

Ksimo

UNIVERSITE IBN ZOHR  
FACULTE DES SCIENCES-AGADIR  
Département de Chimie

## SMC4 : Thermodynamique chimique

**I- Potentiel Chimique dans un système homogène - Application au calcul de  $\mu_i$ , de  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  et  $\Delta S$  dans le cas d'un mélange de gaz parfaits.**

Un système est formé de plusieurs constituants dont le nombre  $n_i$  du  $i^{\text{ème}}$  constituant peut varier (système ouvert, ou système fermé de composition variable). On désignera par  $P$  et  $T$  la pression du système homogène.

1°) Exprimer le potentiel chimique  $\mu_i$  du  $i^{\text{ème}}$  constituant en fonction des dérivées partielles des fonctions d'état  $U, S$  ou  $G$  par rapport au nombre  $n_i$  de moles.

2°) Exprimer les dérivées partielles du  $\mu_i$  :  $(\partial\mu_i/\partial T)_{P, n_i}$  et  $(\partial\mu_i/\partial P)_{T, n_i}$  en fonction de l'entropie molaire partielle ou de volume molaire partiel de ce constituant.

3°) En utilisant la relation obtenue pour  $(\partial\mu_i/\partial P)_{T, n_i}$ , exprimer le potentiel chimique du  $i^{\text{ème}}$  constituant d'un mélange de gaz parfaits en fonction de sa pression partielle  $P_i$  et de sa température  $T$ .

4°) On considère un système formé d'un récipient séparé en trois compartiments (grâce à deux cloisons diathermanes) qui contiennent respectivement, à la même pression  $P$  et à la même température  $T$ ,  $n_1$  moles de gaz  $A_1$ ,  $n_2$  moles de gaz  $A_2$  et  $n_3$  moles de gaz  $A_3$ .

Déterminer, lorsqu'on retire les deux cloisons :

- a- Les variations d'énergie interne  $\Delta U$ , et d'enthalpie  $\Delta H$  de système.
- b- La variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  du système
- c- La variation d'entropie  $\Delta S$  du système.

Application numérique :  $T = 273^\circ\text{K}$  ;  $n_1 = 1$  ;  $n_2 = 2$  et  $n_3 = 1$

**II- Fusion et vaporisation. Diagrammes d'équilibre (P,T)**

A  $0^\circ\text{C}$ , les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation de l'eau sont respectivement  $\Delta_{\text{fus}} = 335 \text{ KJ/Kg}$  et  $\Delta_{\text{vap}} = 2375 \text{ kJ/Kg}$ . La température et la pression au point triple sont  $\theta = 0,01^\circ\text{C} \cong 0^\circ\text{C}$  et  $P_0 = 4,6 \text{ mm de mercure}$ .

On donne : - masse volumique de l'eau liquide :  $\rho_1 = 1 \text{ Kg/l}$   
 - densité de la glace :  $d = 0,915$   
 - densité de la vapeur d'eau :  $d' = 0,625$   
 - masse volumique de l'air :  $a_0 = 1,3 \text{ g/l}$ .

1°) Calculer, au point triple, les pentes des courbes de fusion, de vaporisation et de sublimation de l'eau, dans le diagramme (P,T), en  $\text{atm.K}^{-1}$ .

2°) Ecrire les équations de la courbe de fusion (assimilée à une droite) et de la courbe de vaporisation (d'équation  $p = a e^{-b/T}$ ). On rappelle qu'à 100°C la pression de vapeur saturante de l'eau vaut 1 atmosphère.

Représenter les états d'équilibre de l'eau dans le diagramme (P,T).

3°) On considère de la glace, prise à -0,5°C sous 100 mm de mercure. On opère une compression isotherme, calculer la pression à partir de laquelle la glace commence à fondre.

4°) a- On opère un échauffement isobare à la pression de 100 mm de mercure, sur de la glace prise à -0,5°C. Déterminer à quelles températures se produiront la fusion et la vaporisation.

b- Que se passe-t-il si l'échauffement isobare a lieu à une pression inférieure à  $P_0$ ?

### III- Diagramme de Phase de Dioxyde de Carbone

1-En partant de la relation de Clapeyron liant la pression et la température à un équilibre de changement de phase, établir la relation de Clausius-Clapeyron reliant ces deux variables intensives à l'équilibre de changement de phase entre une phase condensée et la phase gazeuse.

2-On donne dans les tableaux ci-dessous les coordonnées de deux points de la courbe de vaporisation  $\text{CO}_2$ .

Points de la courbe de vaporisation :

|          |      |      |
|----------|------|------|
| P en atm | 34,4 | 56,6 |
| T en °C  | 0    | 20   |

On suppose que les chaleurs latentes de changement de phase de  $\text{CO}_2$  pur sont constantes.

Calculer la chaleur latente de vaporisation  $\Delta H_{\text{vap}}$  et établir la relation reliant  $T_{\text{vap}}$  à  $P_{\text{vap}}$  sous la forme de :  $\ln P_{\text{vap}} = A / T_{\text{vap}} + B$ .

3-La relation reliant la pression de vapeur saturante de sublimation à la température de sublimation est donnée par l'équation suivante :

$$\ln P_{\text{sub}} = -4371,9 / T_{\text{sub}} + 21,81$$

Calculer les coordonnées du point triple

4- Le dioxyde de carbone solide (carboglance) trouve une importante application dans l'obtention des basses températures. Quelle température peut-on espérer atteindre sous une pression de 1 atmosphère ?

5- Tracer le diagramme de phase de  $\text{CO}_2$  pur : En plus du point triple indiquer les points et les coordonnées des question 2 et 4 (sans respecter l'échelle)

Données :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;  $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$



## \* Série N° 1 \*

I - Potentiel Chimique dans un système homogène :

1) Expression du potentiel chimique  $\mu_i$  du  $i^{\text{ème}}$  constituant en fonction de  $\frac{\partial U}{\partial n_i}$ ,  $\frac{\partial S}{\partial n_i}$  ou  $\frac{\partial G}{\partial n_i}$

Pour un système ouvert ou fermé, les expressions des fonction d'état  $U$ ,  $S$  et  $G$  sont :

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1) \text{eq}$$

Si on a un système isolé on :

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i \quad (2) \text{eq}$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3) \text{eq}$$

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i} \\ &= -T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_j \neq i} \\ &= \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \end{aligned} \quad (4) \text{eq}$$

2) Expression de  $\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{P, n_i}$  et  $\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{P, n_i}$  en fonction de  $\bar{S}_i$  et  $\bar{V}_i$  :

La fonction de l'enthalpie libre ( $G$ ) est une fonction d'état sa différentielle totale est exacte c-à-d qu'elle est égale à la somme des différentielle partielles par rapport à chaque constituant "Variable"



$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$(3) \text{ eq} \Rightarrow \begin{cases} -S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} \\ \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \end{cases}$$

$dG$  est une différentielle totale exacte.

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} \left( \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \right)_{P, n_i}$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} (-S)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i}$$

$$- \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i}$$

$$\boxed{-\bar{S}_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i}} \quad (5) \text{ eq}$$

$$(3) \text{ eq} \Rightarrow \begin{cases} V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} \\ \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \end{cases}$$

$dG$  est une différentielle totale exacte :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial P} (\mu_i)_{T, n_i}$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i}$$

$$\boxed{\bar{V}_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i}} \quad (6) \text{ eq}$$

Volume molaire partielle de constituant.



### 3°) Expressions du potentiel chimique du $i^{\text{ème}}$ constituant d'un mélange de Gaz Parfaits :

mélange de gaz parfaits  $P_i V = n_i RT \Rightarrow V \in P_i = RT \in n_i$

ou  $P V_i = n_i RT \Rightarrow P \in V_{\text{tot}} = RT \in n_{\text{tot}}$

$V_{\text{tot}}$  = Volume des mélanges.

$P$  = Pression des mélanges.

donc :

$$V = n_i \frac{RT}{P_i} \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \frac{RT}{P_i}$$

$$\boxed{\bar{V}_i = \frac{RT}{P_i}}$$

Remarque :

Pour un mélange de Gaz parfait on a  
Volume molaire Partiel  $\rightarrow \bar{V}_i = V_i^* \leftarrow$  volume molaire du corps pure du constituant  $i$

On remplace dans l'expression (6)

$$\begin{aligned} \frac{RT}{P_i} &= \left( \frac{\partial u_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} \\ &= \left( \frac{\partial u_i}{\partial P_i} \right)_{T, n_i} \end{aligned}$$

$$u_i = f(T, P, n_i) \text{ à } T \text{ et } n_i$$

$$u_i(T, n_i) = f(P) = f(P_i)$$

une variation de  $u_i$  en fonction de  $P_i$  est proportionnelle à une variation de  $u_i$  en fonction de  $P$



$$du_i(T, n_i) = \frac{RT}{P_i} dP_i$$

$$u_i(T) = u_i^\circ(P) + RT \ln P_i$$

avec  $u_i^\circ(T) =$  Potentielle chimique de  $i^{\text{ème}}$  constituant dans état standard ( $P = 1 \text{ atm}$ ) à la température  $T$

4°)

#### a) Les variations d'énergie interne $\Delta U$ et $\Delta H$ de système

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

$$U_{\text{GP}} = f(T)$$

$$\Delta U = 0 \quad \text{car : } T = \text{cte}$$

C-à-d L'énergie interne de système gazeux ne varie pas :  $Q = 0$ ,  $w = 0$ , ( $V = \text{cte}$ )

$$* \quad H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

$$P = \text{cte}, \quad V = \text{cte}, \quad \Delta PV = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U = 0$$

ce qui est normale car l'enthalpie  $H$  pour les gaz parfaits ne dépend que de  $T$  ( $T = \text{cte} \Rightarrow \Delta H = 0$ )

#### b) la variation d'enthalpie libre $\Delta G$ du système :

Pour le constituant  $(i)$  du mélange des gaz parfaits l'expression de  $u_i$  est donnée par l'éq (7)

$$u_i(P, T) = u_i^\circ(T) + RT \ln P_i$$

$$x_i = \frac{P_i}{P} \Rightarrow P_i = x_i P$$

L'enthalpie libre du mélange idéale est :



$$G_m \text{ (Après mélange)} = \sum_i n_i \mu_i \quad \text{'identité d'Euler'}$$

$$G_m = \sum_i n_i ( \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i )$$

$$= \sum_i n_i ( \mu_i^\circ(T) + RT \ln P ) + RT \sum_i n_i \ln x_i$$

L'enthalpie libre de système avant mélange :

$$G = \sum_i n_i ( \mu_i^\circ(T) + RT \ln P )$$

$\Rightarrow$  Le mélange s'accompagne donc de la variation  $\Delta G$ .

$$\Delta G = G_m - G$$

$$= RT \sum_{i=1}^3 n_i \ln x_i$$

A.N :

## I°) Fusion et Vaporisation. Diagrammes d'équilibre (P,T) :

1°) Calculons les pentes des courbes de fusion de vaporisation et de sublimation:

$$L_{\text{fusion}} = \Delta H_{\text{fusion}} = 335 \text{ KJ / Kg}$$

$$L_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} = 2375 \text{ KJ / Kg}$$

Au point triple :

$$T_{\text{pt}} = 0,01^\circ\text{C} \approx 0^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{pt}} = 4,6 \text{ mmHg}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O liq}} = \rho_1 = 1 \text{ Kg/l} \quad "1 \text{ g/ml}"$$

$$d_{\text{glace}} = d = 0,915$$

$$d_{\text{solide}} = \frac{\rho_{\text{solide}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O liq}}} = \frac{\rho_{\text{glace}}}{\rho_1}$$

$$\rho_{\text{glace}} = d \rho_1$$

\* Densité de la vapeur d'eau  $d' = 0,625$

$$d' = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} (\text{gaz})}{\rho_{\text{air}}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O Vapeur}}}{a_0}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O (Vapeur)}} = d' \cdot a_0$$



Pour question 1 :

au point triple de l'eau :

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_c = \frac{\Delta H_c}{T_c \Delta V_c} = \frac{L_c}{T_c \Delta V_c}$$

\* Relation de Clapeyron

$L_c$  : la chaleur latente de changement de phase

$\Delta V_c$  : la variation de volume, accompagnant le changement de phase

$T_c$  : la température de changement de phases.

\* Pour Les unités :

- Si  $L_c$  en J/mol  $\Rightarrow \Delta V$  relative à 1 mole

- Si  $L_c$  en J/kg (J/g)  $\Rightarrow \Delta V$  relative à l'unité massique.

Supposons qu'on a :

$L_{c \text{ molaire}} \Rightarrow \Delta V_{\text{molaire}}$

$$L_{c \text{ molaire}} = M \times L_{c \text{ massique}}$$

J/mol                  J/mole                  J/g

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_c = \frac{L_{c \text{ molaire}}}{T_c \Delta V_{\text{molaire}}} = \frac{M \times L_{c \text{ massique}}}{T_c \cdot M \times \Delta V_{\text{massique}}}$$

Remarque :

∀ l'unité  $L_c$  et  $\Delta V$ ,

$\left. \frac{dP}{dT} \right|_c$  à la même valeur



$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{fusion}} = \frac{L_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}} * \Delta V_{\text{fusion}}}$$

Relation de clapeyron relative ↗  
à l'eq solide  $\rightleftharpoons$  liq

$\Delta V_{\text{fusion}} \Rightarrow \Delta V_{\text{fus}}$  relatif à 1 kg

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{fusion}} &= V_{\text{liq}} - V_{\text{solide}} = \frac{m}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} (\text{liq})} - \frac{m}{\rho_{\text{glace}}} \\ &= \frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{d \cdot \rho_i} \\ &= \frac{1}{\rho_i} \left( 1 - \frac{1}{d} \right) \end{aligned}$$

$$\Delta V_{\text{fusion}} = \frac{d-1}{\rho_i d}$$

Alors:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{fusion}} = \frac{L_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}} * \frac{d-1}{\rho_i d}} = \frac{L_{\text{fusion}} * \rho_i * d}{T_{\text{fusion}} (d-1)}$$

A.N:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{fusion}} &= \frac{335 \cdot 10^3 \times 10^3 \times 0,917}{273,16 \times (0,915 - 1)} \\ &= -1,32 \cdot 10^7 \text{ Pa K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_i &= 1 \text{ kg/l} \\ &= 1 \text{ kg}/10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= 10^3 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{fusion}} = -132 \text{ atm} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$$

b) Calcul de la pente relative à l'équation de vaporisation

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{vap}} = \frac{L_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}} * \Delta V_{\text{vap}}}$$



$$L_{\text{vap}} = 2375 \times 10^3 \text{ J/Kg}$$

$$\Delta V_{\text{vap}} = V_{\text{Gaz}} - V_{\text{Liq}} \approx V_{\text{Gaz}} = \frac{m}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Gaz})} = \frac{1}{d' a_0}$$

donc :

$$\begin{aligned} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{vap}} &= \frac{L_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}} \cdot 1} \times d' a_0 \\ &= \frac{2375 \times 10^3 \cdot 0,625 \times 1,3}{273,16} \\ &= 7,1 \cdot 10^3 \text{ Pa K}^{-1} \end{aligned}$$

m en Kg

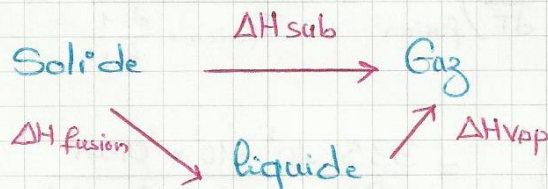
$$a_0 = 1,3 \text{ g/l}$$

$$= 1,3 \text{ Kg/m}^3$$

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{vap}} = 0,071 \text{ atm} \cdot \text{K}^{-1}$$

C° - Calculer de la pente relative à l'eq de sublimation :

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{sub}} = \frac{L_{\text{sub}}}{T_{\text{sub}} \cdot \Delta V_{\text{sub}}}$$



$$L_{\text{sub}} = L_{\text{fus}} + L_{\text{vap}}$$

$$\Delta V_{\text{sub}} = V_{\text{Gaz}} - V_{\text{Solide}} \approx V_{\text{Gaz}} = \Delta V_{\text{vap}}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{sub}} &= \frac{(L_{\text{fus}} + L_{\text{vap}})}{T_{\text{sub}} \cdot 1} \times d' a_0 \\ &= \frac{2710 \times 10^3 \times 0,625 \times 1,3}{273,16} \\ &= 8,1 \cdot 10^3 \text{ Pa K}^{-1} \end{aligned}$$



$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sub}} = 0,081 \text{ atm} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

C'est une valeur très petite et positive.

## 2°) Équation de La Courbe de fusion et de vaporisation:

⇒ La courbe de fusion assimilée à une droite

$$P_{\text{fusion}} = a \times T_{\text{fusion}} + b$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fusion}} = a = -132 \Rightarrow a = -132$$

Au point triple:  $\left( \begin{array}{l} T_{\text{pt}} = 273,16 \text{ K} \\ P_{\text{pt}} = 4,6 \text{ mmHg} = \frac{4,6}{760} \text{ atm} \\ = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \end{array} \right)$

$$P_{\text{pt}} = -132 T_{\text{pt}} + b$$

$$b = P_{\text{pt}} + 132 T_{\text{pt}}$$

$$= 6,1 \cdot 10^{-3} + 132 \cdot 273,16 \Rightarrow b = 36057,12$$

$$= 36057,12$$

Or:

$$P_{\text{fusion}} = -132 T_{\text{fusion}} + 36057,1$$

\* Courbes de Vaporisation sous la forme exponentielle:

$$P_{\text{vap}} = a e^{-b/T_{\text{vap}}}$$

Cette équation est valable au point triple et au point d'ébullition à  $P = 1 \text{ atm}$



$$\begin{cases} P_{pt} = 6,1 \cdot 10^{-3} = a \cdot e^{-\frac{b}{T_{pt}}} \\ P_{ebu} = 1 = a \exp\left(-\frac{b}{T_{ebu}}\right) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{P_{pt}}{P_{ebu}} = \frac{6,1 \cdot 10^{-3}}{1} = \exp\left(-b\left(\frac{1}{T_{pt}} - \frac{1}{T_{ebu}}\right)\right)$$

$$\Rightarrow \ln(6,1 \cdot 10^{-3}) = -b\left(\frac{1}{T_{pt}} - \frac{1}{T_{ebu}}\right)$$

$$T_{pt} = 273,16 \quad ; \quad T'_{ebu} = 373,16$$

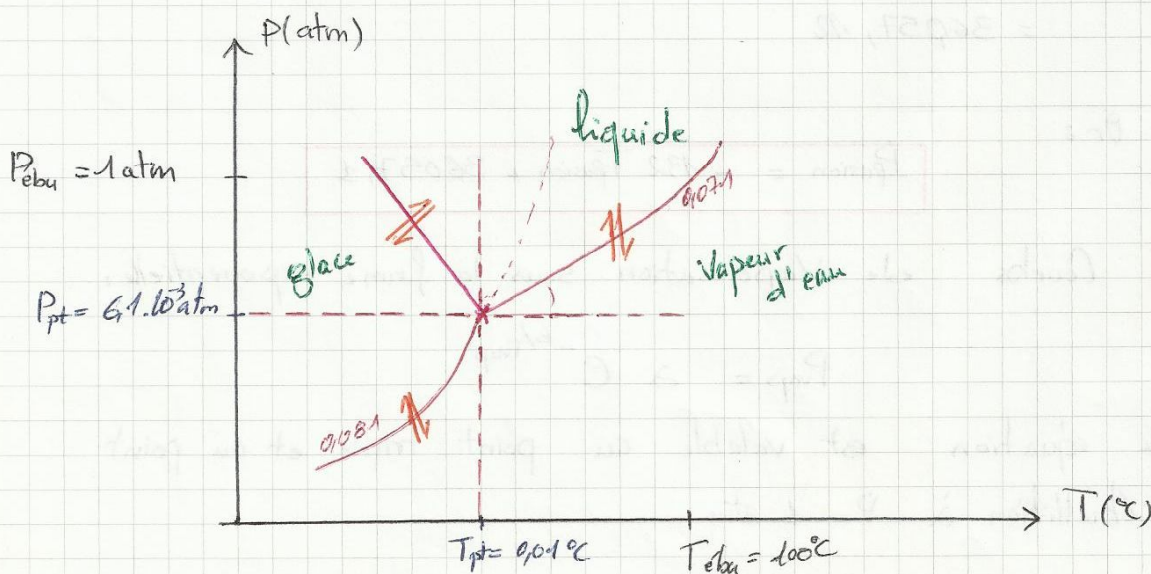
$$\ln(6,1 \cdot 10^{-3}) = -b\left(\frac{100}{273,16 \times 373,16}\right)$$

$$b = 5200 \text{ K}$$

$$P_{ebu} = 1 = a \exp\left(\frac{-5200}{373,16}\right) \Rightarrow a = 1,13 \cdot 10^6 \text{ atm}$$

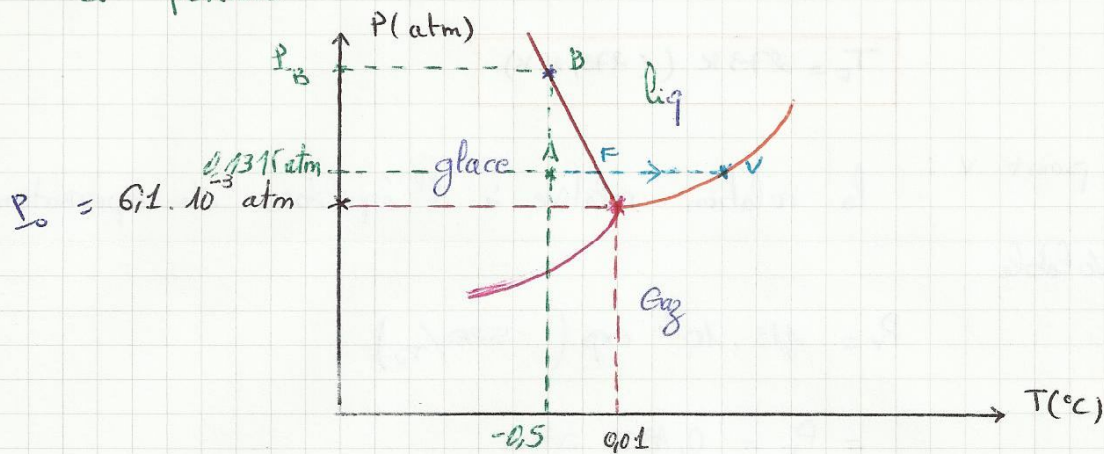
L'eq de la courbe de vaporisation est:

$$P_{vap} = 1,13 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{5200}{T_{vap}}\right)$$





3- Calcul de la pression à partir de laquelle la glace commence à fondre



Compression isotherme  $\Rightarrow A \xrightarrow{T=\text{cte}} B$

$$A \left( \begin{array}{l} T_A = -0.5^\circ\text{C} \approx 272.5 \text{ K} \\ P_A = 100 \text{ mmHg} = 0.131 \text{ atm} \end{array} \right)$$

$$B \left( \begin{array}{l} T_B = -0.5^\circ\text{C} \\ P_B = ? \end{array} \right)$$

Au point B on a:  $P_B = -132 T_B + 36057.1$

$$P_B = 66 \text{ atm}$$

donc pour faire baisser la température de solidification de l'eau d'un  $\frac{1}{2}^\circ\text{C}$  il faut exercer une pression supplémentaire de 66 atm.

4)

a. Echauffement isobare:  $A \rightarrow F$  et  $F \rightarrow V$

\* Au point F, la relation relative à l'équation de fusion est valable.

$$\text{c-à-d: } P_F = -132 T_F + 36057.1$$



$$T_F = \frac{0,1315 - 36057,1}{-132}$$

$$T_F = 273 \text{ K } (< 273,15 \text{ K})$$

Au point V : la relation relative à l'équilibre de vaporisation est valable

$$P_V = 1,13 \cdot 10^{-6} \exp\left(-5200/T_V\right)$$

$$= P_F = 0,135 \text{ atm}$$

$$T_V = \frac{-5200}{\ln\left(\frac{0,1315}{1,13} \cdot 10^{-6}\right)}$$

$$= 326 \text{ K}$$

$$T_V \approx 53^\circ \text{C}$$

A basse pression, la température de vaporisation de l'eau est beaucoup plus faible que sous la pression atmosphérique.

b. Si  $P < P_{\text{at}} \Rightarrow$  sublimation.

## \* II - Diagramme de phase de Dioxyde de Carbone :

1.)

$$\left.\frac{dP}{dT}\right|_q = \frac{\Delta H_q}{T_q \Delta V_q}$$

$q_1$  : solide ou liquide

$q_2$  : gaz

$$\Delta V = V_{\text{gaz}} = \frac{RT}{P} \quad "n = 1 \text{ mol}"$$



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ce}}}{R T_{\text{ce}}^2} \cdot P$$

$$\boxed{\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ce}}}{R T_{\text{ce}}^2}} \quad "d \ln P = \frac{dP}{P}"$$

\* Relation de clausius-clapeyron.

2°) la chaleur latente de vaporisation  $\Delta H_{\text{vap}}$

$\varphi_1$  : liquide ;  $\varphi_2$  : gaz  $\Rightarrow \Delta H_{\text{vap}}$

$$\frac{d \ln P_{\text{vap}}}{dT_{\text{vap}}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R T_{\text{vap}}^2}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( -\frac{1}{T} \right)_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2}$$

$$\boxed{\Delta H_{\text{vap}} = \frac{R T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}}$$

A.N :

$$\Delta H_{\text{vap}} = \frac{8,31 \times 273,15 \times 293,15}{(293,15 - 273,15)} \times \ln \frac{56,5}{34,4}$$

$$= 16575,20 \text{ J/mol}$$

— + la relation entre  $T_{\text{vap}}$  et  $P_{\text{vap}}$  ? —

On a:  $\frac{d \ln P_{\text{vap}}}{dT_{\text{vap}}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R T_{\text{vap}}^2}$

$$\int d \ln P_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int \frac{1}{T_{\text{vap}}^2} dT$$



$$\Rightarrow \ln P_{\text{vap}} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_{\text{vap}}} + c_0$$

$$= - \frac{1993,65}{T_{\text{vap}}} + c_0$$

$$c_0 = \ln P_{\text{vap}} + \frac{1993,65}{T_{\text{vap}}}$$

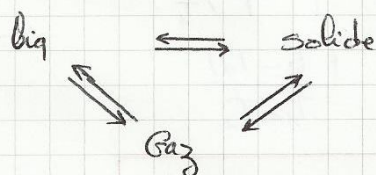
$$c_0 = \ln 34,4 + \frac{1993,65}{273,15} \approx 10,83$$

$$= \ln 56,6 + \frac{1993,65}{293,10} \approx 10,83$$

$$\ln P_{\text{vap}} = - \frac{1993,65}{T_{\text{vap}}} + 10,83$$

3. Calcul des coordonnées du point triple :

Au point triple, on a l'équilibre des 3 phases



$$P_{\text{vap}} = P_{\text{sub}} \Rightarrow \ln P_{\text{vap}} = \ln P_{\text{sub}}$$

$$\Rightarrow - \frac{1993,65}{T_{\text{pt}}} + 10,83 = - \frac{4371,9}{T_{\text{pt}}} + 21,81$$

$$T_{\text{pt}} = 216,6 \text{ K}$$

Alors :

$$P_{\text{pt}} = \exp \left( - \frac{1993,65}{216,6} + 10,83 \right)$$

$$= \exp \left( - \frac{4371,9}{216,6} + 21,81 \right)$$

$$P_{\text{pt}} = 5,08 \text{ atm}$$



Point triple :  $\begin{cases} T_{pt} = 216,6 \text{ K} = -56,53^\circ\text{C} \\ P_{pt} = 5,08 \text{ atm} \end{cases}$

1+°) Carboglace ( $\text{CO}_2$ ) solide  $\Rightarrow$  équilibre de sublimation.  
 $P = 1 \text{ atm}$   
 $T = ?$

$$\ln P_{\text{sub}} = \frac{-4371,9}{T_{\text{sub}}} + 21,81 = \ln 1 = 0$$

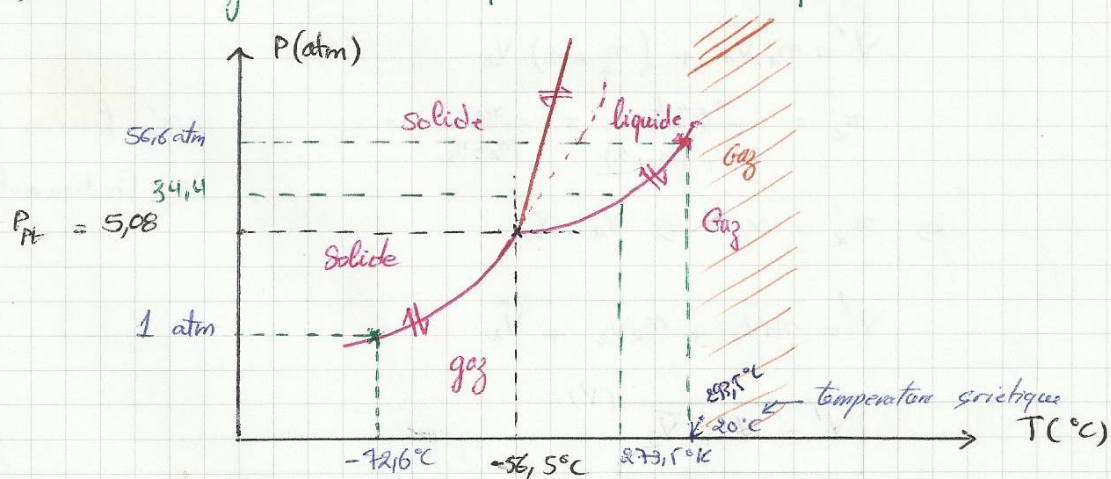
$$\Rightarrow \frac{-4371,9}{T_{\text{sub}}} = -21,81$$

$$\Rightarrow T_{\text{sub}} = \frac{4371,9}{21,81}$$

$$T_{\text{sub}} = 200,54 \text{ K}$$

Soes  $P = 1 \text{ atm}$  on peut au max descendre à  $T = -72,6^\circ\text{C}$

5°) Diagramme de phase du  $\text{CO}_2$  pur





Publié par Groupe facebook : **SMC Fsa 2013**

source : **ksimo smara**

Ksimo



<https://www.facebook.com/groups/smcfsa2013/>