

CHAP.23 – CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

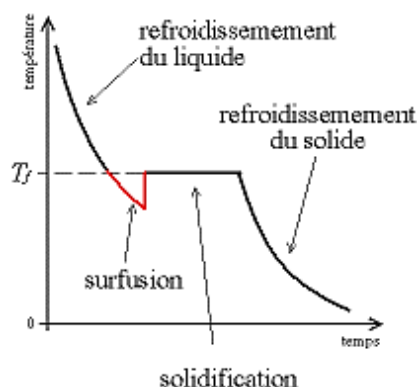
Objectifs :

- Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.
- Analyser un diagramme de phase expérimental (P, T).
- Positionner les phases dans les diagrammes (P, T) et (P, v).
- Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point du diagramme (P, v).
- Utiliser la notion de pression partielle pour adapter les connaissances sur l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur au cas de l'évaporation en présence d'atmosphère inerte.

I Changement d'état d'un corps pur

1.1. Mise en évidence expérimentale

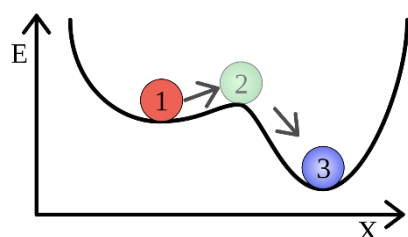
a. Solidification de l'étain



Au cours de la surfusion, l'étain est dans un état métastable.

On observe un palier de changement d'état où T et P restent constants : la chaleur sert uniquement à changer d'état sur ce palier.

b. Retard au changement d'état : état métastable



Il est possible qu'une espèce chimique reste liquide alors que sa température est plus basse que sa température de solidification (à une pression donnée).

L'espèce est alors dans un état métastable (minimum local d'énergie potentielle). Pour atteindre 3, il faut fournir l'énergie d'activation E_a (moindre à-coup, présence d'impuretés, etc.).

1.2. Caractérisation de l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé

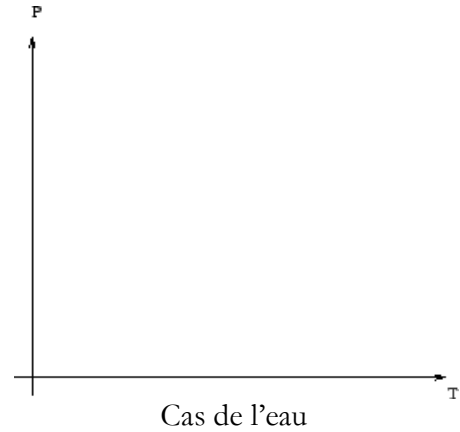
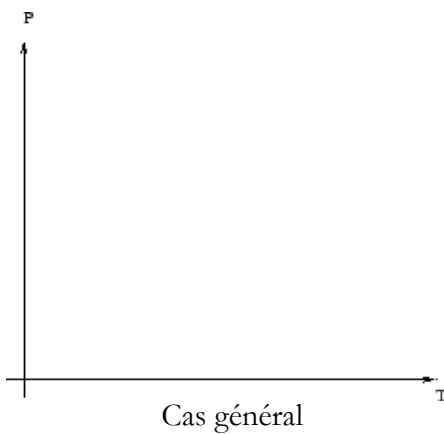
Pour un corps diphasé en équilibre Σ , si on connaît P , on connaît T (et vice versa). Le système est dit monovariant.

Pour décrire Σ , on peut utiliser en plus :

- Les titres massiques
- Les titres molaires

1.3. Diagrammes de phase

a. Le diagramme (P,T)

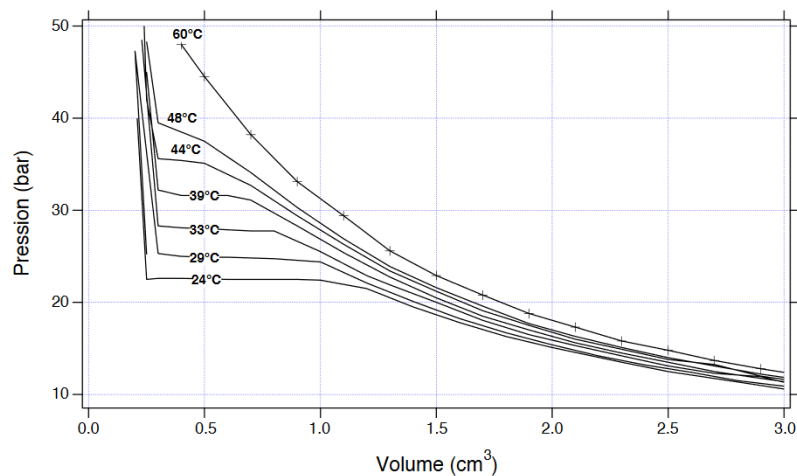


Rappel:

- Au **point triple**, les trois phases liquide, solide, et gaz coexistent _____.
- Au-delà du **point critique**, on ne distingue plus le gaz du liquide : on parle de _____.

b. Le diagramme (P, v)

Lorsqu'on maintient T constante, on fait varier V et on mesure P, on obtient les isothermes d'Andrews. Ces isothermes présentent un palier uniquement en dessous d'une certaine température critique.



On en déduit le diagramme (P, V) suivant :

II Application à l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur

2.1. Equilibre liquide-vapeur dans le diagramme (P, T)

a. Pression de vapeur saturante

Considérons le diagramme (P, T) côté liquide/vapeur.

Pour avoir l'équilibre liquide vapeur, on doit obligatoirement se situer sur la courbe $P(T) = P_{\text{SAT}}(T)$.

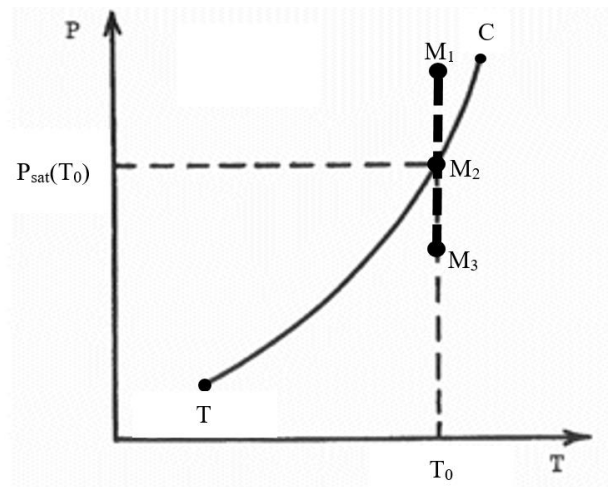
$P_{\text{sat}}(T)$ est appelée pression de vapeur saturante, elle ne dépend que de _____.

Par exemple, $P_{\text{SAT}}(T=100^\circ\text{C}) = \underline{\hspace{2cm}}$.

▪ Si $P > P_{\text{SAT}}(M_1)$, seul _____ est stable.

▪ Si $P < P_{\text{SAT}}(M_3)$, seul _____ est stable (on parle de _____).

▪ Si $P = P_{\text{SAT}}(M_2)$, il y a _____ et la vapeur est dite _____.



b. Exemple

Dans une enceinte de volume $V=10\text{L}$ (ne contenant pas l'air) maintenue à une température T se trouve une masse $m=4\text{g}$ d'eau. On assimilera la vapeur d'eau à un gaz parfait. Déterminer la masse de vapeur m_v et la masse de liquide m_L si $T=T_1=80^\circ\text{C}$. On donne : $P_{\text{SAT}}(T=80^\circ\text{C})=0,467\text{ bar}$.

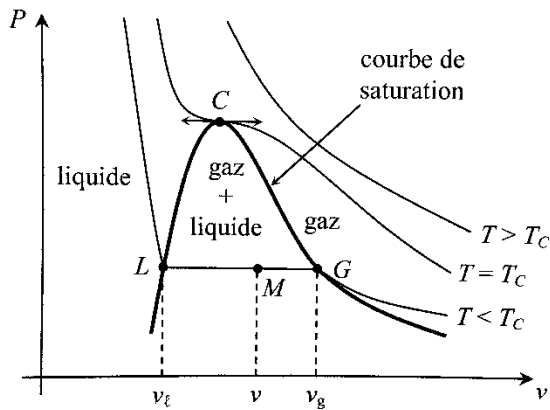
➔ Méthode :

1. On suppose qu'il n'y a que de la vapeur sèche et on calcule sa pression P .
2. Si on trouve $P < P_{\text{SAT}}$, l'hypothèse est vérifiée.
3. Si on trouve $P > P_{\text{SAT}}$, l'hypothèse n'est pas vérifiée, et donc forcément $P = P_{\text{SAT}}$, il y a donc équilibre liquide vapeur.

➔ Résolution :

2.2. Equilibre liquide-vapeur dans le diagramme (P, v)

a. Composition d'un mélange diphasé en un point du diagramme



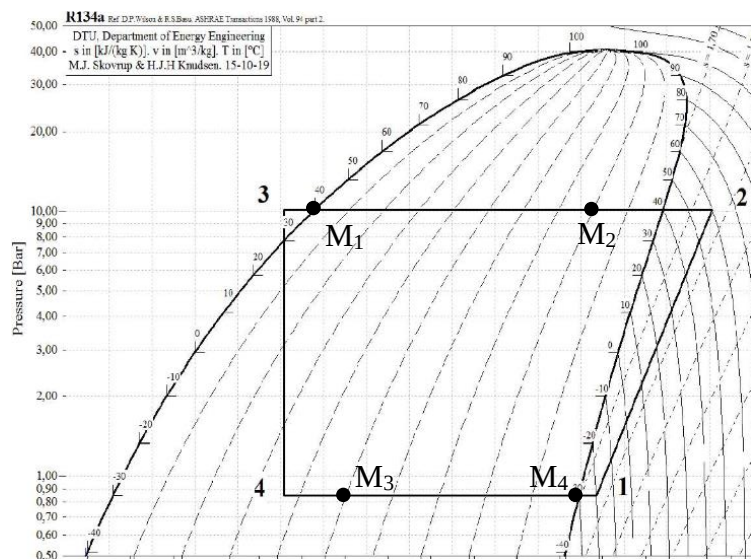
On considère, à la température T_0 et la pression $P_{\text{SAT}}(T_0)$ associée, un corps pur de masse m_{TOT} en équilibre liquide/vapeur (m_l, m_v).

Ce système est représenté par le point M sur le diagramme (P, v), où v est le volume massique.

But ultime : trouver les valeurs de m_l et m_v par simple lecture.

b. Exemple

On donne le diagramme (P,h) - qui sera vu au chapitre 22 – du fluide R134a où la règle des moments s'applique. Donner la valeur du titre massique en vapeur par simple lecture aux points M_1, M_2, M_3 , et M_4 .



2.3. Equilibre liquide-vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte

a. Pression partielle

Rappels : ■ on appelle pression partielle d'un gaz A appartenant à un mélange gazeux la pression p_A qu'exercerait A s'il occupait seul l'ensemble du volume.

■ on a :

Exemple : calculons la pression partielle du dioxygène dans l'air contenant 20% de dioxygène à $p_{atm}=1\text{bar}$.

$$p_{O_2} = x_{O_2} p_{atm} = \frac{n_{O_2}}{n_{tot}} p_{atm} = \frac{0,20 n_{tot}}{n_{tot}} p_{atm}. \text{ Donc, si } p_{atm}=1\text{bar}, p_{O_2}=0,20\text{bar}.$$

b. Pourquoi le linge sèche-t-il sur l'étendoir à linge ?

■ Pour un mélange de gaz, les règles d'existence de phase sont les mêmes qu'au 2.1. mais au lieu de comparer P à P_{SAT} , on compare la pression partielle P_i à P_{SAT} . Soit $P_{H_2O,pièce}$ la pression partielle de $H_2O(g)$ dans une pièce à P_{atm} . Alors, si $P_{H_2O,pièce} < P_{SAT,H_2O}$, seule la vapeur est stable et l'eau s'évapore.

■ Donc, le linge continuera de sécher dans une pièce jusqu'à avoir $P_{H_2O,pièce} = P_{SAT,H_2O}$.

■ Remarque (ODG) : $P_{SAT,H_2O} = 0,023\text{bar}$ à 20°C .

■ Pour que le linge sèche efficacement, il faut donc :

- mettre le linge le plus possible en contact avec l'air ambiant ;
- aérer la pièce (pour renouveler l'air, ainsi $P_{H_2O,pièce} < P_{SAT,H_2O}$ et la vapeur ne s'accumule pas donc l'air ne sature pas).