

ÉQUILIBRES PHYSICO-CHIMIQUES - corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Enthalpie de réaction

1. • À pression constante, le premier principe peut s'écrire pour l'ensemble (en supposant négligeable la variation d'énergie mécanique) : $\Delta H = (C + m_1 c_0) \Delta T_1 + m_2 c_0 \Delta T_2 = 0$.

$$\bullet \text{ La capacité calorifique du calorimètre est donc : } C = m_2 c_0 \frac{T_2 - T}{T - T_1} - m_1 c_0 = 81,8 \text{ J.K}^{-1}.$$

2. • De façon analogue : $\Delta H = (C + m_1 c_0 + m_2 c_0) \Delta T + m_3 \ell + m_3 c_0 \Delta T_3 = 0$.

◊ remarque : si le glaçon était introduit à une température inférieure à 0 °C, il faudrait décrire son réchauffement avant fusion d'après la capacité calorifique massique de la glace.

$$\bullet \text{ L'enthalpie massique de fusion est donc : } \ell = \frac{(C + m_1 c_0 + m_2 c_0)(T - T') + m_3 c_0(T_3 - T')}{m_3} = 333 \text{ J.g}^{-1}.$$

II. Vaporisation de l'eau

1. • À pression et température constantes, le premier principe peut s'écrire (en supposant nulle la variation d'énergie mécanique) : $\Delta H = n L = W_1 = \mathcal{V}_1 I_1 t_1 = 5000 \text{ J}$. Ainsi : $L = \frac{M}{m} W_1 = 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

2. • Pour une puissance constante de fuites thermiques \mathcal{P} , la relation précédente donne pour les deux cas : $\Delta H = n L = W_1 + Q_1 = (\mathcal{V}_1 I_1 - \mathcal{P}) t_1$ et $\Delta H = n L = W_2 + Q_2 = (\mathcal{V}_2 I_2 - \mathcal{P}) t_2$.

$$\bullet \text{ Avec } W_2 = \mathcal{V}_2 I_2 t_2 = 4842 \text{ J}, \text{ on en tire par comparaison : } \mathcal{P} = \frac{W_1 - W_2}{t_1 - t_2} = 1,21 \text{ W}.$$

$$\bullet \text{ Ceci donne finalement : } L = \frac{M}{m} (\mathcal{V}_2 I_2 - \mathcal{V}_1 I_1) \frac{t_1 t_2}{t_1 - t_2} = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

3. • L'énoncé semble supposer que la masse molaire est connue avec précision et que la masse est mesurée avec une balance précise ; ainsi les incertitudes peuvent s'écrire :

$$\Delta(\mathcal{V}_2 I_2 - \mathcal{V}_1 I_1) \approx I_2 \Delta \mathcal{V} + \mathcal{V}_2 \Delta I + I_1 \Delta \mathcal{V} + \mathcal{V}_1 \Delta I \approx 0,066 \text{ W} ;$$

$$\Delta \tau = \Delta \left(\frac{t_1 t_2}{t_1 - t_2} \right) \approx \left(\frac{t_2}{t_1 - t_2} \right)^2 \Delta t + \left(\frac{t_1}{t_1 - t_2} \right)^2 \Delta t \approx 27 \text{ s} ; \quad \Delta L \approx L \cdot \left(\frac{\Delta(\mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_1)}{\mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_1} + \frac{\Delta \tau}{\tau} \right) \approx 1,8 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

III. Surfusion

• Les capacités calorifiques massiques du liquide et du solide sont différentes, donc l'enthalpie massique de fusion dépend de la température : $\ell(T_2) = \ell(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r c_p dT$. La valeur indiquée $\ell = 20,9 \text{ J.g}^{-1}$ correspond à la température normale de fusion T_f , donc on est amené (H étant une fonction d'état) à considérer un cycle qui ramène à T_f : $(P_{\text{liq}}; T_0) \rightarrow (P_{\text{liq}}; T_f) \rightarrow (P_{\text{sol}}; T_f) \rightarrow (P_{\text{sol}}; T_0)$.

• Deux cas sont alors à considérer, suivant que tout ou partie du phosphore se solidifie (la troisième étape ne se fait pas si la solidification est partielle et $T = T_f$).

a. • On suppose qu'une partie seulement du phosphore se solidifie ; le premier principe peut alors s'écrire : $\Delta H = mc_l \cdot (T_f - T_0) - m_s l = 0$ avec $T = T_f = 44,0^\circ\text{C}$.

• On en déduit : $m_s = \frac{mc_l \cdot (T_f - T_0)}{l} = 2,4 \text{ g}$ et donc $m_l = 27,6 \text{ g}$ (l'hypothèse est vérifiée).

b. ♦ remarque : si on refait le même calcul avec $T_0 = 12,5^\circ\text{C}$ on obtient $m_s > m$ ce qui est impossible.

• On suppose que tout le phosphore se solidifie ; le premier principe peut alors s'écrire :

$$\Delta H = mc_l \cdot (T_f - T_0) - m l + mc_s \cdot (T - T_f) = 0 \text{ avec } m_s = m = 30 \text{ g.}$$

• On en tire : $T = T_f + \frac{l - c_l \cdot (T_f - T_0)}{c_s} = 37,1^\circ\text{C}$ (l'hypothèse est vérifiée).

♦ remarque : on peut calculer la température T_0 limite telle que tout se solidifie :

$$\Delta H = mc_l \cdot (T_f - T_0) - m l = 0 ; T_0 = T_f + \frac{l}{c_l} = 19,0^\circ\text{C.}$$

IV. Pression saturante

• Soit V le volume du récipient (on néglige la dilatation), il contient $n(N_2) = \frac{\mu V}{M}$ avec $M = 28 \text{ g.mol}^{-1}$.

• À l'équilibre : $V = V_l + V_g = \frac{n_l M}{\mu} + \frac{n_g R T}{p_s(T)}$ avec $n = n_l + n_g$.

• Si on ne fournit aucune autre donnée pour exprimer $p_s(T)$, cela ressemble terriblement à un système de deux équations à trois inconnues (n_l , n_g et p_s)...

• Si tout le diazote se vaporise : $p < p_s(T)$; $n_l = 0$; $V = V_g = \frac{n R T}{p}$; $p = \frac{n}{V} R T = \frac{\mu}{M} R T \approx 700 \text{ bars...}$

mais encore faudrait-il confirmer que cela est inférieur à la pression saturante pour 20°C .

V. Pression saturante

• Le rayonnement solaire est peu absorbé par l'air, il échauffe surtout le sol (ou l'eau), qui échauffe ensuite l'air à son contact. L'air circulant à la surface de l'eau se charge d'humidité (l'énergie solaire est aussi utilisée pour provoquer l'évaporation).

• Cet air plus chaud a une densité plus faible (par dilatation) et tend à monter. En montant, l'air subit une diminution de pression quasi adiabatique (les transferts thermiques sont lents). D'après les lois de Laplace, sa température diminue, donc la pression de vapeur saturante de l'eau diminue. Lorsque cette dernière devient inférieure à la pression partielle d'humidité que l'air contient, l'eau se condense et forme des nuages "classiques".

• Dans la situation évoquée ici, le vent pousse l'air humide jusqu'à terre ; ce dernier ne peut alors poursuivre sa route qu'en s'élevant "brutalement" au dessus de la falaise. Ceci amplifie le phénomène décrit précédemment et forme localement un mini-nuage forcé par le vent (à une altitude beaucoup plus basse que les nuages "classiques").

VI. Point critique et équation de Van der Waals

1. •

B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

VII. Pression négative

1.a. • En notant $\vec{T} = T(z) \vec{u}_z$ la traction exercée par la partie supérieure sur la partie inférieure, l'équilibre d'une tranche de tige infinitésimale peut s'écrire en projection verticale : $-dm g + T(z+dz) - T(z) = 0$.

• La tension surfacique $t = \frac{T}{S}$ est donc telle que : $dt(z) = \mu g dz$ c'est-à-dire : $t(z) = t(0) + \mu g z$.

• En prenant comme origine l'extrémité inférieure, dont l'équilibre peut s'écrire : $T(0) + p_0 S = 0$, on en déduit finalement : $t(z) = \mu g z - p_0$.

1.b. • Au voisinage de l'extrémité inférieure, on obtient une tension surfacique négative, décrivant une sorte de "pression" $p(z) = p_0 - \mu g z$; la partie inférieure est maintenue par la force pressante du gaz situé au dessous et non par une traction de la partie supérieure.

• Cela ne correspond pas vraiment à une pression, car cette quantité est un nombre indépendant de la direction ; or, l'équilibre en projection horizontale donnerait de façon analogue $p(z) = p_0$ ce qui serait contradictoire. Dans un solide, la tension surfacique dépend de la direction.

• Si la tige est assez longue, on constate que $t(z) > 0$ pour $z > \frac{p_0}{\mu g}$; les liaisons entre atomes dans

un solide sont assez fortes pour causer une traction si l'équilibre le nécessite (dans la partie du haut). En termes de pression, cela serait l'équivalent (verticalement) d'une "pression négative".

◊ remarque : pour une tige extrêmement longue il existe par contre une limite au delà de laquelle la tige se casserait sous l'effet de son simple poids (la solidité des liaisons entre atomes n'est pas infinie).

2.a. • De façon analogue, en prenant comme origine le niveau de la surface en équilibre avec l'air, on obtient dans le mercure (si on suppose négligeables les forces de "capillarité") : $p(z) = p_0 - \rho g z$.

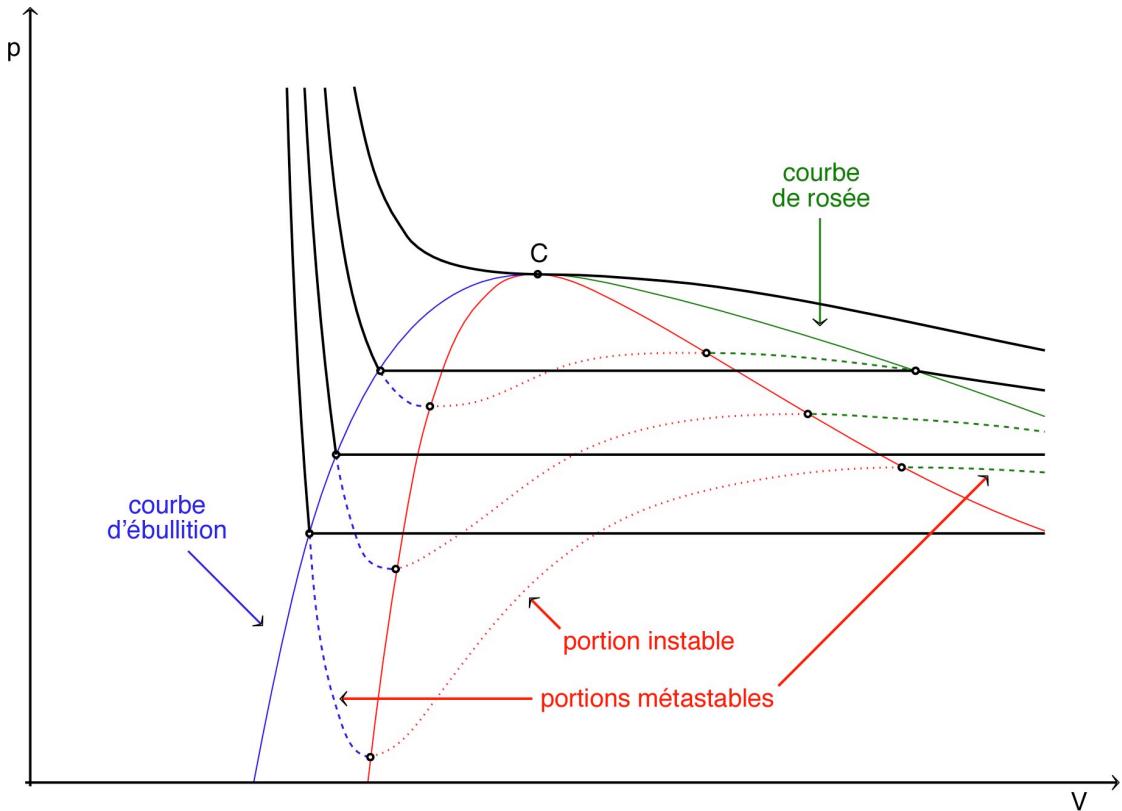
◊ remarque : il s'agit d'une pression car les forces horizontales sont équilibrées par les parois du tube.

2.b. • Si le tube est assez long, on constate que la relation donne $p(z) < 0$ pour $z > \frac{p_0}{\rho g}$. Dans ce cas

toutefois, la pression ne peut "normalement" pas être stable à une valeur inférieure à la pression de saturation du gaz : avant même d'atteindre la valeur nulle, le passage par la pression $p = p_s$ (par ailleurs très faible) provoque "usuellement" le changement d'état.

• À cette situation générale, il faut toutefois préciser l'existence d'exceptions : de même que l'eau pure refroidie assez progressivement peut rester à l'état liquide au dessous de 0 °C (à la pression usuelle), le mercure peut dans certaines circonstances rester à l'état liquide au dessous de p_s (à la température usuelle), état métastable de "surliquéfaction" analogue à la surfusion.

• Pour préciser, on peut considérer l'équation de Van der Waals : $p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2$; bien qu'approximative, cette relation a l'avantage de bien décrire qualitativement l'effet de l'interaction des molécules du fluide lors du changement d'état. L'un des termes correctifs y montre l'effet d'abaissement de la pression par les interactions (qui permettent au liquide de rester "groupé").



• Bien que l'effet ne soit pas suffisant "liant" pour permettre des état stables avec pression négative, on constate, sur la représentation graphique, que les portions métastables de certains isothermes peuvent descendre dans la zone des pressions négatives.

• Une autre façon d'exprimer ce phénomène consiste à décrire le changement d'état en prenant en compte les forces de capillarité : le début de l'ébullition nécessite la formation de bulles de vapeur dans le liquide. Or, l'apparition des surfaces de séparation fait intervenir une énergie de tension superficielle, d'une façon d'autant plus défavorable que le rayon des bulles est petit : les bulles devant forcément commencer par être petites ont donc du mal à se former en l'absence de "défauts" leur servant de point de départ, d'où l'existence d'états métastables de surliquéfaction.

◊ remarque : pour préciser, il faut considérer que la modélisation par une pression (énergie volumique) et une tension superficielle (énergie surfacique) n'est qu'une approximation : l'effet surfacique s'exerce dans une mince couche en surface, mais il est volumique ; quand on considère des dispositifs de taille tellement petite que tout leur volume est du même ordre de grandeur que la couche de surface, alors la séparation théorique entre effet volumique et effet surfacique est artificielle : seul l'effet total a une signification et l'éventuelle pression négative qu'on calcule théoriquement n'a pas forcément de réalité pratique.

◊ remarque : pour préciser les cas paradoxaux, on peut considérer que les effets de capillarité expliquent simplement une élévation de liquide de l'ordre de deux mètres, donc l'observation de la montée de la sève dans des arbres de 100 m de haut semble anormale ; non seulement cela se produit dans des vaisseaux de l'ordre de 1 μm , donc la remarque précédente s'applique, mais de plus d'autres phénomènes interviennent ; ainsi, le contrôle par la plante de la concentration des ions peut accentuer les forces de capillarité et est de plus associé à des effets de type pression osmotique ou électro-osmotique qui peuvent augmenter la pression à la base (au niveau des racines) ; en outre, des "structures relais" rééquilibrent la pression à intervalles réguliers de hauteur.

VIII. Pression négative

1.a. • L'énergie potentielle de pesanteur du liquide peut être décrite par la position du centre d'inertie dans chaque tube. En notant μ la masse volumique : $E_{pp} = \mu V_1 g \frac{h_1}{2} + \frac{1}{2} \mu V_2 g \frac{h_2}{2} = \frac{1}{2} \mu g S_1 h_1^2 + \frac{1}{2} \mu g S_2 h_2^2$.

1.b. • La force pressante exercée par l'air peut s'écrire $\vec{F} = -p_0 S \vec{u}_z$. Pour un déplacement $dz \vec{u}_z$ de la surface, le travail des forces pressantes est $\delta W = -p_0 S dz$.

◊ remarque : ceci peut s'écrire $\delta W = -p_0 dV$ où dV représente la variation locale du volume de liquide.

• Le travail total est : $\delta W_1 + \delta W_2 = -p_0 S_1 dz_1 - p_0 S_2 dz_2 = -p_0 (dV_1 + dV_2)$. Or, le liquide peut être considéré comme incompressible, donc de volume total constant ; ainsi : $\delta W_1 + \delta W_2 = 0$.

2.a. • La force de tension exercée sur les surfaces en contact avec l'air n'est pas simple à calculer si on considère que ces surfaces ne sont pas planes lorsqu'interviennent des forces de capillarité. On peut toutefois considérer que la tension superficielle correspond à une densité surfacique d'énergie : lors d'un déplacement, seule la surface latérale des tubes est modifiée, donc seules les forces de tension sur les bords de cette surface interviennent ici.

• La force de tension exercée sur le bord de la surface latérale peut s'écrire $\vec{F}' = \tau L \vec{u}_z$ où $L = 2\pi R$ est le périmètre du tube. Pour un déplacement $dz \vec{u}_z$ de la surface, le travail des forces de tension est $\delta W' = \tau L dz$.

◊ remarque : ceci peut s'écrire $\delta W' = \tau dS$ où dS représente la variation locale de surface du liquide.

• Le travail total est : $\delta W'_1 + \delta W'_2 = \tau L_1 dz_1 + \tau L_2 dz_2$. Or, le liquide peut être considéré comme incompressible, donc de volume total constant ; ainsi : $S_1 dz_1 + S_2 dz_2 = 0$.

• En combinant ces relations : $\delta W'_1 + \delta W'_2 = \tau 2\pi R_2 \left(1 - \frac{R_2}{R_1}\right) dz_2$

2.b. • Le théorème de l'énergie mécanique peut s'écrire : $dE_m = \delta W'_1 + \delta W'_2$. La condition d'équilibre correspond à une énergie cinétique nulle et à une somme des forces nulle, donc à un travail infinitésimal nul total nul au voisinage de l'équilibre.

• L'effet de la pesanteur correspond à :

$$\delta W_p = -dE_p = -\mu g S_1 h_1 dz_1 - \mu g S_2 h_2 dz_2 = -\mu g S_2 h_2 \left(1 - \frac{h_1}{h_2}\right) dz_2.$$

$$• \text{L'équilibre correspond à : } \mu g S_2 h_2 \left(1 - \frac{h_1}{h_2}\right) = \tau 2\pi R_2 \left(1 - \frac{R_2}{R_1}\right).$$

◊ remarque : on retrouve qu'en l'absence des forces de capillarité (quand elles sont négligeables) l'équilibre correspond à $h_2 = h_1$ (principe des vases communicants) ; on retrouve que quand les deux tubes sont identiques ($R_2 = R_1$) il en est de même par symétrie.

2.c. • L'effet des forces de capillarité est donc de provoquer une surélévation du côté le plus étroit :

$$h_2 - h_1 = \frac{2\tau}{\mu g R_2} \left(1 - \frac{R_2}{R_1}\right).$$

• Lorsque le rayon R_2 tend vers zéro, la dénivellation peut, théoriquement, tendre vers l'infini.

3.a. • La somme des forces exercées sur une tranche de fluide de hauteur dz est nulle à l'équilibre. La compensation horizontale est "évidente" par symétrie ; la condition verticale peut s'écrire :

$$-\mu S dz g + p(z) S - p(z + dz) S + \tau L - \tau L = 0.$$

• On constate que les forces de capillarité se compensent, ce qui donne la même relation quelle que soit leur importance relative : $dp = p(z + dz) - p(z) = -\mu g dz$; d'où par intégration : $p(z) = p(0) - \mu g z$.

◊ remarque : si la dénivellation est grande, ceci peut en principe conduire à des pressions négatives.

◊ remarque : il est souvent dit que l'effet principal de la montée de la sève dans les arbres est "l'évaporation-transpiration" qui "aspire" le liquide par le haut ; c'est ambigu : certes, c'est seulement parce que la sève est "consommée" en haut que la capillarité en fait monter d'autre en remplacement (l'énergie gagnée par l'étalement en surface fournit l'énergie potentielle de pesanteur nécessaire) mais, sauf pour les plantes basses munies de conduits larges, l'effet de capillarité contribue grandement.

3.b. • Les forces de capillarité peuvent être supposées négligeables dans le tube de gauche, très large : quand le volume est grand, la proportion de l'énergie répartie en surface est négligeable en comparaison de celle répartie en volume.

• En considérant que $p(h_1) \approx p_0$ d'après le tube de gauche, on en déduit que $p(h_{2-}) \approx p_0 - \mu g \cdot (h_2 - h_1)$ à la limite juste sous la surface du tube de droite. Ceci pose problème car $p(h_{2+}) \approx p_0$ à la limite juste au dessus de la surface du tube de droite.

• Cette différence de pression est "maintenue" par la déformation de la surface en forme de ménisque : ce dernier se comporte comme une peau de ballon tendue (par les forces de capillarité), ou comme la surface d'une "bulle de savon".

• Lorsque la dénivellation est telle que la pression devient inférieure à la pression de vapeur saturante du liquide, ce dernier devient instable et tend à passer à l'état gazeux : la dénivellation ne peut normalement pas dépasser cette limite (dans le cas de l'eau pure, cela correspond à environ 10 m).

◊ remarque : pour l'élévation de la sève dans les arbres de grande taille, outre la modification du liquide par une composition chimique adaptée, la plante forme des cloisons transversales délimitant des "structures relais", où suinte la sève venant de la partie inférieure et d'où repartent de nouveaux canaux vers la partie supérieure (faute de documentation suffisante, je renonce à proposer un schéma trop rudimentaire qui trahirait la réalité) ; le liquide est ainsi plus ou moins rééquilibré à la pression atmosphérique, ce qui nécessite un apport d'énergie (la pression correspond à une densité volumique d'énergie).

◊ remarque : le bilan énergétique du commentaire précédent peut être précisé : une fois les capillaires remplis, le liquide ne circule plus en régime permanent (à surface mouillée constante) que s'il y a un apport d'énergie ; en notant ℓ l'enthalpie massique de vaporisation, l'évaporation (suivie de remontée capillaire) peut par exemple fournir l'énergie pour éléver de l'eau pure jusqu'à une hauteur $h = \frac{\ell}{g} = 230$ m (sauf pertes).

