

- Corps pur diphasé en équilibre -

Notions et contenus	Capacités exigibles
Description d'un corps pur en équilibre diphasé - Corps pur en équilibre diphasé. Diagramme de phases (P,T). - Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P, v), pression de vapeur saturante, titre en vapeur.	- Analyser un diagramme de phases expérimental (P,T). - Positionner les différentes phases d'un corps pur dans les diagrammes (P,T) et (P, v).

I- Les différents états physiques de la matière

Dans la suite, on se limitera à l'étude des **corps purs**, c'est-à-dire aux systèmes constitués d'un seul type d'espèces chimiques, par opposition aux mélanges.

☞ **Application 1** : Les systèmes suivants sont-ils des corps purs ou des mélanges ?

Vin	Ethanol issu de la distillation du vin	Sucre de cuisine	Bouteille de dioxygène médical	Air	Laiton

Selon les conditions de température et de pression, un corps pur peut se présenter sous différents états physiques, aussi appelés « phases* ». Les trois principaux états physiques de la matière sont l'état **solide**, l'état **liquide** et l'état **gazeux**, le passage de l'un à l'autre s'appelant « changement d'état » ou « transition de phase ».

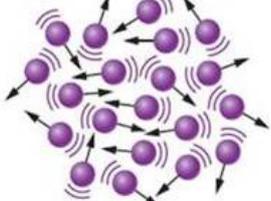
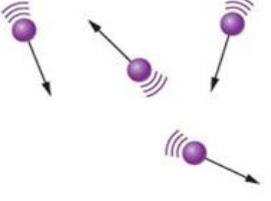


* Rigoureusement, on appelle « phase » une partie d'un système thermodynamique où les paramètres d'états intensifs (ex : la masse volumique, la concentration ...) varient de façon continue.

☞ **Application 2** : Les systèmes suivants constituent-ils une ou plusieurs phases ?

L'air	L'eau d'un lac	Bouteille fermée remplie à moitié d'eau chaude	Solution aqueuse saturée en sel	Eau + Huile	Eau + sirop de menthe non agités

Voyons le comportement des entités chimiques (atomes, ions, molécules) dans chacun des **trois principaux états physiques** de la matière.

	Etat SOLIDE	Etat LIQUIDE	Etat GAZEUX
Description microscopique			
Distance entre entités	Etat <u>condensé</u> Les distances entre entités sont faibles (100 pm)		Etat <u>dispersé</u> Les distances entre entités sont un peu plus grandes (100 nm)
Disposition des entités	Souvent <u>très régulière</u> (solides cristallins), parfois désordonnée (solides amorphes). Les positions moyennes des entités sont fixes.		Disposition <u>aléatoire</u> des entités : celles-ci changent constamment de place à cause de l'agitation thermique.
Compressible ?			
Dilatable ?			
Volume propre* ?			
Forme propre** ?			

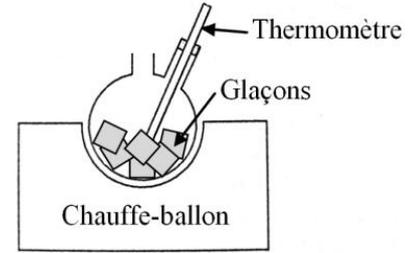
* Un corps qui a un **volume propre** a un volume qui reste le même quel que soit le récipient dans lequel il est placé.

** Un corps qui a une **forme propre** ne prend pas la forme du récipient dans lequel est il est placé.

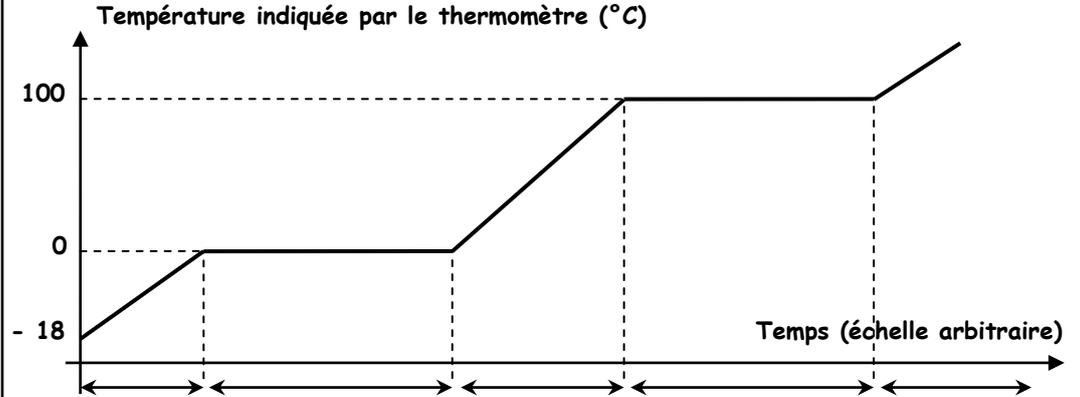
II- Diagramme de phases (P,T)

1) Exemple de l'eau

On remplit un ballon de glace pilée tout juste sortie d'un congélateur où elle était à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. On plonge un thermomètre au sein de la glace puis on dispose le ballon sur un chauffe-ballon. On allume le chauffe-ballon et on relève progressivement la température au cours du temps tout en observant le contenu du ballon. On obtient alors la **COURBE D'ANALYSE THERMIQUE** Température = $f(\text{temps})$ de l'eau pour une pression égale à la pression atmosphérique $P = 1,00\text{ bar}$.

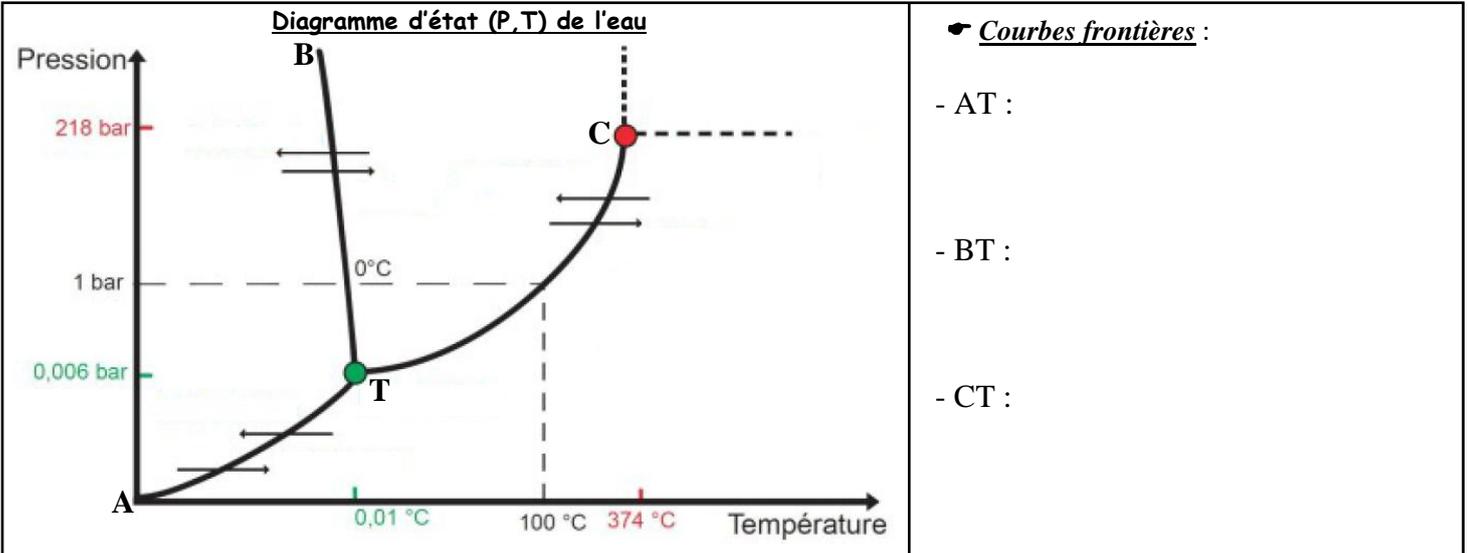


Observation :



A pression fixée, la température de changement d'état de deux changements d'état opposés (par exemple « solide \rightarrow liquide » et « liquide \rightarrow solide ») est identique.

Si on reproduit l'expérience précédente pour différentes pressions de travail, on observe des courbes d'analyses thermiques dont les paliers horizontaux sont situés à des températures différentes. On peut alors résumer l'ensemble des résultats obtenus par ces courbes d'analyses thermiques sur un diagramme pression-température (P, T) : celui-ci indiquera l'état physique du corps pur étudié en fonction de sa pression (en ordonnée) et de sa température (en abscisse).



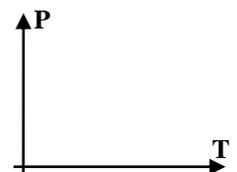
Courbes frontières :

- AT :
- BT :
- CT :

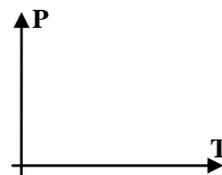
Points particuliers :



Application 3 : A l'aide du diagramme d'état (P,T) de l'eau, expliquer si la cuisson des pâtes est plus rapide ou plus lente à une altitude de 2000 m où la pression atmosphérique est plus faible qu'en plaine.

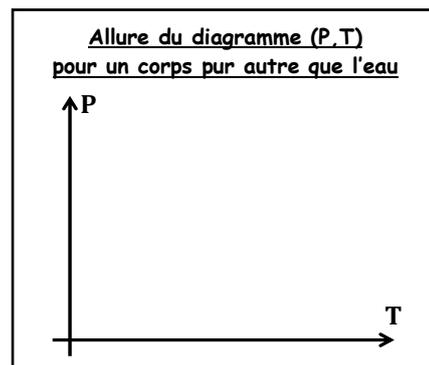


☒ **Application 4** : A l'aide du diagramme d'état (P,T) de l'eau, expliquer l'intérêt de la cuisson dans une cocotte-minute.



2) Autres corps purs

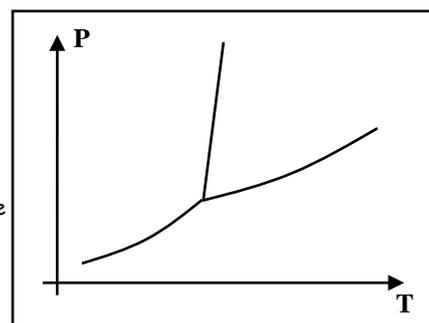
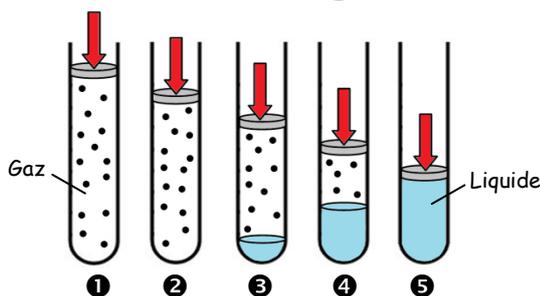
Le diagramme d'état de l'eau est un cas particulier car sa courbe de fusion a une pente négative, caractéristique des corps dont la masse volumique est plus faible à l'état solide qu'à l'état liquide. C'est aussi le cas pour quelques autres corps purs (silicium, bismuth) mais **pour la majorité des autres corps purs, la pente de la courbe de fusion est positive tout en restant proche de la verticalité** : voir ci-contre.



III- Etude de l'équilibre liquide/gaz

1) Compression isotherme d'un gaz

Un gaz est piégé dans un tube et on exerce sur celui-ci une pression P de plus en plus grande afin de diminuer le volume V occupé par la matière, tout **en maintenant la température T constante** (la transformation est dite **ISOTHERME**) entre la température du point triple et celle du point critique.



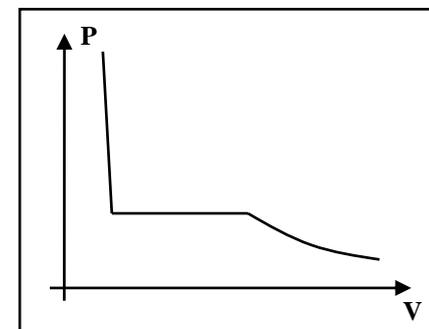
☒ **Application 5** : Indiquer où se trouvent les états ❶ à ❺ sur le diagramme (P,T) ci-dessus.

☛ **Définition** :

On peut aussi visualiser la compression isotherme décrite précédemment en représentant l'évolution de la pression P exercée sur le système en fonction du volume V occupé par la matière. On obtient le diagramme (P,V) représenté ci-dessus.

☒ **Application 6** : Indiquer où se trouvent les états ❶ à ❺ sur le diagramme (P,V) ci-contre puis déterminer dans quel(s) état(s) physique(s) se trouve le corps pur dans le tube sur les trois parties du diagramme (P,V).

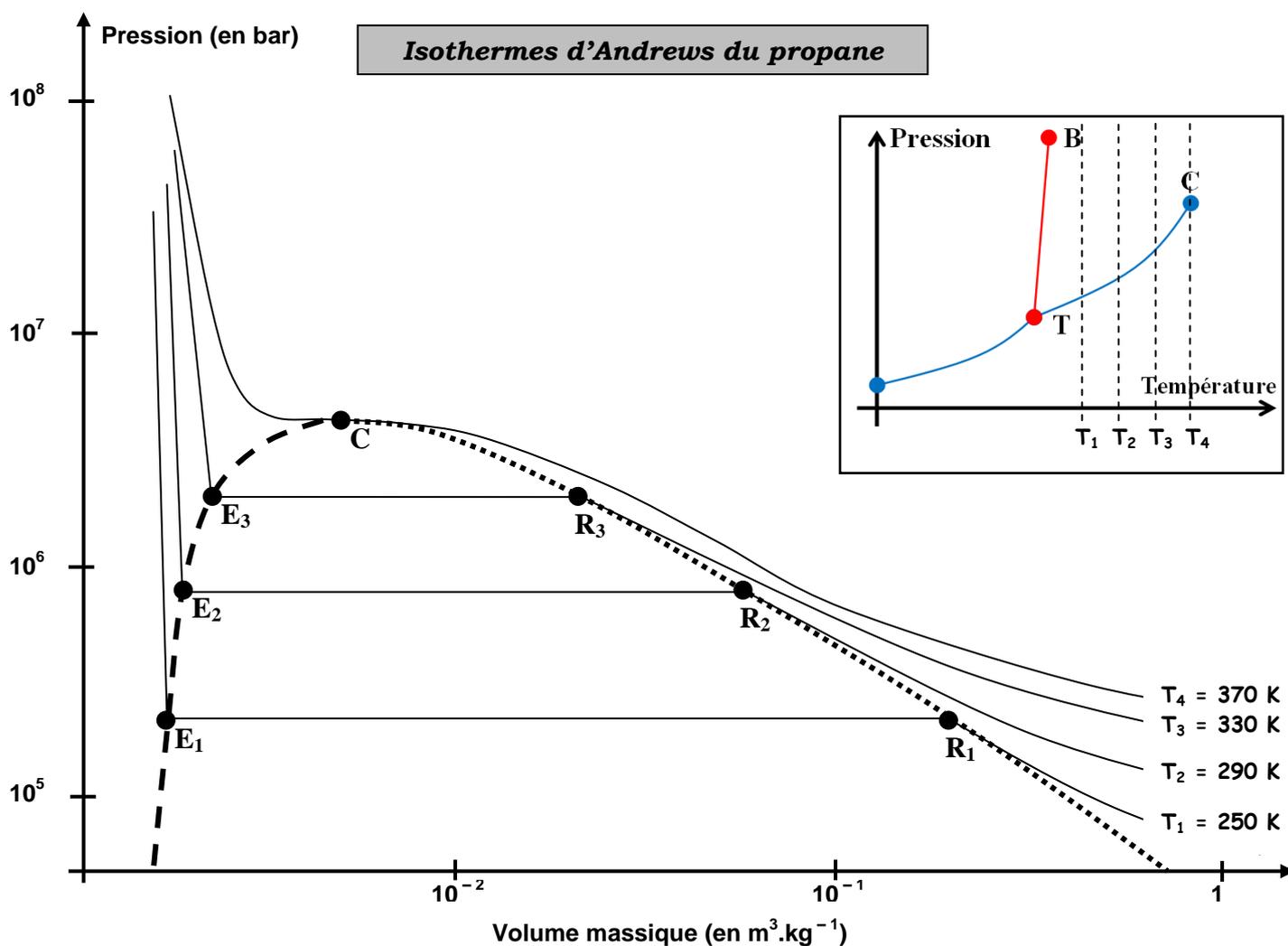
• 1^{ère} étape :



• 2^{ème} étape :

• 3^{ème} étape :

On peut recommencer l'expérience pour différentes températures et tracer alors un réseau d'isothermes appelées **isothermes d'Andrews** dans le **diagramme de Clapeyron (P, v)** : Pression **P** en ordonnée et volume massique **v = V/m** en abscisse (afin que le diagramme soit indépendant de la masse du système). Un exemple d'un tel diagramme est proposé ci-dessous dans le cas du propane.



☛ Commentaires :

☒ **Application 7** : Positionner les phases « liquide » et « gaz » dans le diagramme de Clapeyron précédent

☒ **Application 8** : Décrire le système quand il est au point E, au point R puis au point M.

2) Composition d'un mélange diphasé

Lorsque l'équilibre liquide-vapeur s'établit, on a vu précédemment que le mélange est caractérisé par une pression de gaz égale à la pression de vapeur saturante P_{sat} et cela, quel que soit l'état d'avancement de la compression.

En revanche, la proportion de gaz par rapport au liquide diminue au fur et à mesure de la compression. Pour caractériser cette proportion, on introduit une grandeur appelée « titre massique » définie ci-dessous.

☛ **Notations** : m_G = masse de gaz (en g) ; m_L = masse de liquide (en g) ; $m = m_G + m_L$ (en g)



Les énoncés notent parfois les titres massiques en gaz et en liquide respectivement x_G et x_L alors que cette notation est habituellement réservée aux titres molaires. Mais ce n'est pas une erreur : pour un corps pur, le titre massique est égal au titre molaire ...

☞ **Application 9** :

- Que vaut w_G sur la courbe de rosée (points R) ?
- Que vaut w_G sur la courbe d'ébullition (points E) ?
- Comment évolue w_G quand on se déplace du point R au point E d'un isotherme ?

☞ **Application 10** : On introduit dans une enceinte initialement vide de volume V une masse $m_{\text{eau}} = 100 \text{ g}$ d'eau. Cette enceinte est ensuite placée à une température $T = 423 \text{ K}$, température à laquelle la pression de vapeur saturante de l'eau vaut $P_{\text{sat}} = 4,76 \text{ bar}$. Dans ces conditions :
- le volume massique de l'eau liquide vaut $v_L = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$;
- le volume massique de la vapeur d'eau saturante vaut $v_G = 0,410 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$;

- Rappeler l'expression de v_G à partir de P_{sat} , R , T et $M(\text{eau})$.
- Calculer la valeur v du volume massique du système si $V = 100 \text{ mL}$. En déduire sous quelle forme se trouve l'eau. Dans le cas d'un mélange diphasé, exprimer la fraction massique w_G de vapeur d'eau en fonction du volume massique v du système, du volume massique v_L de l'eau liquide et du volume massique v_G de la vapeur d'eau saturante (**Démonstration à SAVOIR REFAIRE !**).
- Même question si $V = 100 \text{ L}$.
- Même question si $V = 10,0 \text{ L}$.