

- Corps pur diphasé en équilibre -

Notions et contenus

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.

Capacités exigibles

- 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

**CORPS
PUR**

=

Systèmes constitués d'un seul
type d'espèces chimiques

≠

MELANGES

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
Mélange (eau, Ethanol, sucres ...)	Corps pur (que de l'éthanol)	Corps pur (que $C_{12}H_{22}O_{11}$)	Corps pur (que O_2)	Mélange (N_2 , O_2 , autres)	Mélange (Cu + Zn)

3 principaux états physiques
(= PHASES) possibles

Passage de l'un à l'autre = **CHANGEMENT
d'ETAT** ou **TRANSITION DE PHASE**

☞ **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
Mélange (eau, Ethanol, sucres ...)	Corps pur (que de l'éthanol)	Corps pur (que $C_{12}H_{22}O_{11}$)	Corps pur (que O_2)	Mélange (N_2 , O_2 , autres)	Mélange (Cu + Zn)

3 principaux états physiques (= PHASES) possibles

Passage de l'un à l'autre = **CHANGEMENT d'ETAT** ou **TRANSITION DE PHASE**



Rigoureusement, on appelle « phase » une partie d'un système thermodynamique où les paramètres d'états intensifs varient de façon continue.

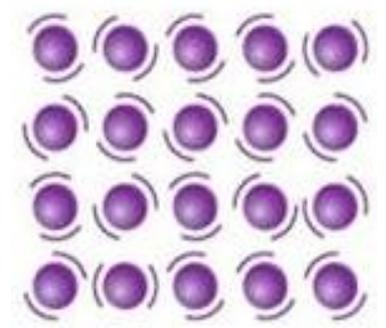
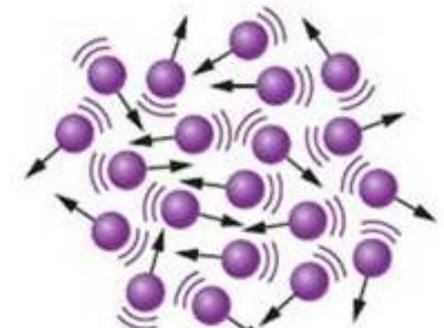
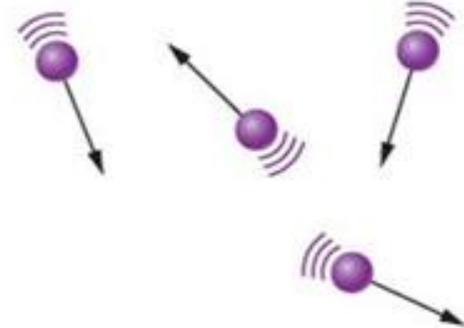
☞ **Application 2** : Les systèmes suivants constituent-ils une ou plusieurs phases ?

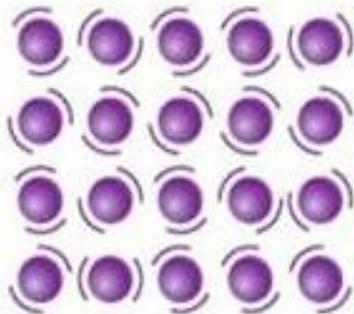
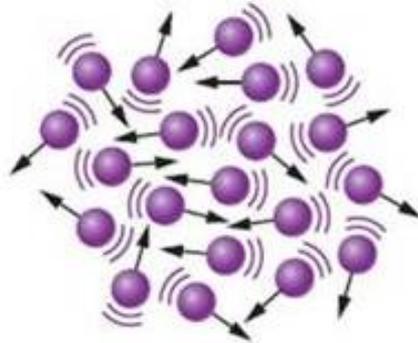
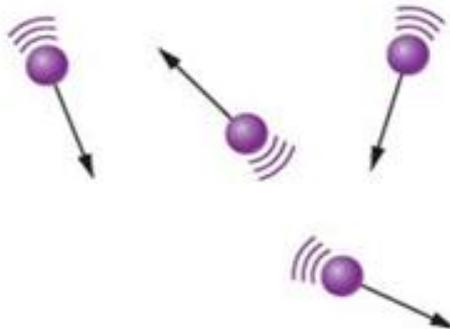
L'air	L'eau d'un lac	Bouteille fermée remplie à moitié d'eau chaude	Solution aqueuse saturée en sel	Eau + Huile	Eau + sirop de menthe non agités
1 phase	1 phase	2 phases (phase liquide + phase gaz)	2 phases (phase solide + phase liquide)	2 phases (2 phases liquides)	1 phase

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
1 phase	1 phase	2 phases (phase liquide + phase gaz)	2 phases (phase solide + phase liquide)	2 phases (2 phases liquides)	1 phase

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 condensé Les distances entre entités sont faibles (100 pm)		Etat dispersé Les distances entre entités un peu plus grandes (100 nm)

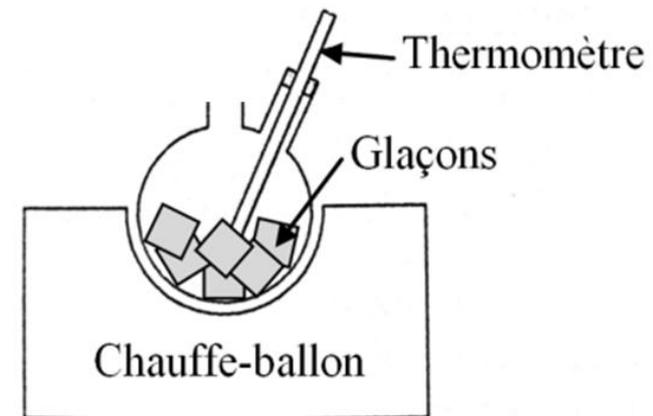
	Etat SOLIDE	Etat LIQUIDE	Etat GAZEUX
Description microscopique			
Distance entre entités	Etat condensé Les distances entre entités sont faibles (100 pm)		Etat dispersé Les distances entre entités un peu plus grandes (100 nm)
Disposition des entités	<ul style="list-style-type: none"> - <u>Solides cristallins</u> : Périodicité spatiale - <u>Solides amorphes</u> : Disposition aléatoire - Position moyenne des entités fixe 	Disposition aléatoire des entités : Celles-ci changent constamment de place à cause de l'agitation thermique	
Compressible ?	Peu	Peu	Très
Dilatable ?	Peu	Peu	Très
Volume propre ?	Oui	Oui	Non
Forme propre ?	Oui	Non (état fluide qui s'écoule)	Non (état fluide qui s'écoule)

Disposition des entités	<ul style="list-style-type: none"> - Solides cristallins : Périodicité spatiale - Solides amorphes : Disposition aléatoire - Position moyenne des entités fixe 	Disposition aléatoire des entités : Celles-ci changent constamment de place à cause de l'agitation thermique	
Compressible ?	Peu	Peu	Très
Dilatable ?	Peu	Peu	Très
Volume propre ?	Oui	Oui	Non
Forme propre ?	Oui	Non (état fluide qui s'écoule)	Non (état fluide qui s'écoule)

II- Diagramme de phases (P,T)

1) Exemple de l'eau

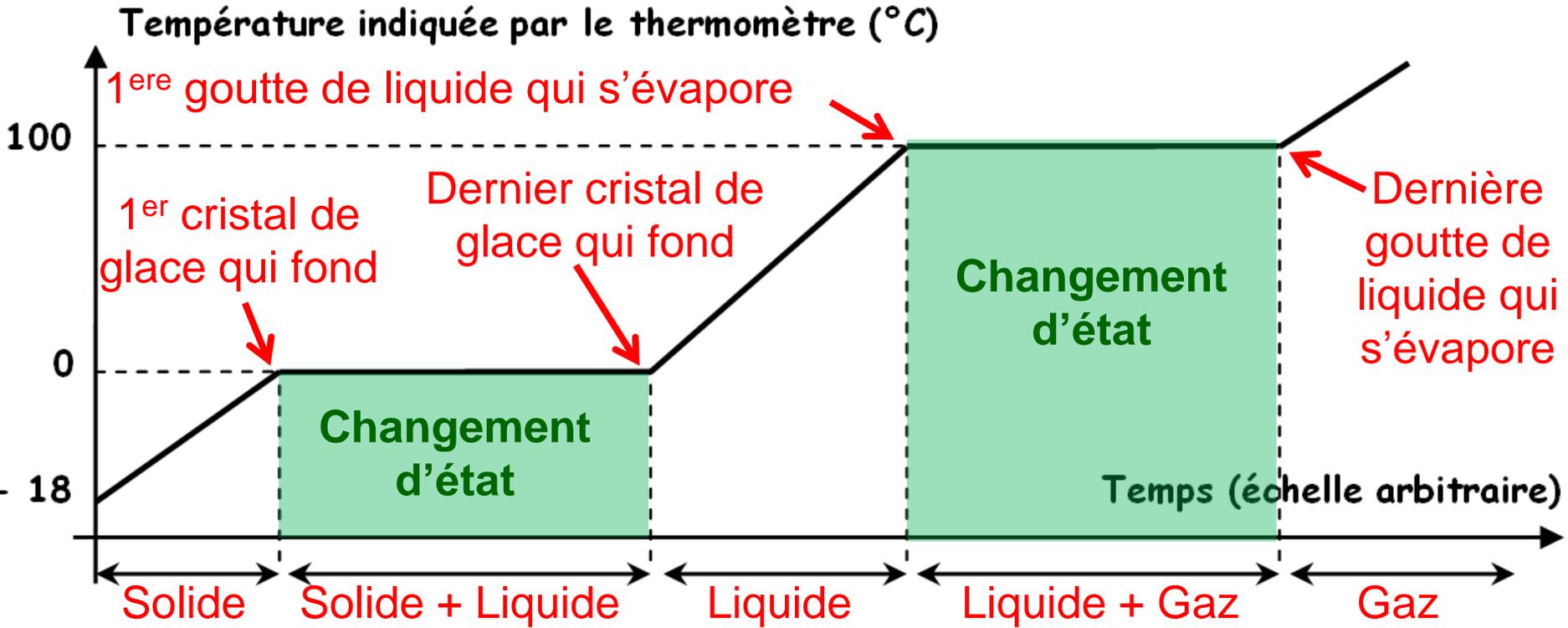
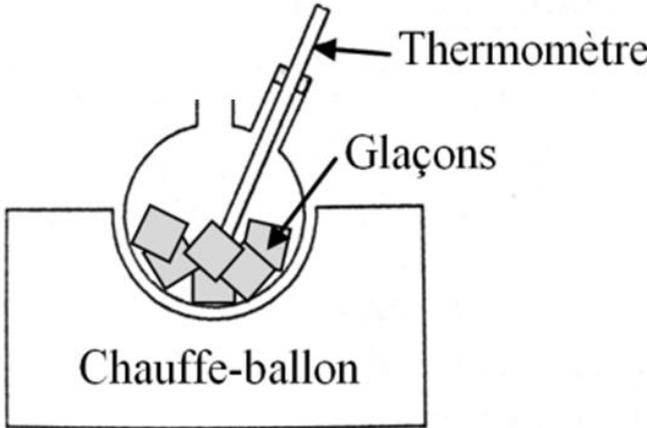
On relève progressivement la **température au cours du temps** tout en observant le contenu du ballon dans le montage expérimental ci-contre : la courbe obtenue est appelée **COURBE D'ANALYSE THERMIQUE DE L'EAU** (pour une pression égale à la pression atmosphérique).

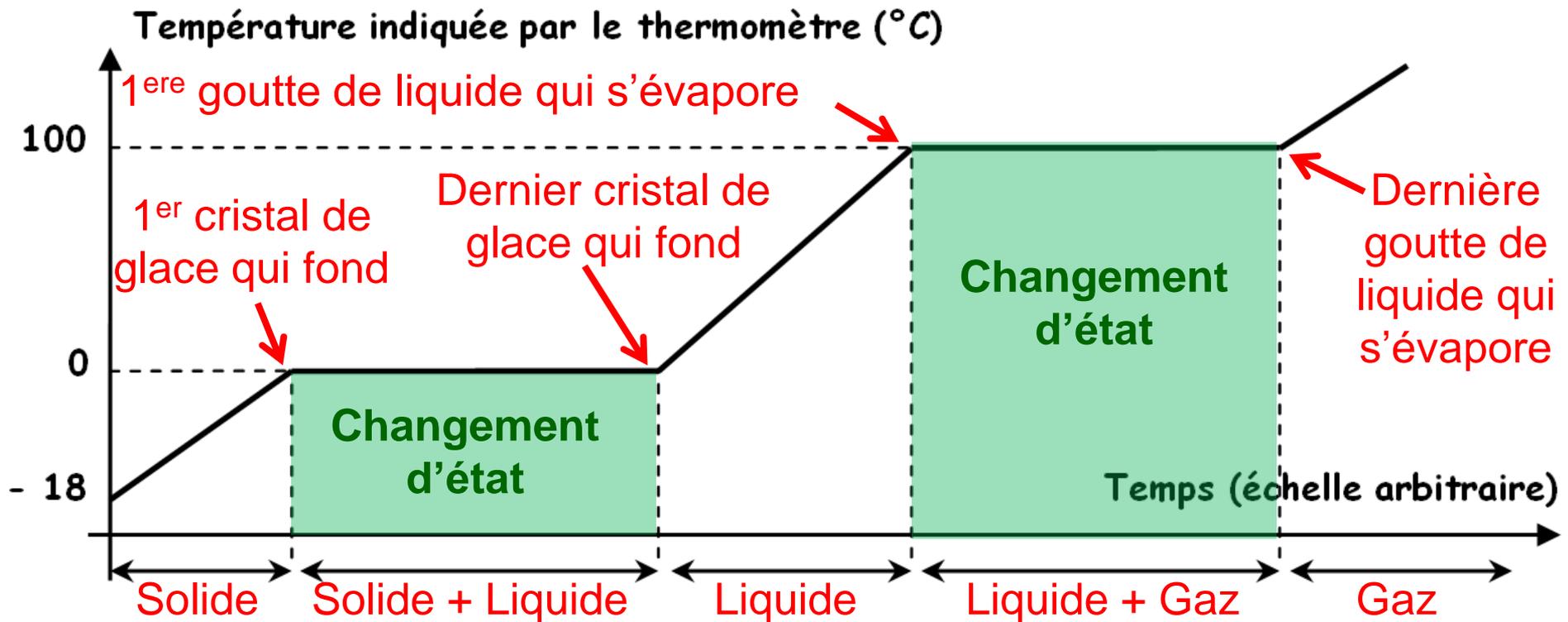


II- Diagramme de phases (P,T)

1) Exemple de l'eau

On relève progressivement la **température au cours du temps** tout en observant le contenu du ballon dans le montage expérimental ci-contre : la courbe obtenue est appelée **COURBE D'ANALYSE THERMIQUE DE L'EAU** (pour une pression égale à la pression atmosphérique).





☛ **Observation :**

A pression fixée, un changement d'état a lieu à température constante (et réciproquement).

C'est pendant un changement d'état qu'on parle d'**équilibre diphasé** car il y a présence de 2 phases simultanément.



A pression fixée, la température de changement d'état de 2 changements d'état opposés (par exemple $S \rightarrow L$ et $L \rightarrow S$) est identique.

• Observation :

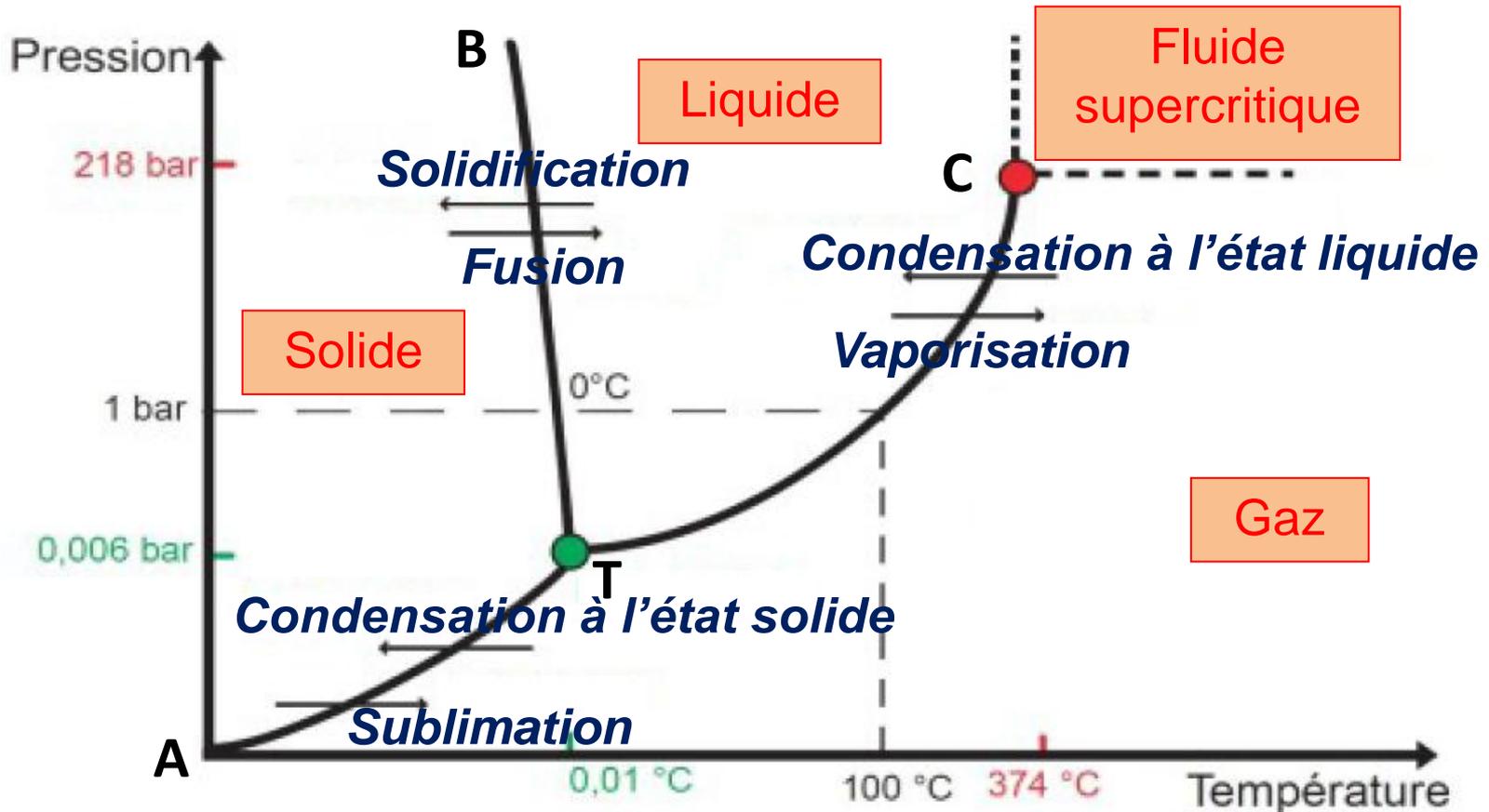
A pression fixée, un changement d'état a lieu à température constante (et réciproquement).

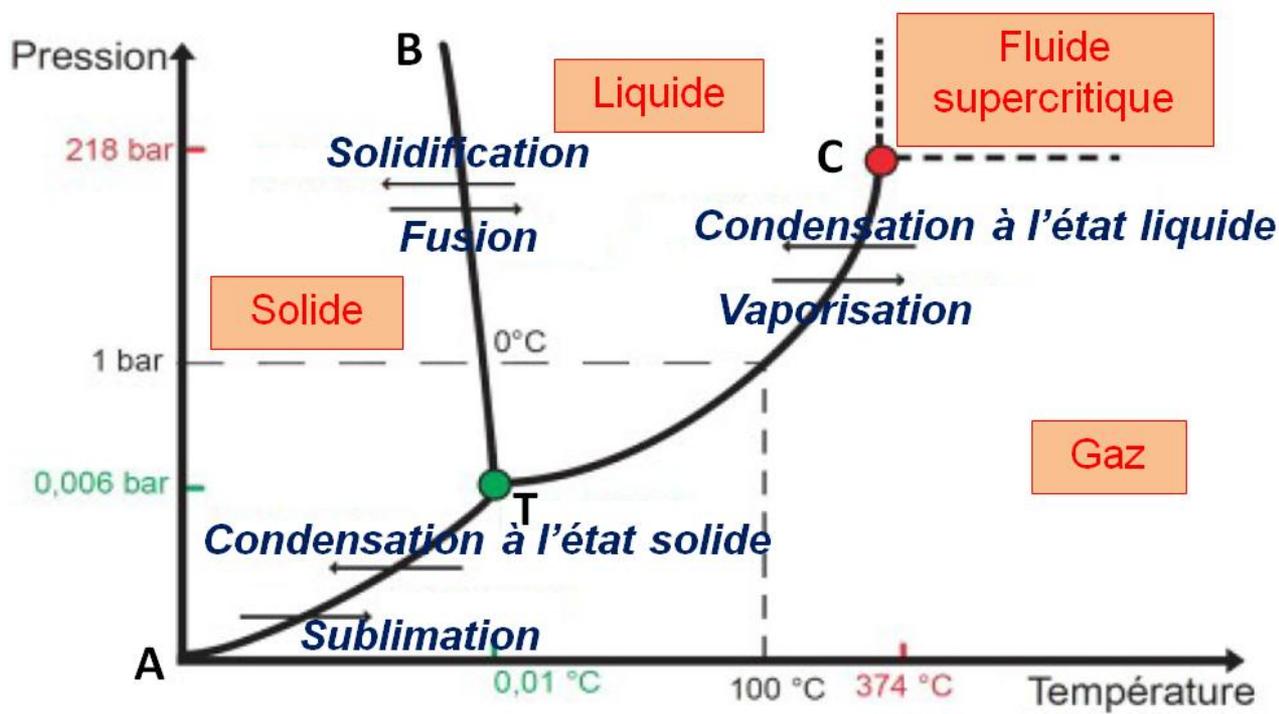
C'est pendant un changement d'état qu'on parle d'équilibre diphasé car il y a présence de 2 phases simultanément.

Reproduction de l'expérience pour différentes PRESSIONS



Différentes TEMPERATURES de changement de phase





☛ Courbes frontières :

AT : Courbe de sublimation (coexistence entre phase solide et phase gaz)

BT : Courbe de fusion (coexistence entre phase solide et phase liquide)

CT : Courbe de vaporisation (coexistence entre phase liquide et phase gaz)

☛ Points particuliers :

◆ **T = point triple** : les trois états coexistent (0,01 °C ; 0,006 bar pour l'eau)

◆ **C = point critique** : Au delà de ce point, le corps n'est ni liquide ni gazeux mais dans un état supercritique : c'est un fluide qui a certaines propriétés d'un liquide et d'autres d'un gaz (374 °C ; 218 bar pour l'eau).

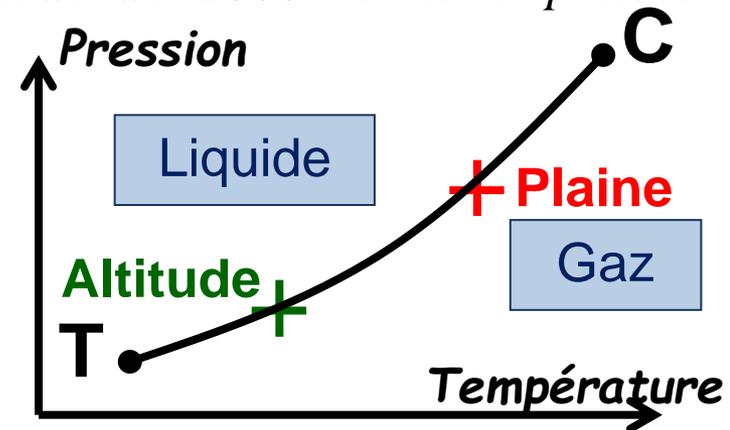
• Points particuliers :

- ◆ **T = point triple** : les trois états coexistent (0,01 °C ; 0,006 bar pour l'eau)
- ◆ **C = point critique** : Au delà de ce point, le corps n'est ni liquide ni gazeux mais dans un état supercritique : c'est un fluide qui a certaines propriétés d'un liquide et d'autres d'un gaz (374 °C ; 218 bar pour l'eau).

☞ **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.

Sur la courbe TC, on note que T_{ébullition} diminue si P diminue.

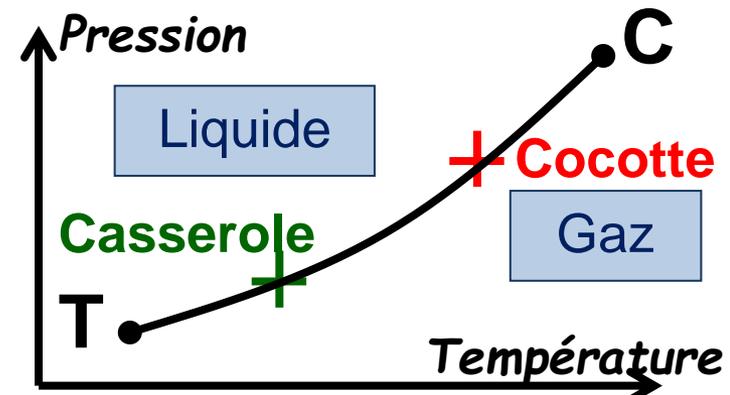
En altitude, l'eau de cuisson sera donc moins chaude qu'en plaine. **Il faudra chauffer plus longtemps pour cuire les pâtes en altitude.**



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

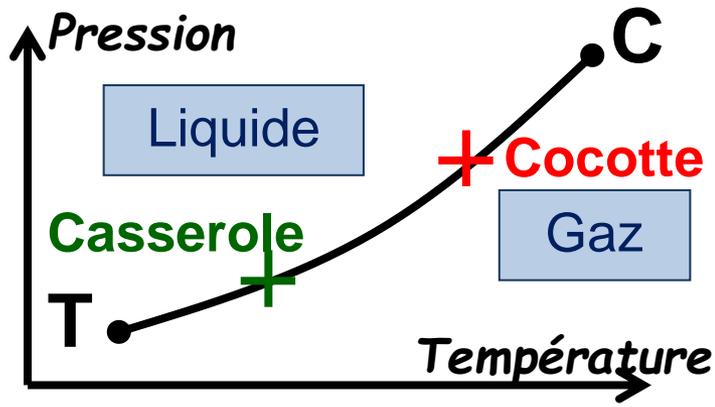
Sur la courbe TC, on note que T_{ébullition} augmente si P augmente.

Dans la cocotte (soupape fermée), l'eau de cuisson est plus chaude que dans une casserole. **D'où une cuisson plus rapide.**



🔗 **Application 4** : Sur la courbe TC, on note que T_{ébullition} augmente si P augmente.

Dans la cocotte (soupape fermée), l'eau de cuisson est plus chaude que dans une casserole. D'où une cuisson plus rapide.

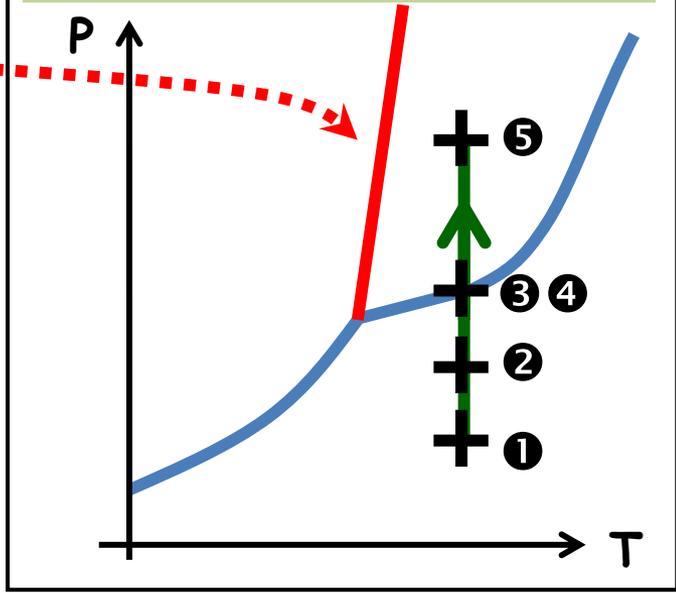


2) Autres corps purs



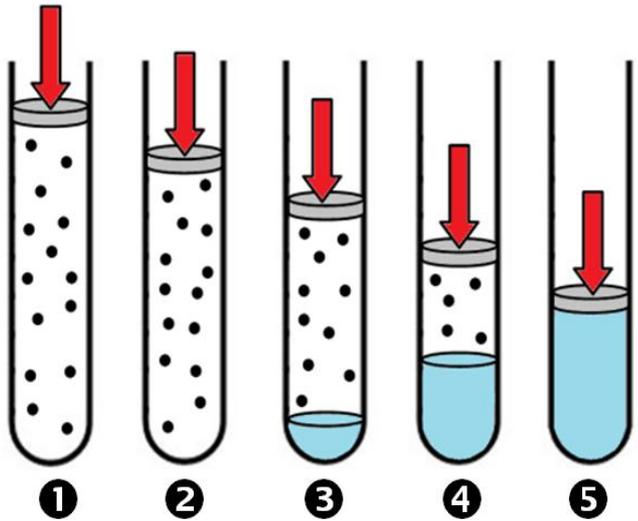
Courbe de fusion à pente POSITIVE (Eau = Cas particulier)

Allure du diagramme d'état (P,T) pour un corps pur autre que l'eau

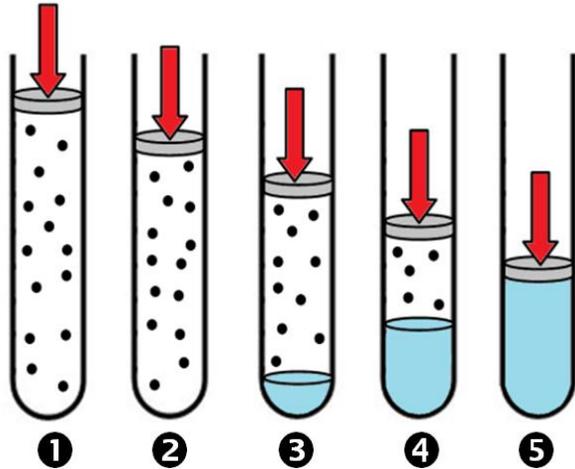


III- Etude de l'équilibre liquide/gaz

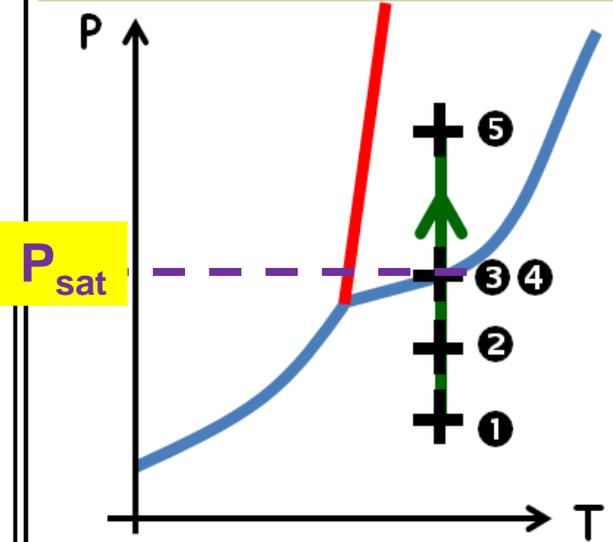
1) Compression isotherme d'un gaz



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



Allure du diagramme d'état (P,T) pour un corps pur autre que l'eau



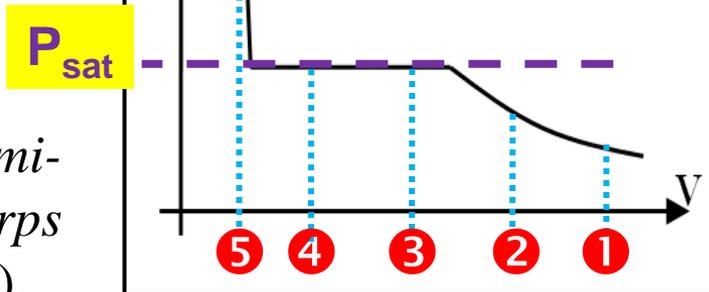
➔ Définition : On appelle **PRESSION DE VAPEUR SATURANTE** (P_{sat} ou P^*) d'un corps pur la *pression de la vapeur de ce corps pur en équilibre avec sa phase condensée** à une température donnée

* **liquide** sur la courbe de vaporisation, **solide** sur la courbe de fusion

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

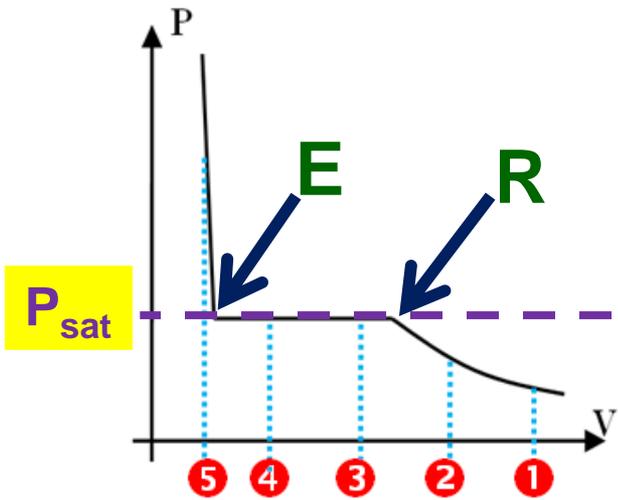
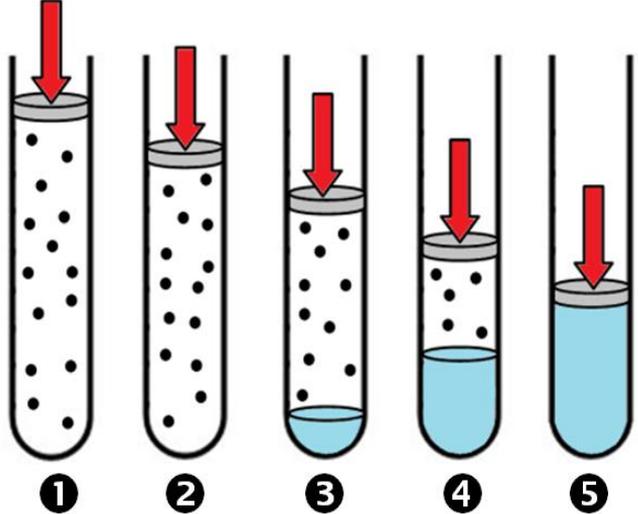
🔗 Application 6 : *Indiquer où se trouvent les états*

1 à **5** *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 3 parties du diagramme (P,V).*



Application 6 :

Déterminer dans quel(s) état(s) physique(s) se trouve le corps pur dans le tube sur les 3 parties de la courbe $P = f(V)$.



- **1^{ère} étape** : De ① à ②, la pression augmente mais reste inférieure à P_{sat} . Il y a **compression isotherme du gaz seul** : on parle de **VAPEUR SECHE**.

Pour les faibles pressions, le gaz peut être assimilé à un gaz parfait, on a alors : $P = nRT / V$ (portion d'hyperbole)

- **2^{ème} étape** : - **Au point R** apparaît la première goutte de liquide et **l'équilibre liquide/vapeur commence** : donc $P = P_{sat}$.

- **De R à E** (donc en ③ et ④), le gaz se transforme de plus en plus en liquide à pression constante égale à P_{sat} : l'équilibre liquide/vapeur se poursuit.

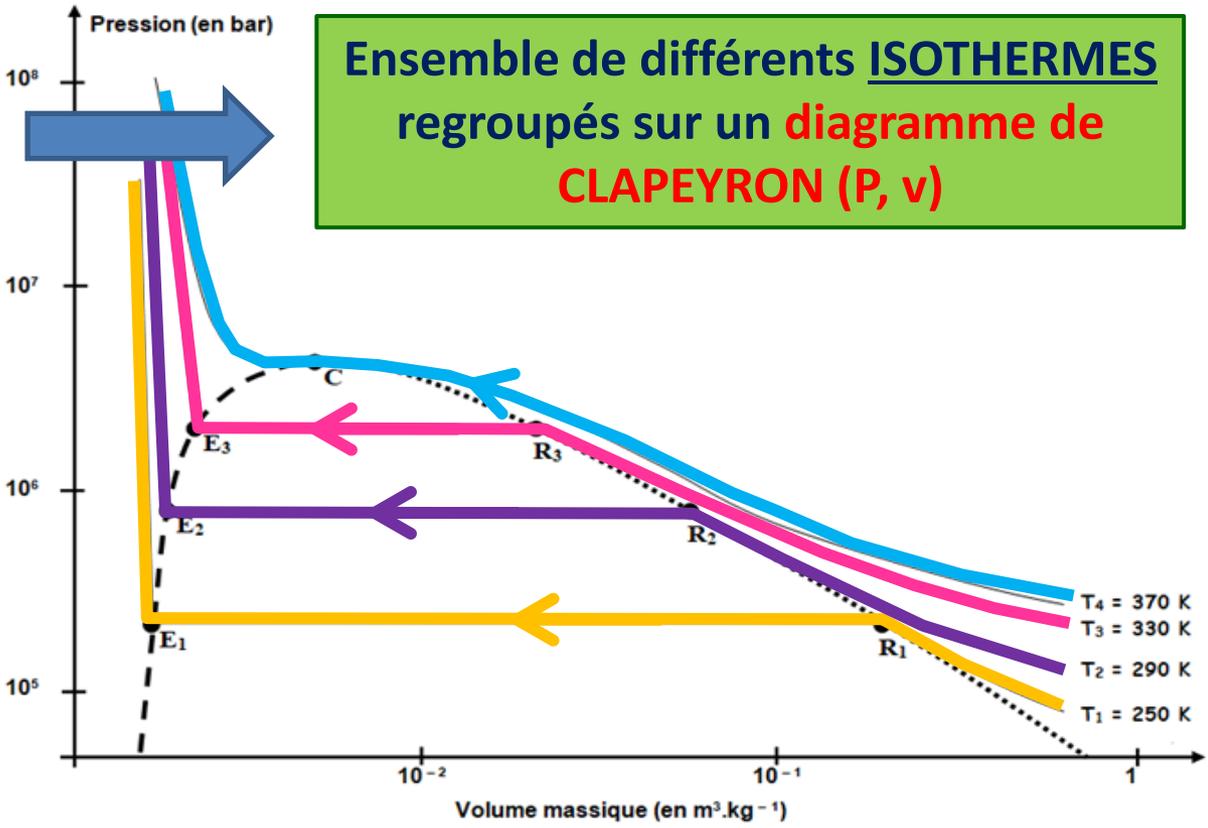
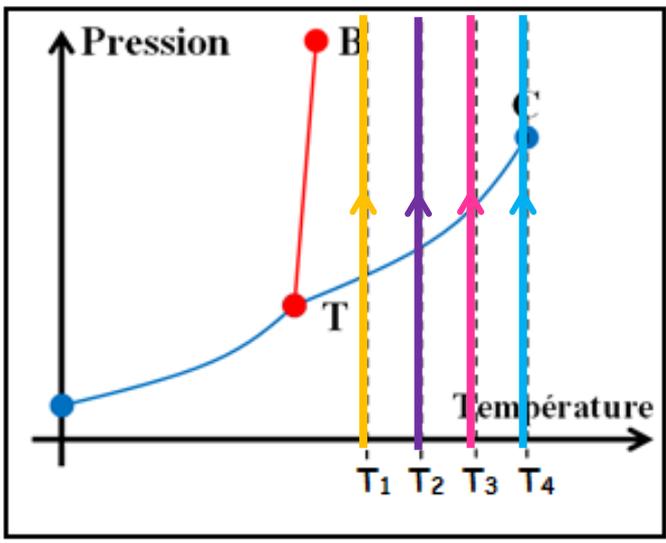
- **En E**, la dernière bulle de gaz disparaît.

- **3^{ème} étape** : Pour $P > P_{sat}$, il y a **compression isotherme du liquide seul**.

Or, un liquide étant quasiment ***incompressible***, le volume varie très peu avec la pression : la courbe est donc quasiment verticale.

- **2^{ème} étape** : - **Au point R** apparaît la première goutte de liquide et **l'équilibre liquide/vapeur commence** : donc $P = P_{\text{sat}}$.
 - **De R à E** (donc en ③ et ④), le gaz se transforme de plus en plus en liquide à pression constante égale à P_{sat} : l'équilibre liquide/vapeur se poursuit.
 - **En E**, la dernière bulle de gaz disparaît.
- **3^{ème} étape** : Pour $P > P_{\text{sat}}$, il y a **compression isotherme du liquide seul**.
 Or, un liquide étant quasiment **incompressible**, le volume varie très peu avec la pression : la courbe est donc quasiment verticale.

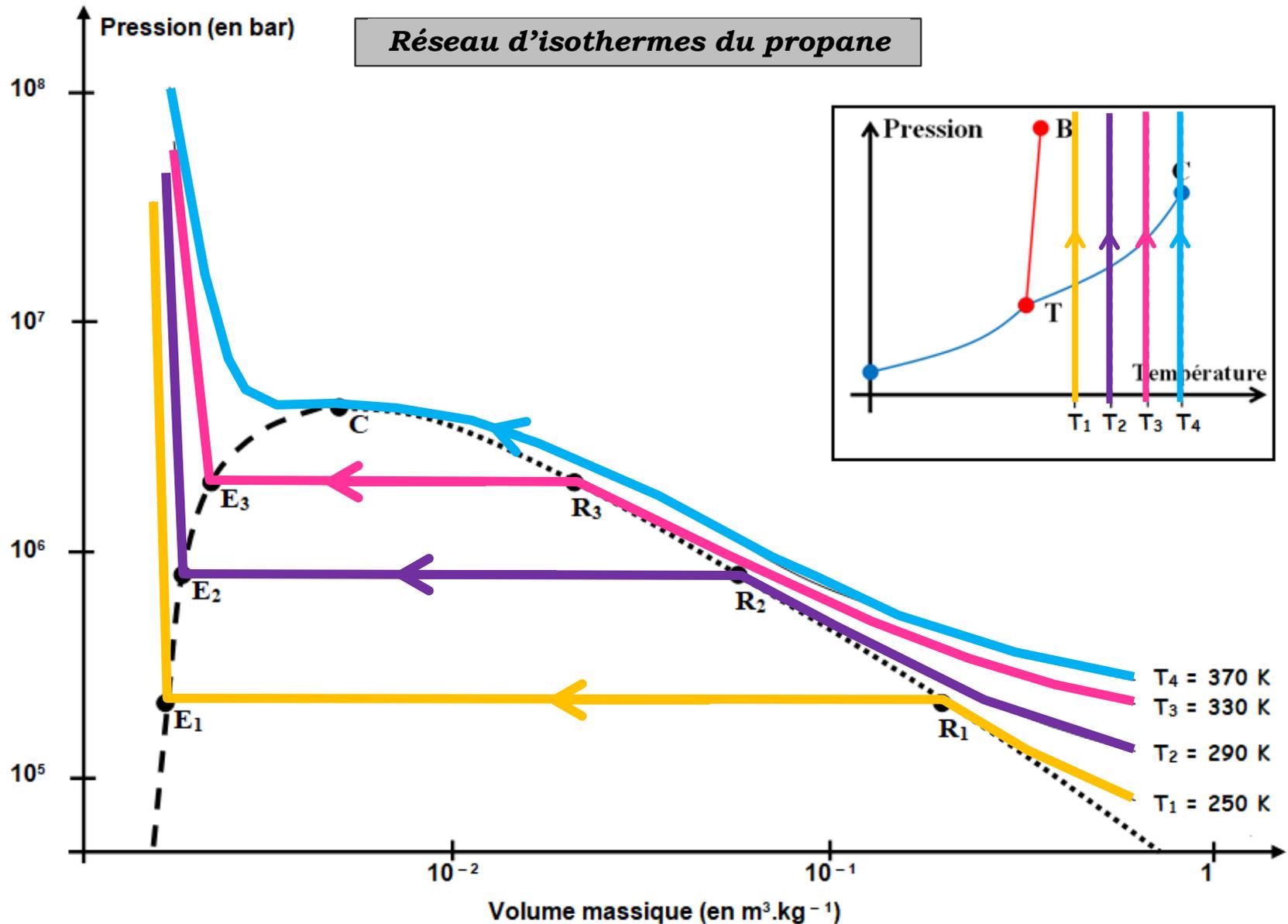
Reproduction de l'expérience pour différentes **TEMPERATURES**

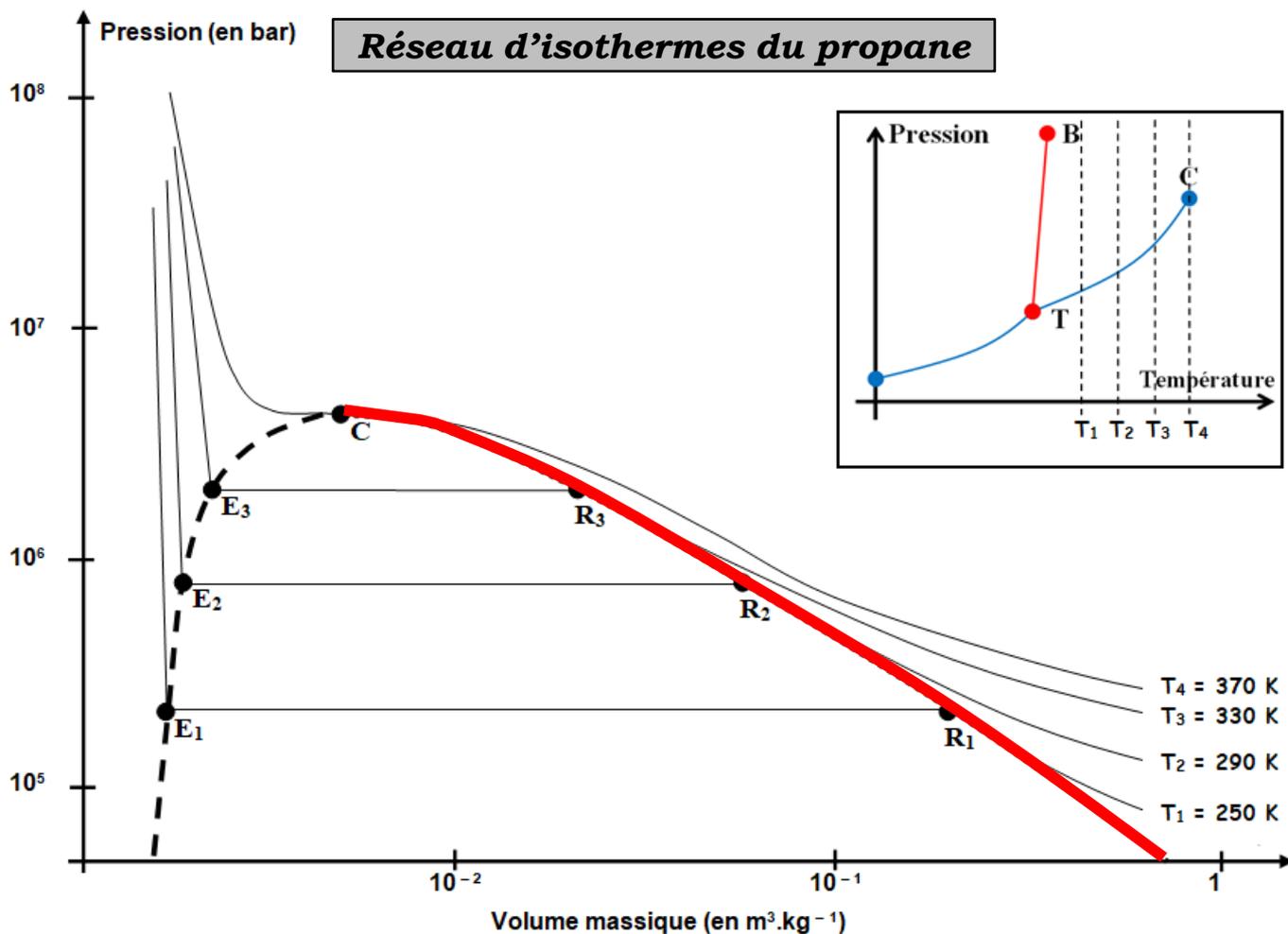


Ensemble de différents **ISOTHERMES** regroupés sur un **diagramme de CLAPEYRON (P, v)**

- **3^{ème} étape** : Pour $P > P_{\text{sat}}$, il y a **compression isotherme du liquide seul**.

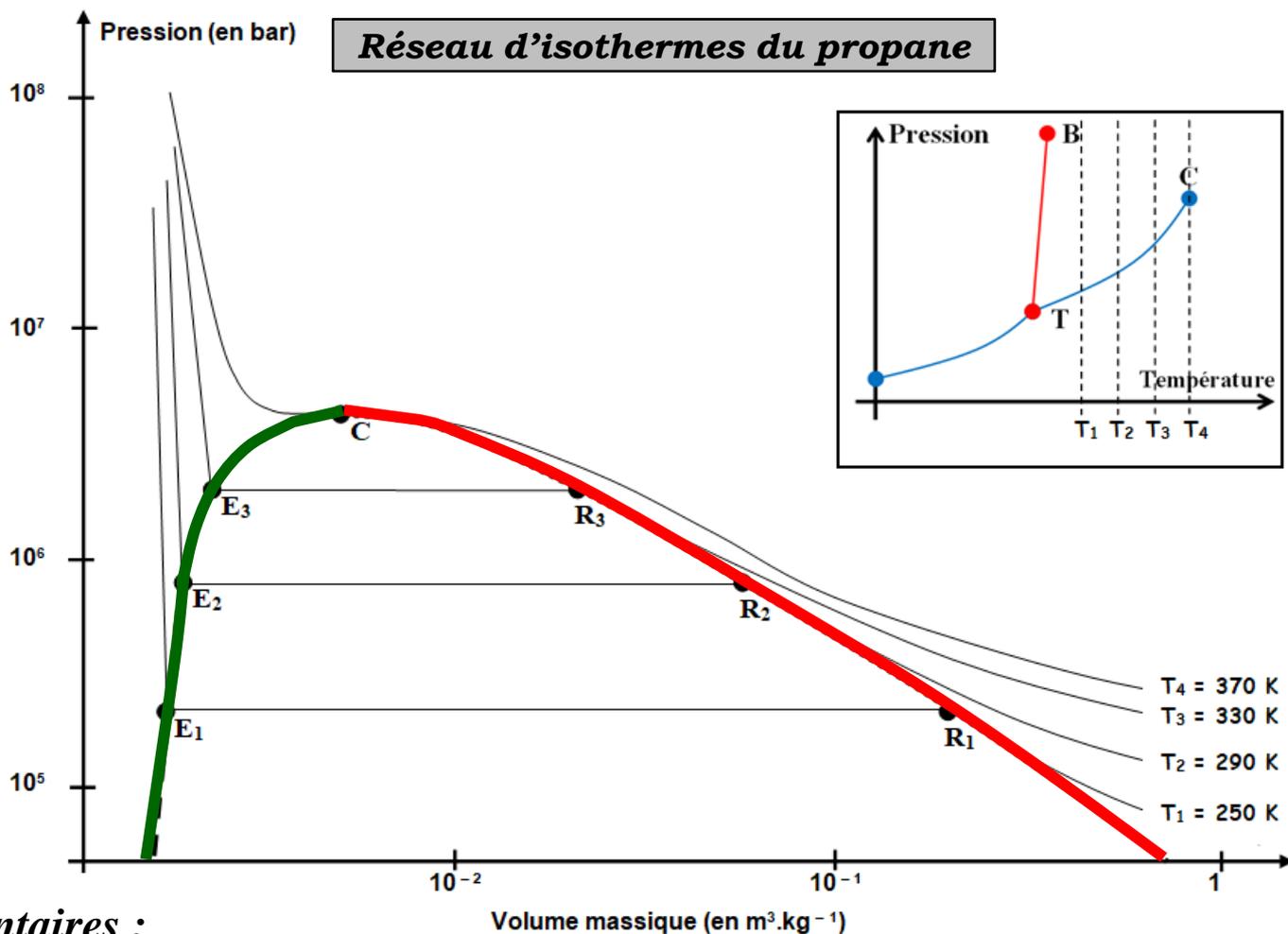
Or, un liquide étant quasiment *incompressible*, le volume varie très peu avec la pression : la courbe est donc quasiment verticale.





☛ Commentaires :

- Pour $T = T_c$, l'isotherme ne présente plus de palier. Il est remplacé au point C par un point d'inflexion à tangente horizontale
- COURBE DE ROSEE : courbe obtenue en reliant l'ensemble des points R où la 1^{re} goutte de liquide apparaît par compression isotherme.



☛ **Commentaires :**

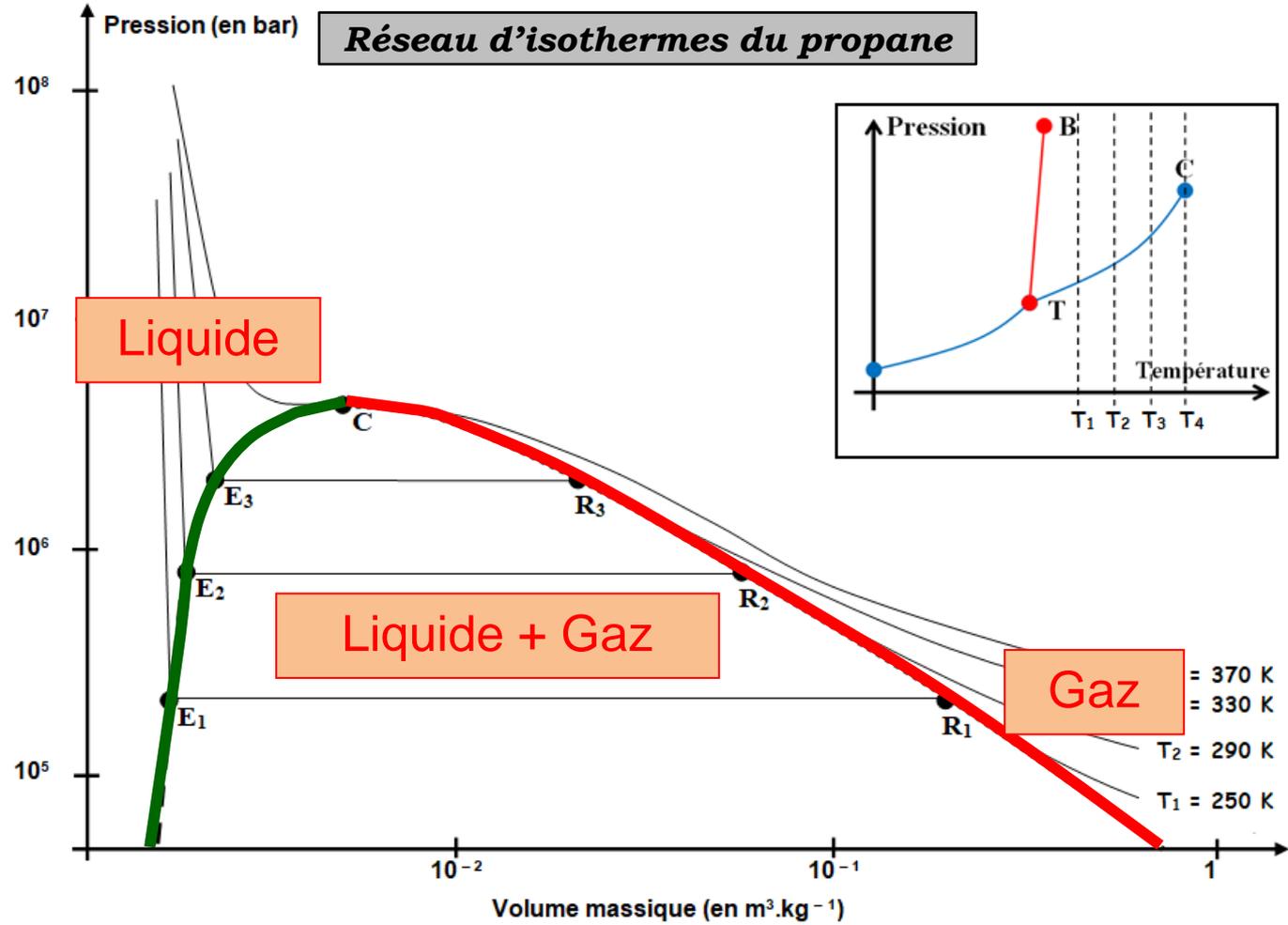
- **COURBE DE ROSEE** : courbe obtenue en reliant l'ensemble des points R où la 1^{re} goutte de liquide apparaît par compression isotherme.
- **COURBE D'EBULLITION** : courbe obtenue en reliant l'ensemble des points E où la dernière bulle de gaz disparaît par compression isotherme.
- **COURBE DE SATURATION** : Courbe de rosée + courbe d'ébullition.

Application 7 :

Positionner les phases « liquide » et « gaz » dans le diagramme de Clapeyron ci-contre.

Application 8 :

Décrire le système quand il est au point E, au point R puis au point M.

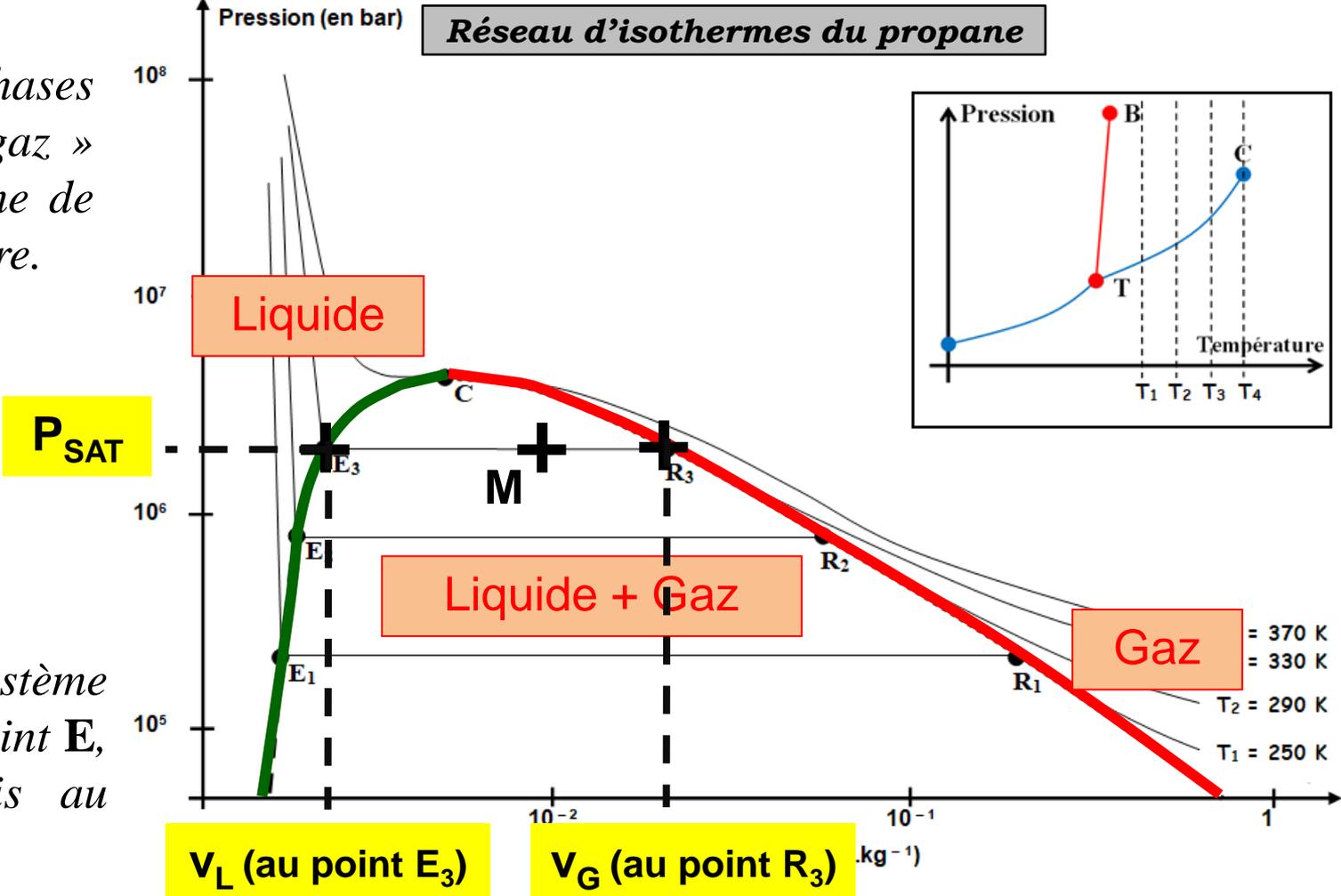


Commentaires :

- **COURBE DE ROSEE** : courbe obtenue en reliant l'ensemble des points R où la 1^{re} goutte de liquide apparaît par compression isotherme.
- **COURBE D'EBULLITION** : courbe obtenue en reliant l'ensemble des points E où la dernière bulle de gaz disparaît par compression isotherme.
- **COURBE DE SATURATION** : Courbe de rosée + courbe d'ébullition.

Application 7 :

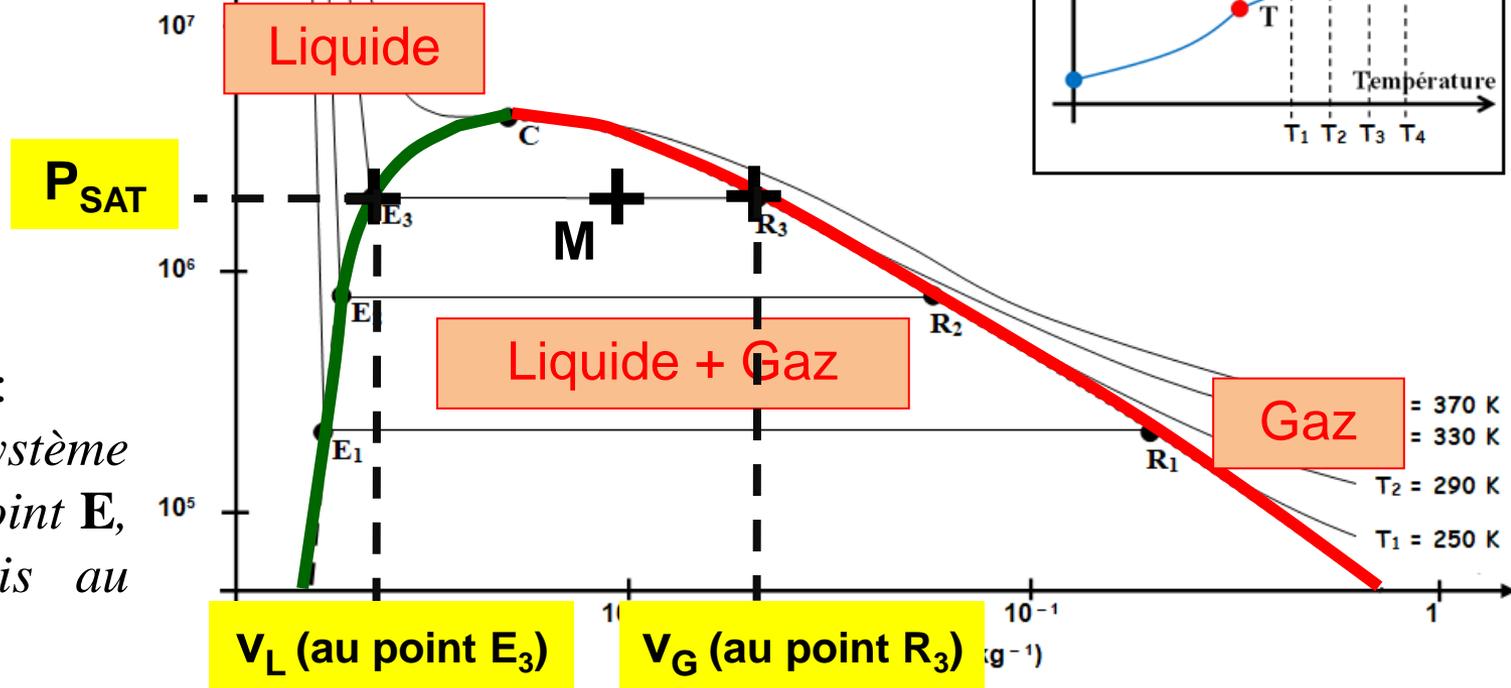
Positionner les phases « liquide » et « gaz » dans le diagramme de Clapeyron ci-contre.



Application 8 :

Décrire le système quand il est au point E, au point R puis au point M.

- **Au point E**, le système contient quasi-uniquement du liquide de volume massique v_L .
- **Au point R**, le système contient quasi-uniquement du gaz de volume massique v_G et à la pression de vapeur saturante P_{sat} .
- **Au point M**, le système contient du liquide de volume massique v_L et du gaz de volume massique v_G et à la pression de vapeur saturante P_{sat} .



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

- Au point R, le système contient **quasi-uniquement du gaz** de **volume massique v_G** et à la **pression de vapeur saturante P_{sat}** .
- Au point M, le système contient **du liquide de volume massique v_L et du gaz de volume massique v_G** et à la **pression de vapeur saturante P_{sat}** .

2) Composition d'un mélange diphasé

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

- Titre massique en vapeur : $w_G = \frac{m_G}{m}$

2) Composition d'un mélange diphasé

↳ Notations : m_G = masse de gaz (en g) ; m_L = masse de liquide (en g) ;

$$m = m_G + m_L \text{ (en g)}$$

- Titre massique en vapeur :

$$w_G = \frac{m_G}{m}$$

- Titre massique en liquide :

$$w_L = \frac{m_L}{m}$$

➔ Propriété :

$$w_G + w_L = 1$$

Application 9 :

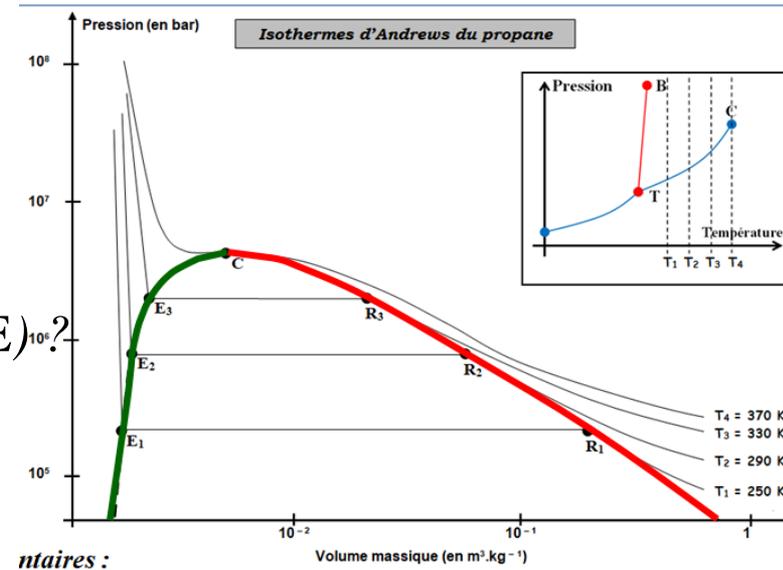
a) Que vaut w_G sur la courbe de rosée (points R) ?

$w_G = 1$ car entièrement sous forme de vapeur à une goutte près ($w_L = 0$)

b) Que vaut w_G sur la courbe d'ébullition (points E) ?

$w_G = 0$ car entièrement sous forme de liquide à une bulle près ($w_L = 1$)

c) Comment évolue w_G quand on se déplace du point R au point E d'un isotherme ? w_G diminue de 1 à 0



Application 9 :

a) Que vaut w_G sur la courbe de rosée (points R) ?

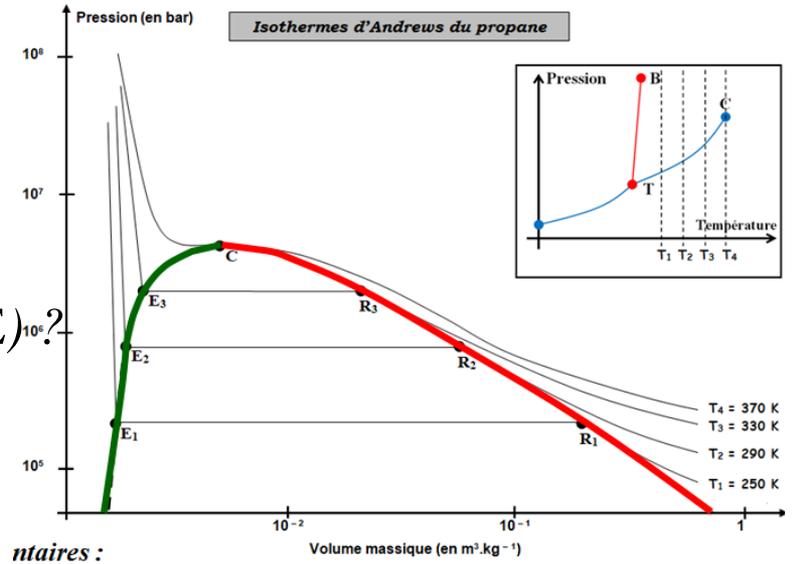
$w_G = 1$ car entièrement sous forme de vapeur à une goutte près ($w_L = 0$)

b) Que vaut w_G sur la courbe d'ébullition (points E) ?

$w_G = 0$ car entièrement sous forme de liquide à une bulle près ($w_L = 1$)

c) Comment évolue w_G quand on se déplace du point R au point E d'un isotherme ?

w_G diminue de 1 à 0



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 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 saturante 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 $v_G = 0,410 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$;

a) Retrouver l'expression de v_G à partir de P_{sat} , R , T et $M(\text{eau})$.

En assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait,
$$v_G = \frac{V_{\text{eau}}}{m_{\text{eau}}} = \frac{V_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} \times M_{\text{eau}}}$$

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 placée à une température $T = 423 \text{ K}$, température à laquelle la pression de vapeur saturante de l'eau vaut $P_{\text{sat}} = 4,76 \text{ bar}$.

- volume massique de l'eau liquide saturante vaut $v_L = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$;

- volume massique de la vapeur d'eau saturante vaut $v_G = 0,410 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$;

a) Retrouver l'expression de v_G à partir de P_{sat} , R , T et $M(\text{eau})$.

En assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait, $v_G = \frac{V_{\text{eau}}}{m_{\text{eau}}} = \frac{V_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} \times M_{\text{eau}}}$

Soit $v_G = \frac{R \times T}{P_{\text{sat}} \times M_{\text{eau}}}$ $\xrightarrow{\text{AN}}$ $v_G = \frac{8,314 \times 423}{4,76 \cdot 10^5 \times 0,018}$ $\underline{v_G = 0,410 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$

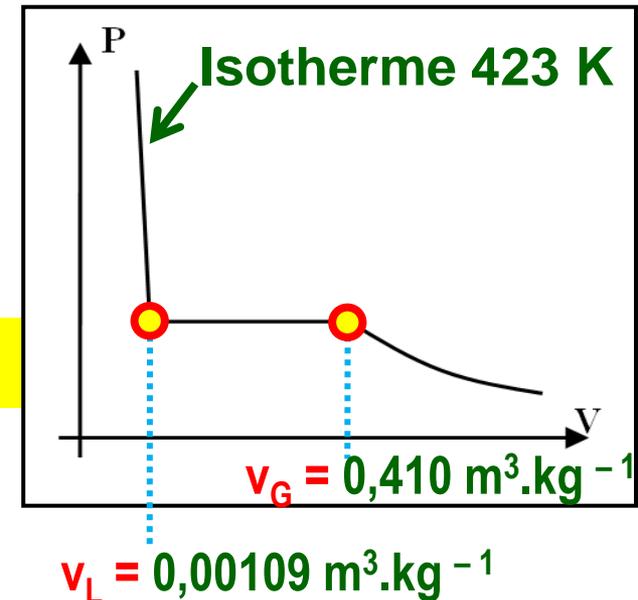
b) Calculer la valeur v_1 du volume massique du système si $V = 100 \text{ mL}$. En déduire sous quelle forme est l'eau.

Par définition : $v_1 = \frac{V}{m_{\text{eau}}}$ $\xrightarrow{\text{AN}}$ $v_1 = \frac{100 \cdot 10^{-6}}{0,100}$

$\underline{v_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$

$v_1 < v_L$: le système est donc **à gauche de la courbe d'ébullition** sur le diagramme (P, v)

➔ l'eau est **entièrement LIQUIDE**.



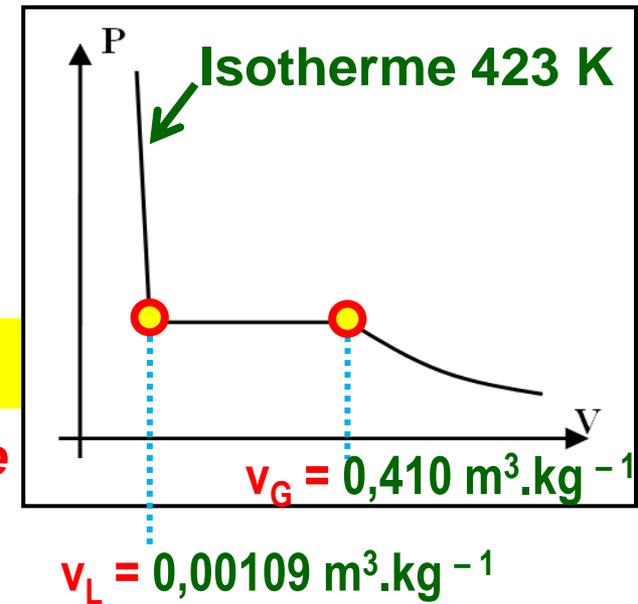
b) Calculer la valeur v_1 du volume massique du système si $V = 100 \text{ mL}$. En déduire sous quelle forme est l'eau.

Par définition : $v_1 = \frac{V}{m_{\text{eau}}}$ $\xrightarrow{AN} v_1 = \frac{100 \cdot 10^{-6}}{0,100}$

$v_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

$v_1 < v_L$: le système est donc **à gauche de la courbe d'ébullition** sur le diagramme (P,v)

➔ l'eau est **entièrement LIQUIDE**.



c) Même question si $V = 100 \text{ L}$

La nouvelle valeur du volume massique v_2 du système est : $v_2 = \frac{100 \cdot 10^{-3}}{0,100}$

$v_2 > v_G$: le système est donc **à droite de la courbe de rosée** sur le diagramme (P,v)

➔ l'eau est **entièrement sous forme VAPEUR**.

d) Même question si $V = 10,0 \text{ L}$

La nouvelle valeur du volume massique v_3 du système est : $v_3 = \frac{10,0 \cdot 10^{-3}}{0,100}$

$v_L < v_3 < v_G$: le système est donc **entre la courbe de rosée et la courbe d'ébullition** sur le diagramme (P,v)

$v_3 = 0,100 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

c) Même question si $V = 100 \text{ L}$

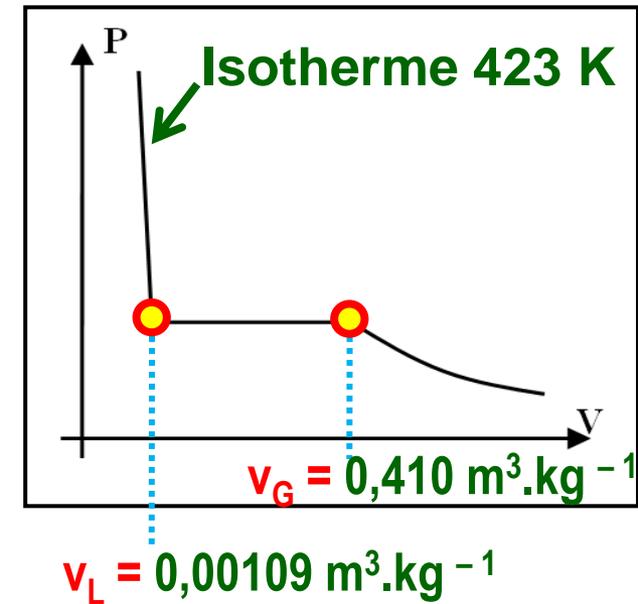
La nouvelle valeur du volume massique v_2 du système est :

$$v_2 = \frac{100 \cdot 10^{-3}}{0,100}$$

$$\underline{v_2 = 1,00 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$v_2 > v_G$: le système est donc **à droite de la courbe de rosée** sur le diagramme (P,v)

➔ l'eau est **entièrement sous forme VAPEUR.**



d) Même question si $V = 10,0 \text{ L}$

La nouvelle valeur du volume massique v_3 du système est : $v_3 = \frac{10,0 \cdot 10^{-3}}{0,100}$

$v_L < v_3 < v_G$: le système est donc **entre la courbe de rosée et la courbe d'ébullition** sur le diagramme (P,v)

$$\underline{v_3 = 0,100 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

➔ l'eau est **sous forme DIPHASEE.**

Le volume V de l'enceinte se répartit entre un volume V_L de liquide et un volume V_G de gaz tel que :

$$V = V_L + V_G \Leftrightarrow V = m_L \times v_L + m_G \times v_G$$

$$\Leftrightarrow \frac{V}{m} = w_L \times v_L + w_G \times v_G$$

d) Même question si $V = 10,0 \text{ L}$

La nouvelle valeur du volume massique v_2 du système est :

$$v_3 = \frac{10,0 \cdot 10^{-3}}{0,100}$$

$$\underline{v_3 = 0,100 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$v_L < v_3 < v_G$: le système est donc **entre la courbe de rosée et la courbe d'ébullition** du diagramme (P,v)

➔ l'eau est **sous forme DIPHASEE**.

Le volume V de l'enceinte se répartit entre un

volume V_L de liquide et un volume V_G de gaz tel que :

$$V = V_L + V_G \Leftrightarrow V = m_L \times v_L + m_G \times v_G$$

$$\Leftrightarrow \frac{V}{m} = w_L \times v_L + w_G \times v_G$$

$$\Leftrightarrow v_3 = (1 - w_G) \times v_L + w_G \times v_G$$

$$\Leftrightarrow \underline{w_G = \frac{v_3 - v_L}{v_G - v_L}}$$

$$\Rightarrow \underline{AN} : w_G = \frac{0,100 - 1,09 \cdot 10^{-3}}{0,410 - 1,09 \cdot 10^{-3}}$$

Soit $\underline{w_G = 0,242}$ (24,2 %)
et $\underline{w_L = 0,758}$ (75,8 %)

