

**TD 23 CORPS PUR BIPHASE EN EQUILIBRE**  
CORRIGE

EXERCICE 1 Voir cours

EXERCICE 2

1. Voir cours 3.1. b) exemple.

2. Même méthode que dans le cours.

- ① on suppose d'abord qu'il n'y a que le gaz et on calcule sa pression.
- ② Si  $p < p_{\text{sat}}$ , c'est bon et l'hyp est vérifiée.
- ③ Sinon, c'est que  $p = p_{\text{sat}} \rightarrow$  équilibre liquide/vapeur.

① On suppose qu'il n'y a que de la vapeur sèche. Alors  $p = \frac{nRT}{V}$

$$\Rightarrow p = \frac{nRT}{nV} \quad \text{A.N.} \quad p = \frac{4 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times (100 + 273,15)}{18 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow \underline{p = 6,9 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 0,69 \text{ bar}}$$

② on a bien  $p < p_{\text{sat}} = 1,013 \text{ bar} \rightarrow$  hyp. vérifiée.

$$\Rightarrow \text{on a } \underline{m_L = 0 \text{ g}} \text{ et } \underline{m_V = 4 \text{ g}}.$$

EXERCICE 3

Même méthode qu'à l'exercice 2.

1. On suppose qu'il n'y a que de la vapeur sèche.

$$p = \frac{nRT}{nV} \quad \text{A.N.} \quad p = \frac{100 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times 423}{18 \cdot 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3}} \rightarrow \underline{p = 3,9 \text{ bar}}$$

et  $p_{\text{sat}}(423\text{K}) = 4,76 \text{ bar}$  donc  $p < p_{\text{sat}} \rightarrow$  hypothèse vérifiée.

$$\Rightarrow \underline{m_V = 100 \text{ g}} \quad \underline{m_L = 0 \text{ g}}$$

2. a. On suppose qu'il n'y a que de la vapeur sèche.

$$p = \frac{nRT}{nV} \quad \text{A.N.} \quad p = \frac{100 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times 423}{18 \cdot 10^{-3} \times 30 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow \underline{p = 6,5 \text{ bar}}.$$

$p > p_{\text{sat}} \rightarrow$  impossible! Donc il y a équilibre liquide/vapeur et

$$\underline{p = p_{\text{sat}}}.$$

$$pV = nRT \Rightarrow p_{\text{sat}} V_{\text{vap}} = \frac{m_V}{M_{\text{eau}}} RT \quad \text{et} \quad V_{\text{vap}} \approx V_2 \quad (\text{hypothèse})$$

$$\Rightarrow \boxed{m_V = \frac{p_{\text{sat}} M_{\text{eau}} V_2}{RT}} \quad \text{et} \quad \boxed{m_L = m_{\text{tot}} - \frac{p_{\text{sat}} M_{\text{eau}} V_2}{RT}}$$

$$\text{A.N.} \quad \underline{m_V = 73 \text{ g}}$$

$$\underline{m_L = 27 \text{ g}}$$

b. Remarque: Ici (\*) on a supposé que  $V_{\text{vap}} \approx V_{\text{tot}}$ . En général c'est le cas ( $27 \text{ g} \approx 27 \cdot 10^{-3} \text{ L}$  ( $27 \text{ mL} \ll 1 \text{ L}$ )).  
Et si on n'avait pas pu négliger  $V_L$  devant  $V_{\text{tot}}$ ?

puise : on part par la fraction marnique  $w_G$

$$w \text{ du volume} \Rightarrow V_2 = V_G + V_L$$

$$w \text{ de la masse} \Rightarrow m = m_G + m_L$$

$$\text{On a } P_{\text{sat}} V_{\text{vap}}^{\leftarrow V_G} = \frac{m_G RT}{M}$$

$$\Rightarrow P_{\text{sat}} (V_2 - V_L) = \frac{m_G RT}{M} \quad (1)$$

on part en fraction marnique :  $w_G = \frac{m_G}{m}$  et en volume marnique  $V_L = m_L v_L$

$$V_L = m_L v_L \quad \text{or} \quad \frac{m_L}{m} + w_G = 1 \quad (\text{conservation de la masse})$$

$$\Rightarrow m_L = m(1 - w_G) \quad \text{et donc} \quad V_L = m(1 - w_G) v_L$$

on remplace dans (1) :

$$P_{\text{sat}} (V_2 - m(1 - w_G) v_L) = \frac{m w_G RT}{M} \quad \rightarrow \text{l'equation, 1 inconnue } w_G! \text{ (c'est fini)}$$

Rq : ici  $v_L$  est connue c'est le volume marnique de l'eau liquide :

$$v_L = 1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad (\text{à pression atm et aux erreurs})$$

on isole  $w_G$

$$w_G = \frac{V_2 - m v_L}{\frac{mRT}{P_{\text{sat}} M} - m v_L}$$

$$A.N. \quad w_G = \frac{30 \cdot 10^{-3} - 100 \cdot 10^{-3} \times 1 \cdot 10^{-3}}{\frac{100 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times 423}{4,76 \cdot 10^5 \times 18 \cdot 10^{-3}} - 100 \cdot 10^{-3} \times 1 \cdot 10^{-3}} = 0,73$$

$$\Rightarrow w_G = \frac{m_G}{m_{\text{tot}}} \Rightarrow m_G = \underline{73 \text{ g}}$$

On retrouve exactement la même chose ! Mais attention ce n'est pas toujours le cas, vérifier qu'il est cohérent de choisir  $V_L < V_{\text{tot}}$ .

#### EXERCICE 4

1. Pour avoir l'eau entièrement sans forme de vapeur, on doit avoir

$$P < P_{\text{sat}}$$

$$\Rightarrow \frac{nRT}{V} < P_{\text{sat}}$$

$$\Rightarrow \frac{mRT}{M V} < P_{\text{sat}}$$

$$\Rightarrow m < \frac{M V P_{\text{sat}}}{RT} = m'$$

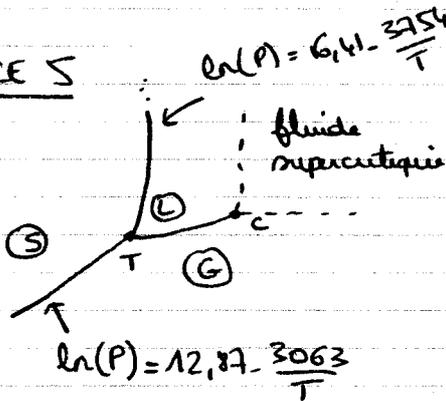
2.  $m < m' \Rightarrow$  que de la vapeur.

on a  $m' = \frac{n_{eau} P_{sat}}{RT} \times V$ . On veut faire diminuer la valeur limite de  $m$  : Il faut donc diminuer  $V$ .

3. Le cas limite correspond à  $P = P_{sat}$  et toute l'eau encore sous forme de vapeur (1<sup>ère</sup> goutte de liquide seulement).

$$\Rightarrow P_{sat} V' = nRT \Rightarrow \boxed{V' = \frac{nRT}{n_{eau} P_{sat}}}$$

### EXERCICE 5



on a à l'intersection :

$$12,87 - \frac{3063}{T_c} = 16,41 - \frac{3754}{T_c}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_c} (3754 - 3063) = 16,41 - 12,87$$

$$\Rightarrow T_c = \frac{3754 - 3063}{16,41 - 12,87} \Rightarrow \underline{T_c = 195 \text{ K}}$$

on remplace dans une des deux équations

$$\ln(P_c) = 12,87 - \frac{3063}{T_c} \Rightarrow P_c = \exp\left(12,87 - \frac{3063}{T_c}\right)$$

A.N.  $P_c = 0,059 \text{ Bar} \Rightarrow \underline{P_c = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ bar}}$

### EXERCICE 6

1. Le cas limite de l'équilibre liquide-vapeur correspond à (voir exo 4 qu. 3)

$$V_{lim} = \frac{nRT}{n_{eau} P_{sat}}$$

si  $V < V_{lim} \rightarrow$  équilibre liquide-vapeur  
si  $V > V_{lim} \rightarrow$  juste vapeur

donc, si on appelle  $\frac{V}{m} = v_m = v$  le volume marnique de l'eau,

on a

$$v < v_L = 1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}, \quad v_L < v < \frac{RT}{n_{eau} P_{sat}} = v_G, \quad v > \frac{RT}{n_{eau} P_{sat}} = v_G$$

JUSTE LIQUIDE ; LIQUIDE/VAP ; JUSTE VAPEUR

A.N.  $\frac{RT}{n_{eau} P_{sat}} = \frac{8,31 \times 300}{18 \cdot 10^{-3} \times 3564} = 39 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 39 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} = 39 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} = \underline{3,9 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}}$

calculons  $v_A$  et  $v_B$ .

$$\boxed{v_A = \frac{V_A}{m}}$$

$$\boxed{v_B = \frac{V_B}{m}}$$

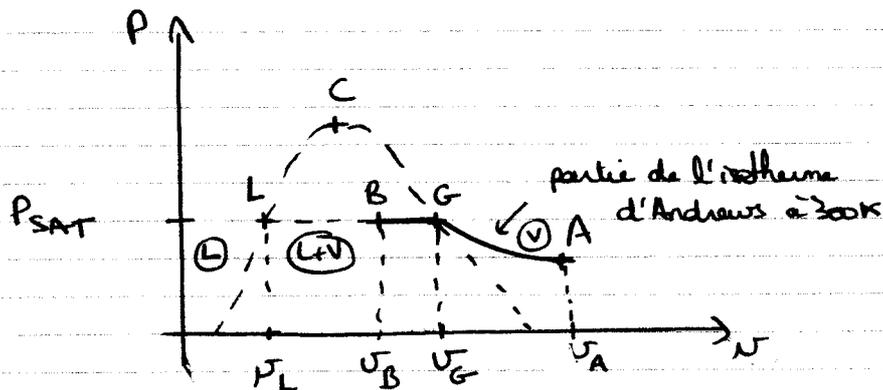
A.N.  $v_A = \frac{0,1 \cdot 10^3}{1 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $v_B = \frac{901 \cdot 10^3}{1 \cdot 10^{-3}} = 9,01 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$

on constate que

$$U_A > U_G \rightarrow \underline{A \equiv \text{juste l'état gazeux.}}$$

$$\text{et } U_L < U_B < U_G \rightarrow \underline{B \equiv \text{équilibre liquide vapeur,}}$$

2.



3. Théorème des moments chimiques  $w_G = \frac{LB}{LG}$

$$\Rightarrow \boxed{w_G = \frac{U_B - U_L}{U_G - U_L}}$$

A.N.  $w_G = \frac{1,0 \cdot 10^4 - 1}{3,9 \cdot 10^4 - 1} = \underline{0,26} = w_G$

### EXERCICE 7

1.  $H = \frac{P_{H_2O}}{P_{SAT}} = 0,60$  or  $P_{H_2O} V = n_{H_2O} RT$

$$\Rightarrow n_{H_2O} = \frac{P_{H_2O} V}{RT} \Rightarrow \boxed{n_{H_2O} = H \frac{P_{SAT} V}{RT}}$$

A.N.  $n_{H_2O} = \frac{0,60 \times 23 \cdot 10^3 \times 40}{8,31 \times (20 + 273,15)} = \underline{227 \text{ mol}}$  (23 avec les bords)

2. On suppose que toute l'eau s'évapore. Déterminons alors la pression partielle de l'eau. Si  $P_{H_2O} < P_{SAT}$  → hyp vérifiée. Sinon,  $P = P_{SAT}$  et toute l'eau ne s'évapore pas.

$$P_{H_2O} = \frac{(n_{H_2O,ini} + n_{\text{vapeur d'eau}}) RT}{V} \quad \text{avec } n_{\text{vapeur d'eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} = \frac{\rho_{\text{eau}} V_0}{M_{\text{eau}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{P_{H_2O} = \frac{(n_{H_2O,ini} + \frac{\rho_{\text{eau}} V_0}{M_{\text{eau}}}) RT}{V}} = \boxed{\left( H \frac{P_{SAT}}{RT} + \frac{\rho_{\text{eau}} V_0}{V M_{\text{eau}}} \right) RT}$$

A.N.  $P_{H_2O} = \left( 0,60 \frac{23 \cdot 10^3}{8,31 \times (20 + 273,15)} + \frac{10^3 \times 0,2 \cdot 10^{-3}}{40 \times 18 \cdot 10^{-3}} \right) 8,31 \times (20 + 273,15)$

$$P_{H_2O} = 2,1 \cdot 10^3 \text{ Pa} < P_{SAT}$$

⇒ l'hypothèse est vérifiée → toute l'eau s'évapore.

$$3. \quad H_{fin} = \frac{P_{H_2O}}{P_{SAT}} \quad \text{A.N.} \quad H_{fin} = \frac{21 \cdot 10^3}{23 \cdot 10^3} = \underline{91\%}$$

4. Pour saturer la pièce en eau, on doit avoir  $H = 100\%$   
 $\Rightarrow P_{H_2O} = P_{SAT}$

Il faut donc

$$P_{SAT} = \frac{n_{H_2O(v)} + n_{air(sat)} RT}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{P_{SAT} V}{RT} - n_{H_2O(v)} = n_{air(sat)} = \frac{\rho_{eau} V_{eau}}{\rho_{air}}$$

$$\Rightarrow \boxed{V_{eau} = \frac{P_{SAT} \rho_{eau} V}{RT \rho_{air}} - \frac{\rho_{air}}{\rho_{eau}} n_{H_2O(v)}}$$

$$\text{A.N.} \quad V_{eau} = \frac{23 \cdot 10^3 \times 18 \cdot 10^{-3} \times 40}{8,31 \times (20 + 273,15) \times 10^3} - \frac{18 \cdot 10^{-3}}{10^3} \times 227$$

$$\Rightarrow V_{eau} = 27 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 0,27 \text{ L}$$

$$\sim \underline{V_{eau} \approx 270 \text{ ml}}$$

### EXERCICE 3 $\Delta$ (inversion axes 9 et 8)

Il est TRÈS tentant d'imaginer qu'à l'équilibre, il ne reste plus ni glace, ni vapeur d'eau, mais uniquement de l'eau liquide, et donc que  $T_f$  est comprise strictement entre  $0^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  ...

Faisons cette hypothèse.  $\Delta H = 0$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{fusion de la glace}} + \Delta H_{\text{liquéfaction de la vapeur}} + \Delta H_{\text{0°C} \rightarrow T_f \text{ air glace}} + \Delta H_{\text{100°C} \rightarrow T_f \text{ air eau vapeur}} = 0$$

$$m_g \times L_f = m_v L_v + m_g c_{eau} (T_f - T_c) + m_v c_{eau} (T_f - T_v) = 0$$

(car enthalpie de liquéfaction = enthalpie de vaporisation)

$$\Rightarrow T_f (m_g + m_v) c_{eau} = m_v L_v - m_g L_f + c_{eau} (m_g T_c + m_v T_v)$$

$$\Rightarrow \boxed{T_f = \frac{m_v L_v - m_g L_f}{(m_g + m_v) c_{eau}} + \frac{m_g T_c + m_v T_v}{m_g + m_v}} \quad (\text{hougen!})$$

$$\text{A.N.} \quad T_f = \frac{(10 \times 2260 - 25 \times 334)}{10^3 (25 + 10) \times 4,18 \cdot 10^3} + \frac{25 \times (0 + 273,15) + 10 \times (100 + 273,15)}{10 + 25}$$

conversion en K d'une unité de l'autre
 $\Delta$  conversion en K obligatoire

$$\Rightarrow T_f = 399 \text{ K} \text{ soit } \underline{T_f = 126^\circ\text{C IMPOSSIBLE!}}$$

Notre hypothèse est donc fautive ! Le résultat  $T_f > 100^\circ\text{C}$  prouve que l'effet thermique lié à la liquéfaction est prépondérant sur l'effet thermique lié à la fusion: c'est normal car  $L_v \gg L_f$  !

- la liquéfaction de toute la vapeur correspond à une variation d'enthalpie :

$$\Delta H_{\text{liq}} = -m_v L_v = -22,6 \text{ kJ}$$

- la variation d'enthalpie pour la fusion de toute la glace et l'élevation de  $100^\circ\text{C}$  de l'eau produite est SEULEMENT

$$\Delta H = m_g L_f + m_g c_{\text{eau}} (T_v - T_G) = 18,9 \text{ kJ}!$$

=> l'état final est donc bien un équilibre d'eau liquide et de vapeur saturante à  $100^\circ\text{C}$ .

$$T_{\text{fin}} = 100^\circ\text{C}$$

l'inconnue est alors  $m$  la masse de vapeur qui se liquéfie.

On a :

$$\underbrace{m_g L_f}_{\text{fusion de toute la glace}} + \underbrace{m_g c_{\text{eau}} (T_v - T_G)}_{\text{passage de } 0^\circ \text{ à } 100^\circ \text{ de l'eau initialement à } 0^\circ} - \underbrace{m L_v}_{\text{liquéfaction d'une masse } m \text{ de vapeur}} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{m = m_g \frac{L_f}{L_v} + \frac{m_g c_{\text{eau}} (T_v - T_G)}{L_v}} \quad (\text{longueur})$$

$$\text{A.N.} \quad m = 25 \cdot 10^{-3} \frac{334}{2260} + \frac{25 \cdot 10^{-3} (100 - 0) 4,18 \cdot 10^3}{2260 \cdot 10^3}$$

$$\Rightarrow \underline{m = 8,3 \text{ g}}$$

donc  $T_{\text{eq}} = 100^\circ\text{C}$   $m_{\text{G eq}} = 0 \text{ g}$  et  $m_{\text{V eq}} = 10 \text{ g} - 8,3 \text{ g}$   
 $\Rightarrow \underline{m_{\text{V eq}} = 1,7 \text{ g}}$

et  $m_{\text{L eq}} = 35 \text{ g} - 1,7 \text{ g} \Rightarrow \underline{m_{\text{L eq}} = 33,3 \text{ g}}$

### EXERCICE 8

$$\Delta H_{\text{tot}} = 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{fusion du glaçon}} + \Delta H_{\text{eau du glaçon de } 0^\circ \text{ à } T_f} + \Delta H_{\text{eau à } 10^\circ \text{ jusqu'à } T_f} = 0$$

$$\Rightarrow m_g L_f + m_g c_{\text{eau}} (T_f - T_G) + m_L c_{\text{eau}} (T_f - T_L) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{T_f = - \frac{m_g L_f}{(m_g + m_L) c_{\text{eau}}} + \frac{m_g T_G + m_L T_L}{m_g + m_L}}$$

$$\text{A.N. } T_f = - \frac{S_1 \times 334}{(S_1 + 100) \cdot 10^{-3} \times 4,18 \cdot 10^3} + \frac{S_1 \times (0 + 273,15) + 100 \times (20 + 273,15)}{100 + S_1}$$

$$\Rightarrow T_f = 288 \text{ K soit } \underline{T_f = 15^\circ \text{C}}$$

$$\text{et } \underline{m_{\text{leg}} = 105 \text{g}}$$

$$\underline{m_{\text{cra}} = 0 \text{g}}$$