

## - Corps pur diphasé en équilibre -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Description d'un corps pur en équilibre diphasé</b> - 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'espèce chimique**, par opposition aux **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

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 ».

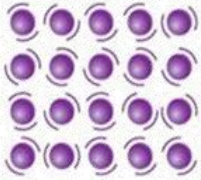
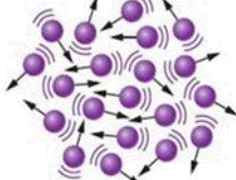
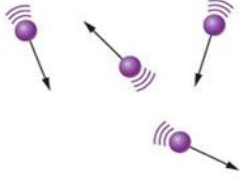


\* Rigoureusement, on appelle « phase » une partie d'un système thermodynamique où les paramètres d'états intensifs (ex : la température, la masse volumique, la concentration ...) varient de façon continue.

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

L'eau d'un verre	Eau + Huile	L'eau d'un lac	L'air	Solution aqueuse saturée en sel

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 <b>condensé</b> Les distances entre entités sont faibles (100 pm)		Etat <b>dispersé</b> Les distances entre entités sont un peu plus grandes (100 nm)
Disposition des entités	- Solides cristallins : <b>périodicité</b> spatiale dans la disposition des entités ; - Solides amorphes : disposition <b>aléatoire</b> des entités. Dans les deux cas, la position moyenne des entités est fixe		
Compressible ?			
Dilatable ?			
Volume propre* ?			
Forme propre** ?			

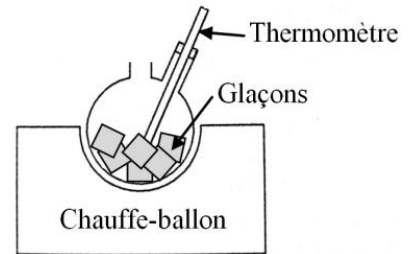
\* Un corps qui a un **volume propre** a un volume qui reste le même quel que soit le récipient dans lequel il est placé.

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

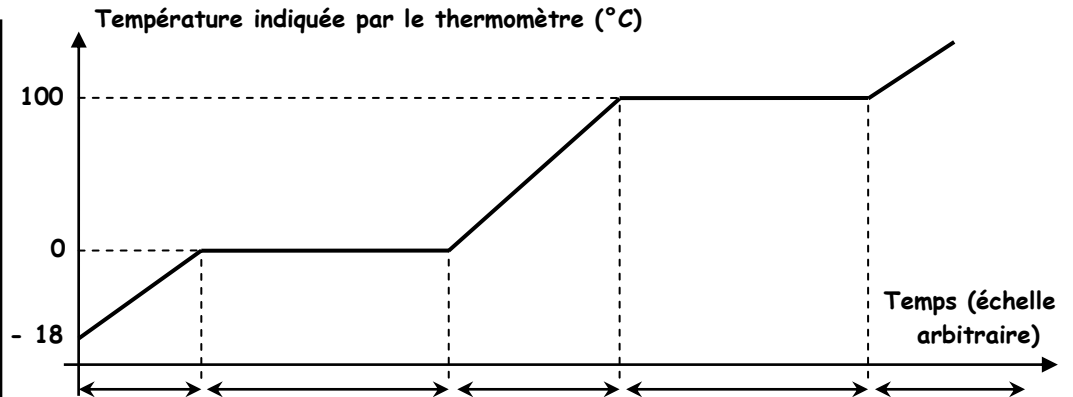
## II- Diagramme de phases (P,T)

### 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  $P = 1,00\text{ bar}$ .



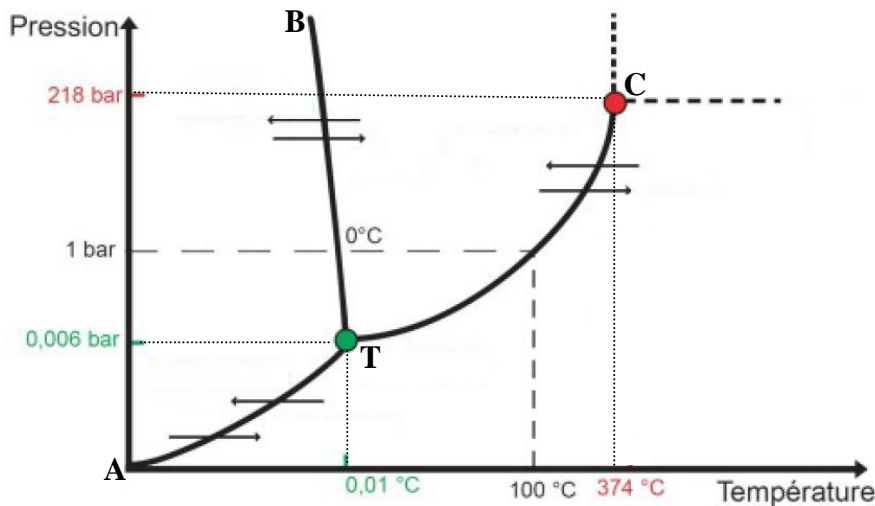
#### Observation :



- A pression fixée, la température de changement d'état de 2 changements d'état opposés (par exemple « solide  $\rightarrow$  liquide » et « liquide  $\rightarrow$  solide ») est identique.
- C'est pendant un changement d'état qu'on parle d'**EQUILIBRE DIPHASE** car il y a présence de deux phases simultanément.

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 ; en effet, la température de changement d'état dépend de la pression ! 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).

Diagramme d'état (P,T) de l'eau



#### Courbes frontières :

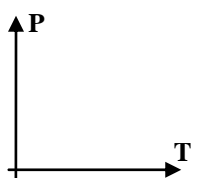
- **AT** : Courbe de .....  
(coexistence entre phase .....  
et phase .....)
- **BT** : Courbe de .....  
(coexistence entre phase .....  
et phase .....)
- **CT** : Courbe de .....  
(coexistence entre phase .....  
et phase .....)

#### Points particuliers :

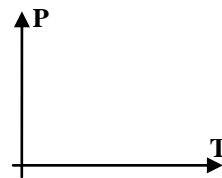
- T =
- C =



➤ **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.



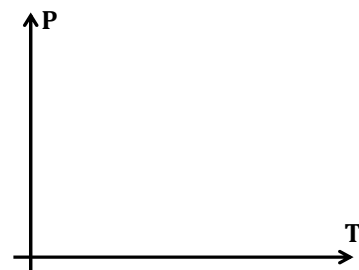
➤ **Application 4** : A l'aide du diagramme d'état (P,T) de l'eau, expliquer l'intérêt de la cuisson dans une cocotte-minute.



## 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

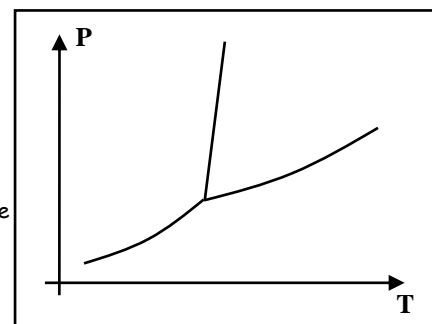
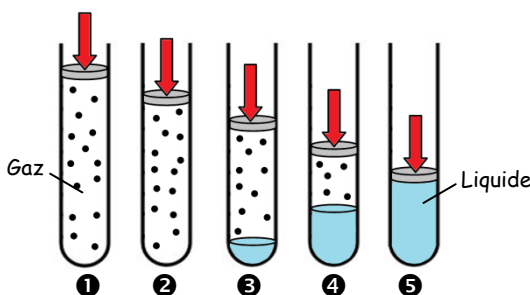
Allure du diagramme (P,T) pour un corps pur autre que l'eau



## III- Etude de l'équilibre liquide/gaz

### 1) Compression isotherme d'un gaz

Lors d'une compression isotherme d'un gaz, on diminue le volume V occupé par celui-ci (**COMPRESSION**) tout en maintenant sa température T constante entre la température du point triple et celle du point critique (transformation **ISOTHERME**). Au cours de cette opération, on observe un changement d'état.



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

☛ **Définition** :

\* liquide sur la courbe d'ébullition, solide sur la courbe de fusion

### Pourquoi parle-t-on de pression de vapeur SATURANTE ?

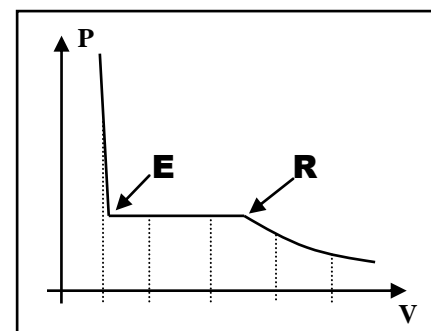
Diminuer le volume disponible pour un gaz revient à faire se rapprocher les molécules de gaz et donc qu'il y ait de plus en plus de molécules de gaz dans un volume donné. Or, un récipient de volume donné ne peut pas accueillir une quantité infinie de gaz ; il a une limite qu'il ne peut pas dépasser :

- tant que le récipient n'a pas atteint cette limite, la pression du gaz est inférieure à  $P_{SAT}$  (cas ❶ et ❷) ;
- dès que le récipient a atteint cette limite, il ne peut plus accueillir de molécules de gaz : on dit qu'il est **SATURÉ en gaz** et celui-ci est alors à la pression  $P_{SAT}$ . Si on essaye de rajouter des molécules de gaz, celles-ci se transformeront en liquide et on observera un mélange diphasé liquide/gaz avec un gaz toujours à la pression  $P_{SAT}$  (cas ❸ et ❹).

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 l'axe des abscisses du 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).

**1ère ETAPE** : De ❶ à R, la pression ..... mais elle reste inférieure à ..... Il y a uniquement du ..... qui subit la **COMPRESSION ISOTHERME** : on parle de .....



► Pour les faibles pressions, le gaz peut être assimilé à un gaz ..... ; on a alors :

$P =$

**2<sup>ème</sup> ETAPE** : # **Au point R**, la pression atteint la valeur ..... : il apparaît la première ..... et l'équilibre ..... / ..... commence.  
 # **De R à E**, il y a du ..... et du ....., ce dernier se transformant de plus en plus en ..... C'est ce mélange ..... qui subit la **COMPRESSION ISOTHERME** à pression constante (égale à ..... ) :  
 # **En E**, la dernière ..... disparaît.

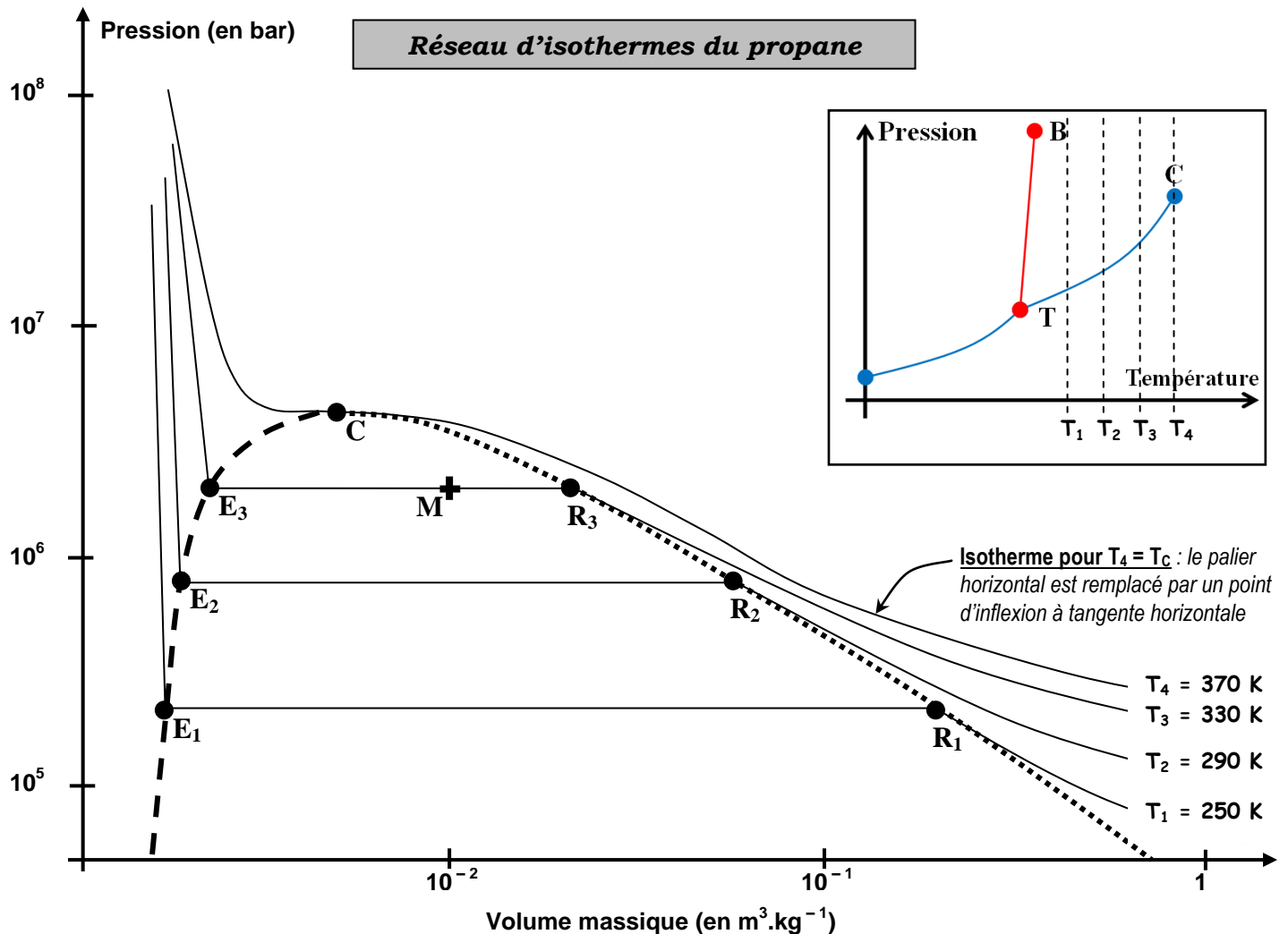
**3<sup>ème</sup> ETAPE** : **De E à ⑤**, la pression devient supérieure à ..... Il y a uniquement du ....., et donc, lui seul subit la **COMPRESSION ISOTHERME**

► Un liquide étant quasiment ..... , son volume varie ..... avec la pression : la courbe  $P = f(V)$  est donc quasiment .....



La transformation dans le sens ⑤ → ① serait une **DETENTE isotherme** : au point E apparaîtrait la première bulle de vapeur et au point R disparaîtrait la dernière goutte de liquide.

On peut recommencer l'expérience pour différentes températures et tracer alors un réseau d'isothermes 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.

➔ Au point E :

➔ Au point R :

➔ 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  $P_{\text{sat}}$  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)

♦ Titre massique en vapeur :

♦ Titre massique en liquide :



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** :

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

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

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

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

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

c) Calculer la valeur  $v_2$  du volume massique du système si  $V = 100 \text{ L}$ . En déduire sous quelle forme se trouve l'eau.

d) Calculer la valeur  $v_3$  du volume massique du système si  $V = 10,0 \text{ L}$ . En déduire sous quelle forme se trouve l'eau.

Exprimer alors la fraction massique  $w_G$  de vapeur d'eau en fonction du volume massique  $v_3$  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 !)**

