

1 – Changement d'état du corps pur

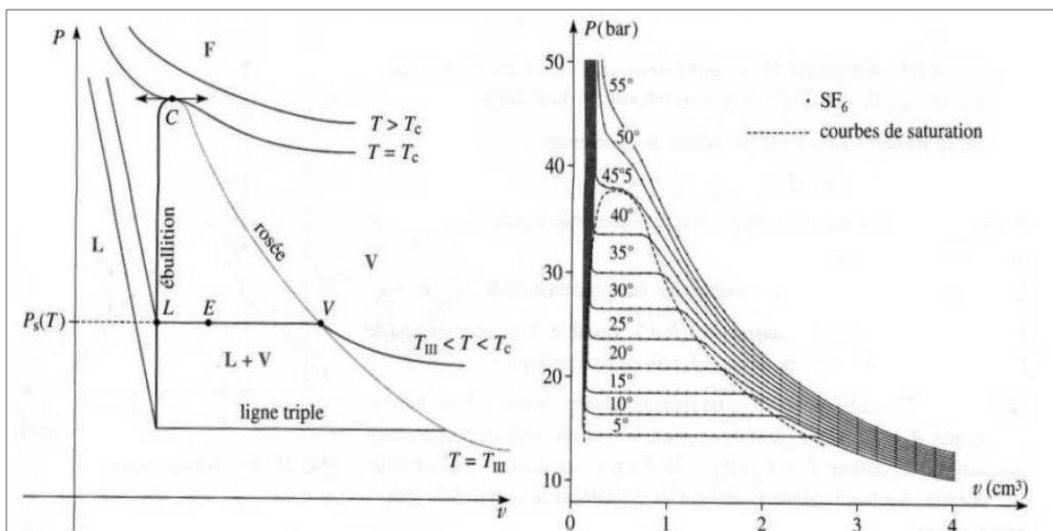
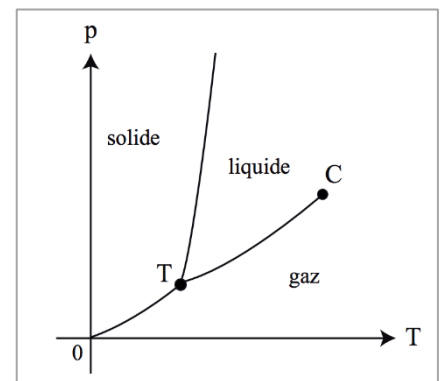
1 – Outils de description des changements d'état physique

1.1. Vocabulaire

- Rappeler le nom des différents changements d'état.
- Classer les différents états physiques par ordre d'entropie molaire croissante.
- Indiquer le sens du transfert thermique pour chacun.

1.2. Outils graphiques

- Rappeler l'allure des diagrammes :
 1. (P,T) pour un corps pur quelconque et pour l'eau pure :
 - Courbes de fusion, vaporisation, sublimation
 - Points critique et triple
 2. (P,v) pour l'équilibre liquide-vapeur du corps purs :
 - Courbe de saturation (rosée + ébullition)
 - Isothermes d'Andrews



- Montrer qu'un système, constitué d'un corps pur en équilibre sous deux phases, est monovariant. Quelle(s) conséquence(s) pratique(s) en découle(nt) ?
- Rappeler la définition de la pression de vapeur saturante. Où peut-on la lire sur les deux graphiques précédents ?

1.3. Théorème des moments

- Rappeler l'expression du théorème des moments pour l'équilibre liquide-vapeur.
- En déduire les expressions massiques de grandeurs extensives (h, s, u, v) à l'équilibre liquide-vapeur du corps pur.

2 – Approche thermodynamique du changement d'état

2.1. Condition d'équilibre ou d'évolution

- Pour le corps pur sous deux phases, à P et T fixées, montrer que le changement d'état se produit si le potentiel chimique du constituant n'a pas la même valeur dans les deux phases.
- Dans quel sens se produit le changement d'état ?
- Quand un corps pur est-il à l'équilibre sous deux phases ?
- Conséquences : En utilisant les expressions du potentiel chimique,
 1. décrire l'existence d'une pression osmotique entre deux compartiments présentant des concentrations différentes en un soluté. Relier la valeur de la pression osmotique aux concentrations du soluté dans les deux compartiments.
 2. relier la pression partielle et sa fraction molaire d'une espèce au sein d'une solution liquide, à l'équilibre liquide-vapeur.

2.2. Grandeurs numériques

- Définir l'enthalpie massique (ou molaire) de changement d'état. Indiquer son signe pour chacun des changements d'état.
- Définir l'entropie massique (ou molaire) de changement d'état. Indiquer son signe pour chacun des changements d'état.
- Etablir la relation entre enthalpie et entropie de changement d'état.
- *Pourquoi ne peut-on pas utiliser l'identité thermodynamique relative à H ici ?*

Exercices d'application

Exercice 1 :

- 1) Dans un calorimètre adiabatique de capacité thermique négligeable contenant $m = 200$ g d'eau à $\theta_0 = 25,0$ °C, on ajoute $m' = 10,0$ g de glace à $\theta_1 = -5,00$ °C. La température finale du système est de $\theta_F = 19,9$ °C.
 - a) Déterminer l'enthalpie massique de fusion de l'eau.
 - b) Calculer la variation d'entropie de la masse d'eau M et celle de la masse d'eau m. Conclure.
- 2) Dans un calorimètre adiabatique de capacité thermique négligeable contenant une masse $m = 200$ g d'eau à la température $\theta_1 = 50$ °C, on laisse tomber une masse $m' = 200$ g de glace à la température $\theta_2 = -10,0$ °C. Le mélange atteint un état d'équilibre à la température θ_f . Déterminer la température θ_f et la composition du système dans l'état final.

Données : Capacités thermiques massiques : eau liquide $C_L = 4,18$ J.g⁻¹.K⁻¹ ; glace $C_S = 2,10$ J.g⁻¹.K⁻¹

Exercice 2 :

Une masse de 1 kg d'eau liquide est contenue dans un récipient fermé par un piston, à 100 °C, sous $P = 1$ bar. Le piston est déplacé très lentement jusqu'à atteindre la pression de 0,80 bar, l'ensemble étant maintenu dans un thermostat à 100 °C. Calculer le transfert thermique et le travail reçus par l'eau contenue dans le piston, ainsi que les variations de l'énergie interne, de l'enthalpie et de l'entropie.

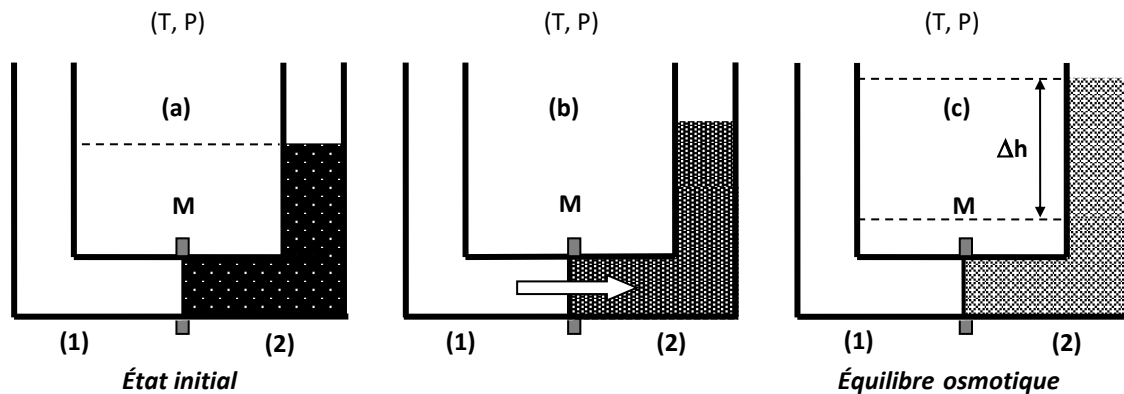
Données : chaleur latente de vaporisation de l'eau : $\ell_{\text{vap}} = 2,25 \cdot 10^6$ J.kg⁻¹, coefficient d'adiabaticité de l'eau vapeur : $\gamma = 1,3$.

AD Pression osmotique... Quelques éléments théoriques

Description

On suppose que deux compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant. Le compartiment de gauche contient du solvant pur, celui de droite, contient est une solution (solvant + soluté).

Le phénomène d'osmose se manifeste par un flux de solvant depuis la zone la plus diluée vers la zone la plus concentrée. Ce flux tend à rapprocher les concentrations en soluté dans les deux compartiments sans toutefois les rendre égales. En effet, le flux de solvant vers la zone concentrée y entraîne l'apparition d'une surpression qui stoppe le flux de solvant.



Modélisation grâce au potentiel chimique

Le solvant étant en capacité de changer de compartiment (il est donc présent sous deux phases), la situation d'équilibre finale peut être modélisée par l'égalité du potentiel chimique du solvant dans les deux compartiments.

On cherche donc à exprimer ce potentiel chimique¹ en deux points de même altitude, situés de part et d'autre de la membrane.

A l'état initial, les hauteurs de liquide étant les mêmes dans les deux compartiments, la pression est la même en deux points situés de même altitude. En revanche, la concentration du soluté étant différente dans les deux compartiments, les valeurs prises par le potentiel chimique du solvant sont différentes dans les deux compartiments.

- Expressions du potentiel chimique du solvant dans les deux compartiments :

- Sens du flux de solvant :

¹ Dans cette situation, il n'est pas possible de négliger l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée car la pression joue ici un rôle prépondérant.

L'état final est associé à l'égalité du potentiel chimique du solvant dans les deux phases/compartiments. A la différence de l'état initial, les hauteurs de liquide ne sont plus les mêmes dans les deux compartiments. Par conséquent, la pression régnant en des points de même altitude, situés de part et d'autre de la paroi ne sont plus égales.

- *Expressions du potentiel chimique du solvant dans les deux compartiments :*

- *Expression de la pression osmotique :*

- *Lien avec la concentration finale en soluté dans le compartiment de droite :*

Osmose inverse :

L'osmose inverse est mise en œuvre dans les techniques de dialyse et de fabrication d'eau potable par dessalement d'eau de mer.

L'application d'une surpression, de valeur supérieure à la pression osmotique, sur le compartiment « concentré » engendre un flux de solvant vers le milieu le plus dilué.

Cela a pour effet d'extraire le solvant du compartiment concentré pour le débarrasser d'espèces non souhaitées (sel pour l'eau de mer, déchets organiques pour le sang). Ces « impuretés » sont bloquées par la paroi semi-perméable.