c_s = 2,1 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

3. CECP : Refroidissement d'une piste de luge (*)

La luge est devenue un sport olympique en 1964 à Innsbruck (Autriche). Pour obtenir une qualité de glace optimale, la piste doit être réfrigérée. On fait ainsi circuler près de 50 tonnes d'ammoniac dans une centaine de kilomètres de canalisation pour assurer 10 cm de glace à -10°C sur l'ensemble de la piste.

Pour modéliser le système de refroidissement, on considère une masse $m = 1 \text{ kg}$ d'ammoniac, dont la phase gazeuse est supposée parfaite, qui suit un cycle réversible de 4 phases :

- A → B : compression adiabatique réversible : l'ammoniac, constitué de vapeur tout juste saturante, est comprimé de la pression de vapeur saturante $P_A = 2,8 \text{ bar}$ à la pression $P_B = 8,6 \text{ bar}$. Il passe de la température $T_A = -10^\circ\text{C}$ à la température T_B .
- B → C : condensation isobare. Le gaz est refroidi de manière isobare (B') puis se liquéfie complètement, à la température $T_C = 20^\circ\text{C}$. La pression est maintenue constante $P_B = P_C$.

- C → D : détente isenthalpique : l'ammoniac est détendu jusqu'à la pression $P_D = P_A$. On note w^v le titre massique en vapeur obtenu en D.
- D → A : vaporisation isobare : sous la piste, l'ammoniac liquide se vaporise totalement sous la pression P_A .

1. Calculer T_B .
2. Tracer le cycle dans un diagramme de Clapeyron en faisant figurer les points A, B, B', C et D ainsi que les courbes de rosée et d'ébullition.
3. Exprimer et calculer les transferts thermiques Q_{AB} , $Q_{BB'}$ et Q_{BC} .
4. Montrer que le titre massique en vapeur au point D vaut :

$$w^v = \frac{c_a^l(T_C - T_D)}{\Delta_{vap}h(T_D)}$$

Où c_a^l est la capacité thermique massique de l'ammoniac liquide. On introduira les enthalpies massiques $h^l(T_C)$, $h^l(T_D)$ et $h^v(T_D)$ pendant les calculs intermédiaires. Faire l'application numérique.

5. Exprimer et calculer le transfert thermique Q_{DA} lors de l'évaporation sous la piste.
6. Définir, en justifiant soigneusement, l'efficacité frigorifique puis l'exprimer en fonction de Q_{DA} et Q_{BC} . Faire l'application numérique.

Données :

- Enthalpies massiques de vaporisation de l'ammoniac :
 - $\Delta_{vap}h(293 K) = 1,2 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
 - $\Delta_{vap}h(263 K) = 1,3 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Capacité thermique massique de l'ammoniac liquide : $c_a^l = 4,7 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Rapport des capacités thermiques de l'ammoniac gazeux : $\gamma = 1,3$
- Masse molaire de l'ammoniac : $M = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. CECP : Pierres de refroidissement (Question ouverte type oral Agro-Veto)

La stéatite est une roche très tendre, principalement composée de talc. D'un point de vue physique, elle est résistante mais suffisamment molle pour être façonnée à l'aide d'outils simples. Ces roches possèdent une capacité thermique élevée. Elle peut servir d'alternative aux glaçons pour refroidir les boissons. L'avantage principal étant que contrairement au glaçon, la pierre ne fond pas et ne risque pas de dénaturer le goût de la boisson par dilution.



Combien de pierres à whisky conservées dans un freezer à -6°C faut-il placer dans un verre pour refroidir son contenu de la même manière qu'un seul glaçon ?

5. CECP : Mesure expérimentale d'une enthalpie de vaporisation (Exercice ouvert) (**)

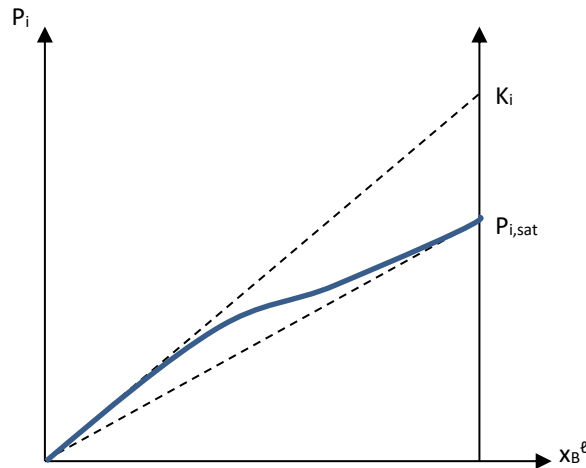
Un récipient calorifugé est placé sur le plateau d'une balance. Le récipient contient de l'eau maintenue à ébullition à 100°C par une résistance électrique parcourue par un courant d'intensité constante. La vapeur s'échappe du récipient par un orifice vers l'atmosphère de pression constante.

Après avoir taré le récipient, on repère la position de l'aiguille sur la balance, qui servira de point origine. On ajoute une masse de 2,0 g sur le plateau contenant le récipient. La résistance est alimentée par un courant d'intensité $I = 2,5 \text{ A}$. La tension à ses bornes est égale à $U = 5,0 \text{ V}$. Le retour de l'aiguille à sa position origine est obtenue au bout de $t = 400 \text{ s}$.

1. Calculer la chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau à 100°C .
2. Critiquer la méthode de calcul et le résultat obtenu.

6. PC : Loi de Raoult et de Henry (*)

Les liquides s'évaporent spontanément. Par conséquent, les constituants du liquide peuvent se trouver en phase gaz. La pression partielle à l'équilibre P_i relative au constituant i est reliée à sa concentration au sein de la phase liquide. Le graphique expérimental illustrant la dépendance de P_i vis-à-vis de la fraction molaire x_i^l est reproduit plus bas. Il présente deux asymptotes dont l'exercice cherche à établir les équations.



Les asymptotes sont recherchées dans les deux cas limites suivants :

- Le constituant i est quasiment pur au sein du liquide,
- Le constituant i est infiniment dilué au sein du liquide.

Situation 1 : La phase liquide contient deux constituants dont i . Le mélange liquide est considéré idéal. La phase liquide est en équilibre avec une phase gazeuse, considérée parfaite, contenant les deux mêmes constituants.

1. Exprimer le potentiel chimique du constituant i dans chacune des deux phases.
2. Faire de même dans le cas où le liquide correspond à i pur.
3. Exprimer la loi de Raoult qui traduit l'équilibre du constituant i sous les deux phases idéales : $P_i = x_i^l P_{sat,i}$

Situation 2 : La phase liquide est une solution : le constituant i est cette fois dissous dans un solvant. La solution est supposée infiniment diluée. La solution est en équilibre avec une phase gazeuse parfaite contenant les mêmes constituants.

4. Exprimer le potentiel chimique du constituant i dans chacune des deux phases.
5. Exprimer la loi de Henry qui traduit l'équilibre du constituant i soluté : $P_i = K_i \cdot x_i^l$

Comparaison avec l'expérience :

6. Faire le lien entre le graphique expérimental et les expressions établies en 3 et 5.

7. PC : Mélange de deux gaz (*)

Un récipient de 10 L, aux parois calorifugées, est séparé en deux compartiments de mêmes volumes :

- Le premier contient du diazote sous une pression de 2 bar à 300 K ;
- Le second contient du dioxygène sous une pression de 1 bar, à 300 K.

On enlève la paroi de séparation : les deux gaz, supposés parfaits, se mélangent à température constante.

1. Déterminer la variation d'enthalpie libre ΔG_{mel} au cours du mélange des deux gaz.
2. En déduire les grandeurs de mélange ΔH_{mel} et ΔS_{mel} . Commenter.

8. PC : Partage du diiode dans l'eau et le cyclohexane (**)

Cet exercice débute par l'étude d'une solution diluée, supposée idéale, formée par dissolution d'un unique soluté (noté 2) dans un solvant (noté 1). En négligeant la dépendance du potentiel chimique vis-à-vis de la pression, donner l'expression, à une température T donnée :

1. Du potentiel chimique $\mu_{2,C}$ du soluté en fonction de la concentration molaire C_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,C,\infty}^o$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires.
2. Du potentiel chimique du soluté $\mu_{2,x}$ en fonction de sa fraction molaire x_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,x,\infty}^o$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée dans l'échelle des fractions molaires.
3. Du potentiel chimique μ_1 du solvant en fonction de sa fraction molaire x_1 et du potentiel chimique standard μ_1^o défini par référence au corps pur liquide.

Application au diiode

4. Sachant que la solubilité du diiode (soluté noté 2) dans l'eau pure à 25 °C vaut : $s = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en déduire les valeurs des potentiels chimiques standard dans l'eau du diiode $\mu_{2,C,\infty}^{o,aq}$ et $\mu_{2,x,\infty}^{o,aq}$. On pose $\mu_{I_2}^{o,s} = 0$ à 25 °C.

Équilibre de partage du diiode entre 2 solvants

On réalise, à 25 °C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane CCl_4 non miscible à l'eau. La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $C_{I_2}^{org} = 7,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage.

On titre 100,0 mL de cette solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration égale à $1,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; L'équivalence est observée à $V = 13,7 \text{ mL}$.

5. Rappeler comment procéder pour déterminer une concentration molaire par spectrophotométrie.
6. Comment repère-t-on l'équivalence dans le titrage de la phase aqueuse ?
7. À partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 noté $\mu_{2,C,\infty}^{o,org}$.
8. Commentez ce résultat.

Données à 25 °C : $E^\circ(I_2(aq)/I^-) = 0,62 \text{ V}$ $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$

9. PC : Etude de documents : Montée de la sève dans les arbres (***)

Doc 1 : Mécanismes de la montée de la sève dans les arbres

Certains arbres comme les séquoias dépassent 100 mètres de hauteur, quel mécanisme est capable de faire monter un liquide aussi haut ? Bien des hypothèses ont été formulées : pression atmosphérique, capillarité, pression osmotique...

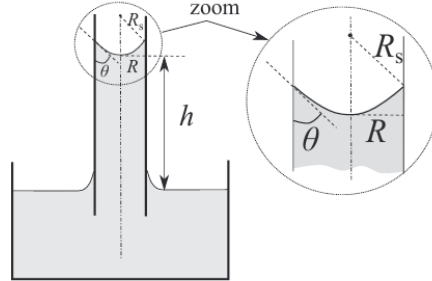
Si la pression atmosphérique qui s'exerce sur le sol et se transmet à la sève par l'intermédiaire des racines était responsable du phénomène, la hauteur maximale serait d'environ 10 mètres.

La capillarité qui permet à un liquide de monter dans un tube très fin, ne permettrait pas de monter de plus d'un mètre.

Les membranes des racines sont perméables à l'eau mais ne laissent pas passer les solutés (sels minéraux et autres substances) contenus dans la sève. L'eau extérieure aux racines va donc passer à travers la membrane pour rééquilibrer les concentrations en solutés, c'est l'osmose. Certains arbres, comme l'érable, ont au début du printemps, une sève très riche en sucres ($C_{12}H_{22}O_{11}$) qui peut atteindre 20 à 30 grammes par litre. Dans ce cas, la hauteur atteinte ne serait que d'une vingtaine de mètres. Aucun de ces mécanismes ne permet à lui seul d'expliquer la montée de la sève dans les grands arbres. Le mécanisme principal est la transpiration au niveau des feuilles où 90 % de l'eau de la sève s'évapore. L'eau évaporée est constamment remplacée par de l'eau en provenance des racines. Le moteur qui fait monter la sève est le Soleil. Le Soleil tire un fil de sève continu des racines jusqu'aux feuilles. Il faut donc que la sève, qui est un liquide, puisse s'étirer suffisamment sans se rompre malgré tout. Etirer un liquide avec une force croissante finit par casser le liquide, il se forme des bulles de vapeur d'eau, c'est le phénomène de cavitation. Dans le canal où apparaît une micro-bulle l'ascension s'arrête, l'arbre subit une embolie et la sève doit suivre d'autres canaux.

Doc 2 : Capillarité et tension superficielle

A l'interface entre un liquide et un gaz, les forces de tension superficielle tendent à réduire la surface de contact et elles créent du côté concave (intérieur de la) une surpression par rapport au côté convexe dont l'expression est, pour une interface sphérique : $2\sigma/R_s$, σ est la constante de tension superficielle entre les deux phases et R_s est le rayon de l'interface sphérique. Lorsque l'on plonge un tube de verre fin très propre, cylindrique et de faible rayon R dans un liquide, on constate que celui-ci s'élève dans le tube d'une hauteur h .



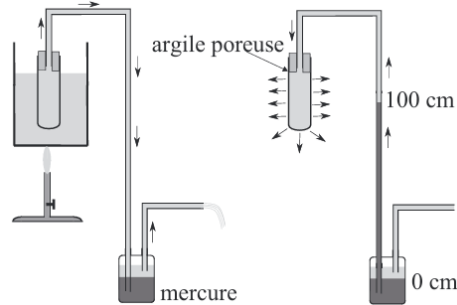
Le ménisque a la forme d'une calotte sphérique qui se raccorde aux parois avec un angle θ .

Tension superficielle de l'eau à 20 °C : $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

Rayon des canaux de xylème : $R \approx 25 \mu\text{m}$ (conifères) à $200 \mu\text{m}$ (chênes).

Doc 3 : Transpiration des plantes modélisée par l'expérience de J. Böhm

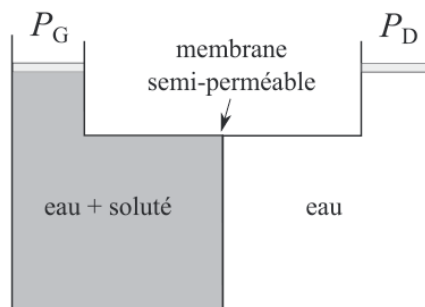
L'essentiel de la sève s'évapore dans l'atmosphère au niveau des feuilles. Un analogue de ce mode de transport est donné par l'expérience de J. Böhm (1893). Un récipient en argile poreuse est plongé dans un bain d'eau bouillante. L'eau du récipient est siphonnée, par l'intermédiaire d'un tube capillaire, au travers d'une bouteille contenant du mercure. Lorsque l'on retire le bain bouillant, on constate que l'eau reflue dans le tube en tirant à elle une colonne de mercure qui peut atteindre 1m de hauteur :



Questions sur des notions du programme en lien avec le thème :

1. Rappeler la relation fondamentale de la statique des fluides et préciser l'expression de la pression à une profondeur z dans un fluide incompressible en fonction des données adéquates.

On considère un récipient, formé de deux compartiments, de même volume V et à la même température T , séparés par une membrane perméable au solvant A mais non aux solutés B_i . Le compartiment de gauche G contient une solution de sucres, celui de droite D le solvant pur. On notera $\mu_A^*(T, P) = \mu_A^0(T, P) + V_{m,A}(P - P^0)$ le potentiel chimique de A pur.



- Montrer que, sous certaines hypothèses que l'on précisera, la surpression $\pi = P_G - P_D$ qui s'exerce dans le compartiment G, appelée pression osmotique, est de la forme $\pi = RT \frac{(\sum n_i)}{V}$ où n_i est la quantité de matière du soluté B_i .

Analyse de documents

- Proposer une explication pour la valeur de 10 m donnée pour la hauteur maximale que pourrait atteindre la sève si la pression atmosphérique était responsable de la montée de la sève.
- Estimer la pression osmotique de la sève par rapport à l'eau et la hauteur à laquelle la sève peut s'élever sous l'effet de cette surpression.
- Exprimer la pression du liquide sous le ménisque de deux façons différentes et montrer la loi de Jurin : $h = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{\rho g R}$ où ρ est la masse volumique du liquide et g l'accélération de pesanteur.
- Estimer la hauteur à laquelle la sève peut s'élever par capillarité.
- Quelle est la pression dans le tube au niveau de l'interface eau/mercure dans le tube capillaire du document 3 ? En quoi est-ce remarquable ? On pourra utiliser les mmHg pour estimer la pression (la pression atmosphérique est égale à 760 mmHg).

10. PC : Potentiel hydrique (***)

Une cellule végétale peut être décrite, dans un modèle très simplifié, comme une poche (la vacuole) contenant une solution aqueuse et entourée d'une membrane, elle-même entourée par une paroi rigide. La membrane est semi-perméable, c'est-à-dire perméable à l'eau et imperméable au soluté.

On considère de l'eau dans un mélange à une température T et une pression P . La fraction molaire de l'eau est notée x_e .

- Rappeler la définition de l'état standard de l'eau.
- Établir l'expression du potentiel chimique de l'eau pure à une température T et à une pression P , notée $\mu_e^*(T, P)$ en fonction du potentiel chimique standard $\mu_e^0(T)$, du volume molaire V_{me} de l'eau, de la pression P et de la pression standard P° .
- Écrire l'expression du potentiel chimique $\mu_e(T, P, x_e)$ de l'eau dans un mélange idéal, à une température T , une pression P en fonction de V_{me} , T , P , x_e et P° .

On définit le potentiel hydrique de la cellule par : $\Psi = \frac{\mu_e(T, P, x_e) - \mu_e^0(T)}{V_{me}}$, où $\mu_e(T, P, x_e)$ est le potentiel chimique de l'eau dans la solution. On peut montrer que le potentiel hydrique de la solution peut s'écrire $\Psi = P_T - \pi$ où P_T est la pression de turgescence, égale par définition à la différence entre la pression et la pression standard, et π est la pression osmotique.

- Exprimer le potentiel hydrique en fonction de P , T et x_e .
- Que vaut le potentiel hydrique lorsque la cellule est à l'équilibre ?
- En précisant les hypothèses employées, montrer que la pression osmotique se met sous la forme $\pi = C_S RT$, où C_S est la concentration en soluté.
- Calculer la pression de turgescence d'une cellule végétale contenant un soluté de concentration $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, à une température de 298 K, en équilibre avec de l'eau pure à la pression standard.

