ÉQUILIBRES PHYSICO-CHIMIQUES - exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Enthalpie de réaction

1. • Un calorimètre adiabatique contient 200 g d'eau à 20,0 °C. On y ajoute 200 g d'eau à 50,0 °C, et la température de l'ensemble s'équilibre à 34,3 °C. En déduire la capacité calorifique du calorimètre.

2. • Partant de l'équilibre précédent, on introduit 145 g de glace à 0,0 °C (masse mesurée par différence en repesant l'ensemble après l'introduction). Toute la glace fond, et la nouvelle température d'équilibre est 5,0 °C. Calculer l'enthalpie massique de fusion de la glace (notée ℓ).

Donnée : capacité calorifique massique de l'eau : $c_0 = 4{,}18\ \text{J.g}^{-1}\text{.K}^{-1}$.

II. Vaporisation de l'eau

• On place sur le plateau d'une balance électronique un récipient calorifugé contenant de l'eau maintenue en ébullition par une résistance chauffante parcourue par un courant constant. La valeur s'échappe par un orifice dans l'atmosphère extérieure à la pression normale.

• Après avoir "taré" la balance (c'est-à-dire avoir imposé l'indication zéro) à un instant choisi comme origine, on ajoute une masse marquée de 2,0 g sur le plateau (à côté du récipient). On fait alors circuler un courant $I_1 = 2{,}500$ A avec une tension $\mathcal{V}_1 = 5{,}00$ V aux bornes de la résistance, et on constate qu'une durée $t_1 = 400$ s est nécessaire pour obtenir à nouveau l'indication zéro.

1. • En négligeant les fuites de chaleur, ainsi que la variation du volume de liquide, calculer l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau (notée L) à 100 °C.

2. • On tient compte des fuites de chaleur en admettant que la puissance thermique correspondante est constante. On refait l'expérience avec $I_2 = 3{,}000$ A et $\mathcal{V}_2 = 6{,}00$ V, et on constate qu'une durée $t_2 = 269$ s est nécessaire pour obtenir à nouveau l'indication zéro. Calculer la valeur corrigée de L.

3. • Les courants sont mesurés avec une incertitude $\Delta I = 0{,}001$ A ; les tensions avec $\Delta\mathcal{V} = 0{,}01$ V ; les durées avec $\Delta t = 2$ s. Quelle est la précision sur la valeur de L obtenue à la question (2) ?

III. Surfusion

• Dans un tube à essais très bien isolé thermiquement se trouve une masse $m = 30$ g de phosphore en surfusion à la température T. La surfusion cesse brusquement par introduction d'un microcristal (négligeable en proportion).

• Déterminer la température et la composition du système à l'équilibre dans les deux cas suivants :

a) T = 42,0 °C ;
b) T = 12,5 °C.

Données :

◊ température de fusion du phosphore (à la pression normale) : 44,0 °C ;
◊ capacités calorifiques massiques : $0{,}795\ \text{J.g}^{-1}\text{.K}^{-1}$ pour P solide ; $0{,}837\ \text{J.g}^{-1}\text{.K}^{-1}$ pour P liquide ;
◊ enthalpie massique de fusion du phosphore : $20{,}9\ \text{J.g}^{-1}$.

IV. Pression saturante

• On remplit complètement un récipient avec du diazote liquide (de masse volumique 808 $g.L^{-1}$) et on le ferme aussitôt hermétiquement. Calculer la pression dans le récipient lorsque le système est revenu à la température ambiante de 20 °C.

V. Pression saturante

• Par une belle journée d'été, en fin de matinée, un bateau longe les calanques près de Cassis.

Regardant la falaise, un passager y observe la formation d'un étrange petit nuage, poussé par le vent soufflant de la mer vers la terre. Proposer une explication pour ce phénomène.

VI. Point critique et équation de Van der Waals

1. • On considère un fluide décrit par l'équation de Van der Waals : $\left(p+a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V-nb) = nRT$.

• En considérant que cette équation est satisfaite en particulier au point critique, et qu'en ce point : $\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_T = 0$ et $\left[\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right]_T = 0$, écrire trois équations reliant les coordonnées du point critique (notées p_c, V_c et T_c) aux constantes a, b et R de l'équation d'état.

• Exprimer inversement a, b et R en fonction des coordonnées critiques.

2. • On considère les variables réduites : $\pi = \frac{p}{p_c}$; $\theta = \frac{T}{T_c}$; $\phi = \frac{V}{V_c}$. Montrer que l'équation d'état peut s'écrire : $\left(\pi+\frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi-1) = 8\,\theta$.

◊ remarque : sous cette forme, l'équation d'état est la même pour tous les fluides (en théorie, c'est-à-dire dans la mesure où s'applique l'équation de Van der Waals) ; cette propriété est citée sous le nom de “loi des états correspondants”.

B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

VII. Pression négative

1. • On considère une tige solide cylindrique de masse volumique μ, de section S et le longueur L, suspendue par son extrémité supérieure dans l'air à la pression p_0.

a) Calculer la tension surfacique (c'est-à-dire par unité de surface) sur la section de la tige, en fonction de la coordonnée verticale z.

b) Interpréter physiquement le signe de cette tension surfacique, en particulier si la tige est assez longue pour que ce signe change à une certaine hauteur. Peut-on interpréter cela en termes de pression ?

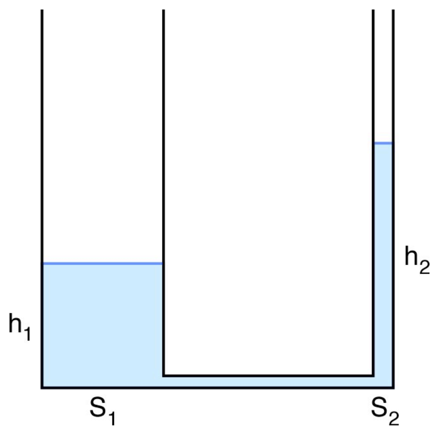
2. • On considère un tube de verre cylindrique, de section S et de longueur L, rempli de mercure de masse volumique ρ et retourné sur une cuve contenant du mercure en équilibre avec l'air à la pression p_0.

a) Exprimer la pression du liquide en fonction de la coordonnée verticale z.

b) Si la longueur du tube est assez grande, peut-il exister une pression négative dans un liquide ?

VIII. Pression négative

1. • On considère un assemblage de deux tubes cylindriques reliés par le bas. Le tube de gauche, de section $S_1 = \pi R_1^2$, contient du liquide jusqu'à une hauteur h_1 ; de même pour le tube de droite avec une section $S_2 < S_1$. On ne suppose pas forcément $h_2 = h_1$ comme ce serait le cas pour un équilibre “classique”.



a) Calculer l'énergie potentielle de pesanteur du liquide, en prenant le niveau du tube de jonction (relativement fin) comme origine de l'axe vertical.

b) Pour un changement de niveau dans l'un des tubes, calculer le travail des forces des forces pressantes exercées par l'air extérieur à la pression p_0. En déduire le travail total des forces pressantes pour l'ensemble du dispositif.

2. • On suppose les frottements négligeables, mais on souhaite prendre en compte les forces de “capillarité”. Ces forces peuvent être décrites par une “tension superficielle” : de même que la pression, force par unité de surface, correspond à une densité volumique d'énergie (1 Pa = 1 $N.m^{-2}$ = 1 $J.m^{-3}$), une tension superficielle correspond à une force par unité de longueur le long du bord de la surface, ainsi qu'à une densité surfacique d'énergie (1 $N.m^{-1}$ = 1 $J.m^{-2}$). Cette tension superficielle dépend des interactions du liquide et du solide constituant le tube (elle dépend aussi du gaz qui surmonte, car c'est en fait la différence des interactions du solide avec le liquide ou le gaz qui intervient) ; on suppose qu'on peut la représenter ici par une “tension” constante τ.

a) Pour un changement de niveau dans l'un des tubes, calculer le travail des forces de tension superficielle. En déduire le travail total des forces de tension pour l'ensemble du dispositif.

b) À l'aide du théorème de l'énergie mécanique, établir la condition d'équilibre.

c) En déduire qu'il apparaît une dénivellation, du fait que l'un des tubes est plus étroit. Quelle peut être, théoriquement, la dénivellation maximum ?

3. a) À l'aide d'un raisonnement de statique sur une tranche de fluide de hauteur dz, établir la loi de variation de la pression dans chaque tube en fonction de l'altitude z.

b) En déduire la pression du liquide dans le tube de droite à l'altitude h_2, juste sous la surface. Commenter.