

Semestre B - Partie 6 : Thermodynamique

CHAP. 23 - CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

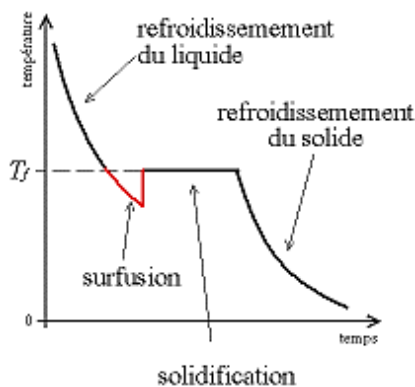
Objectifs :

- 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

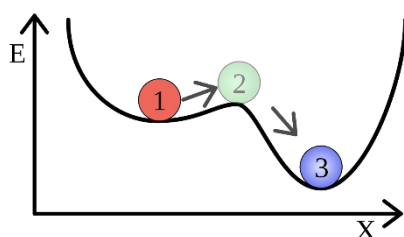
a.a Solidification de l'étain



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.

a.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 acoup, 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

- en liquide $w_\ell = \frac{m_\ell}{m_\ell + m_v}$ et en vapeur $w_v = \frac{m_v}{m_\ell + m_v}$

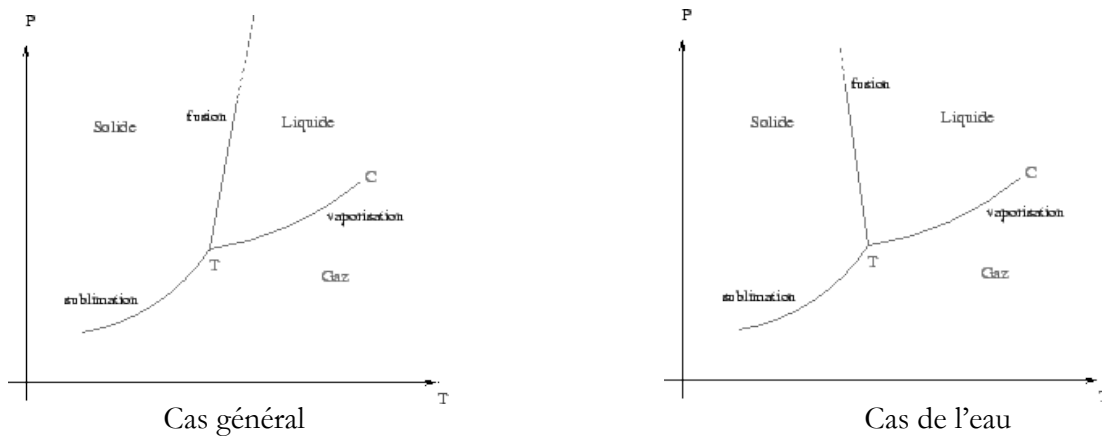
on écrit aussi w_{liq} et w_{vap} voir w_{gaz}

- Les titres molaires

$x_\ell = \frac{n_\ell}{n_\ell + n_v}$ et $x_v = \frac{n_v}{n_\ell + n_v}$

1.3 Diagrammes de phase

a Le diagramme (P,T)

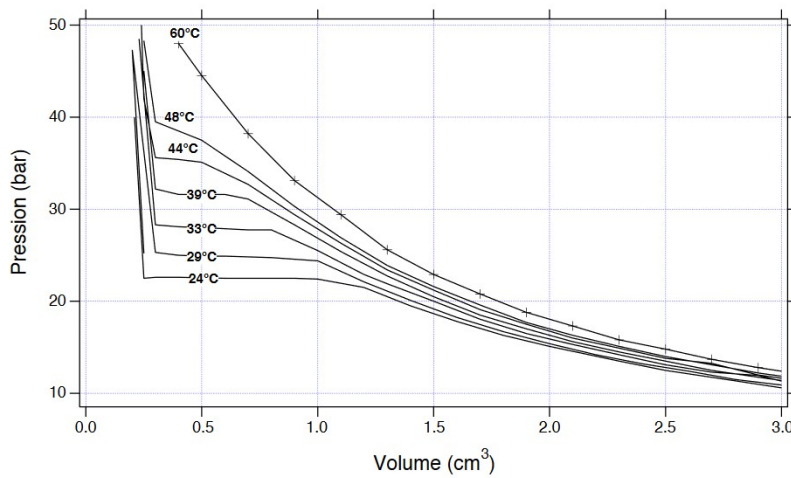


Rappels (chapitre C01) :

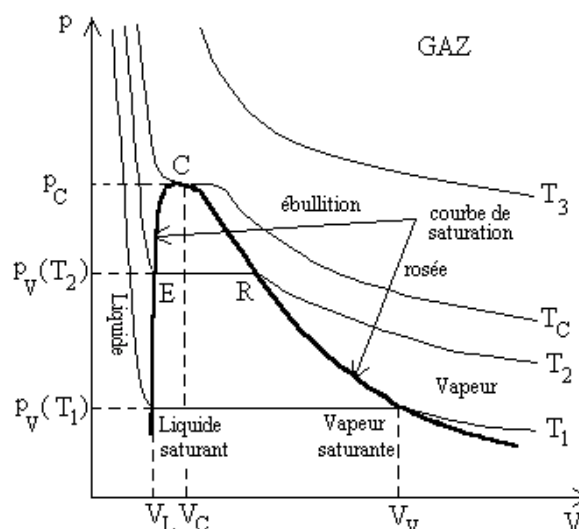
- Au point triple, les trois phases **coexistent à l'équilibre**.
- Au-delà du point critique, on ne distingue plus le solide du liquide : on parle de **fluide supercritique**.

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.



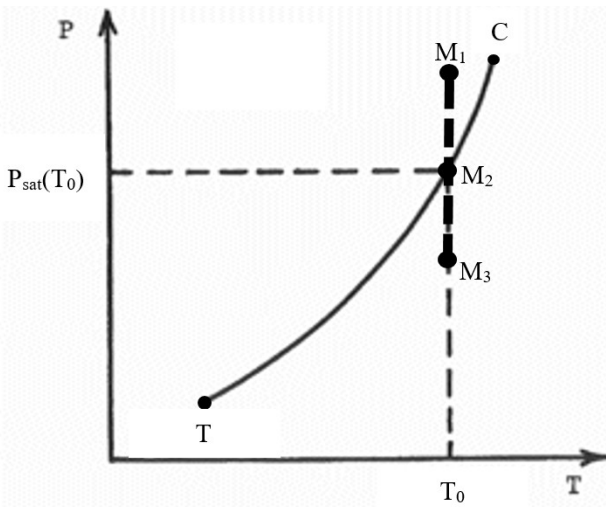
On en déduit le diagramme (P, V) suivant :



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

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

a.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 :

$$P(T) = P_{SAT}(T)$$

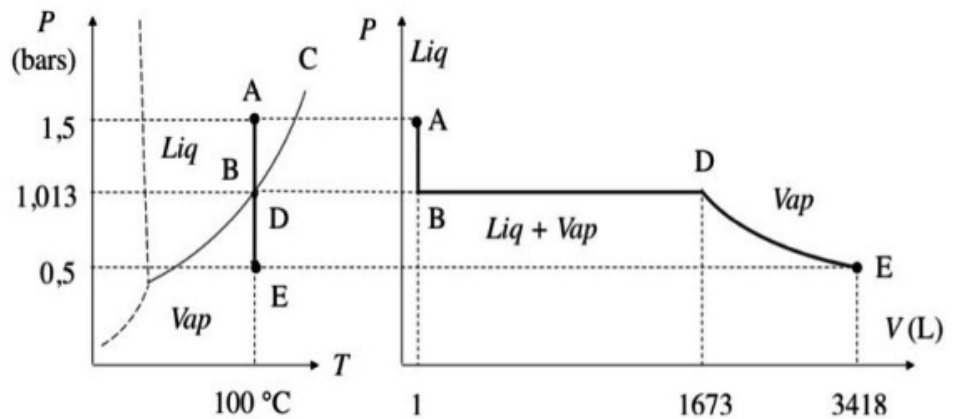
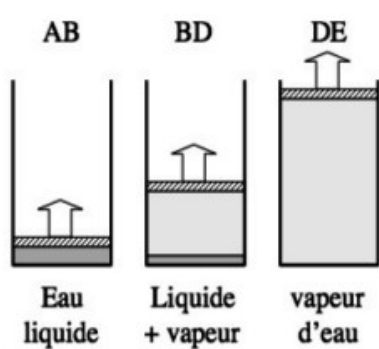
$P_{sat}(T)$ est appelée pression de vapeur saturante, elle ne dépend que de la température.

Par exemple, $P_{SAT}(T=100^\circ\text{C})=1\text{bar}$.

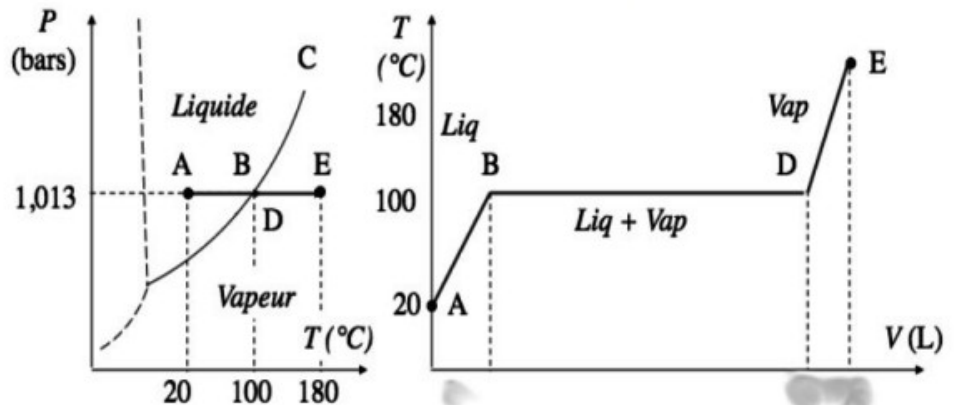
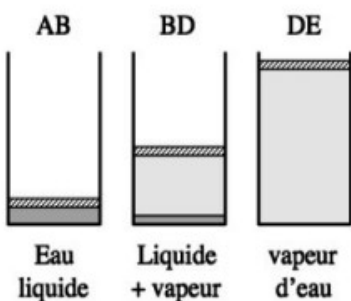
- Si $P > P_{SAT}(M_1)$, seul **le liquide est stable**.
- Si $P < P_{SAT}(M_3)$, seul **la vapeur est stable (vapeur « sèche »)**.
- Si $P = P_{SAT}(M_2)$, il y a équilibre liquide vapeur et la vapeur est dite « saturante ».

a.b Exemple

1 kg d'eau maintenue à 100°C (par contact avec un thermostat) passant de 1,5 bar à 0,5 bar



1 kg d'eau chauffée de 20°C à 180°C sous pression atmosphérique



Volumes (mesures) : $V_A \approx V_B \approx 1$ litre
 $V_D = 1673$ litres et $V_E = 2078$ litres

Cas classique :

Dans une enceinte de volume $V=10L$ (ne contenant pas l'air) maintenue à une température T se trouve une masse $m=4g$ 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 $T=T_1=80^\circ C$. On donne : $P_{SAT}(T=80^\circ C)=0,467$ 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 $P < P_{SAT}$, l'hypothèse est vérifiée.
- 3 Si on trouve $P > P_{SAT}$, l'hypothèse n'est pas vérifiée, et donc forcément $P=P_{SAT}$, il y a donc équilibre liquide vapeur.

→ Résolution :

1

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

alors
$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV}$$

A.N
$$P = \frac{4 \cdot 10^{-2} \times 8,314 \times (80 + 273,15)}{18 \cdot 10^{-3} \times 10^{-3}} = 0,65 \cdot 10^5 Pa = 0,65 \text{ bar}$$

2

Comme $P > P_{sat}$ l'hypothèse de vapeur sèche n'est pas vérifiée

3

Si la vapeur n'est pas sèche il y a coexistence du liquide et de la vapeur et $P=P_{sat}$

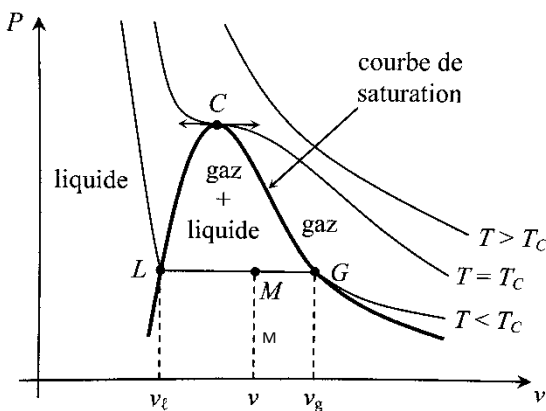
hypothèse : $v_{vap} \approx V$ et V_{liq} négligeable donc la loi des G.P pour la vapeur s'écrit :

$$P_{sat} V_V = n_{vap} R T$$
 soit
$$n_{vap} = P_{sat} \frac{V}{RT}$$
 A.N $n_{vap} = 0,16 \text{ mol}$

$$n_{tot} = n_{vap} + n_l$$
 donc
$$n_l = n_{vap} - m/M$$
 A.N $n_l = 0,06 \text{ mol}$ (hypothèse $v_{vap} \approx V$ vérifiée)

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

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



On considère, à la température T_0 et la pression $P_{SAT}(T_0)$ 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.

v_M est le volume massique du système diphasée. (repéré par M)

v_l est le volume massique du liquide saturant à la même pression que le système. (repéré par L)

v_v est le volume massique de la vapeur saturant à la même pression que le système. (repéré par G)

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

- Conservation de la masse : $m_{tot} = m_l + m_v$ Eq (1)
- Conservation de la masse : $V_{tot} = V_l + V_v$ Eq (2)

De plus, par définition :
$$v = \frac{V}{m}, \quad w_l = \frac{m_l}{m_{tot}}, \quad w_v = \frac{m_v}{m_{tot}}$$

$$E_q(1) / m_{tot} \rightarrow 1 = w_l + w_v$$

Eq (2) (en utilisant $V_v = v_v m_v$ et $V_l = v_l m_l$) :

$$v_M m_{tot} = v_l m_l + v_v m_v$$

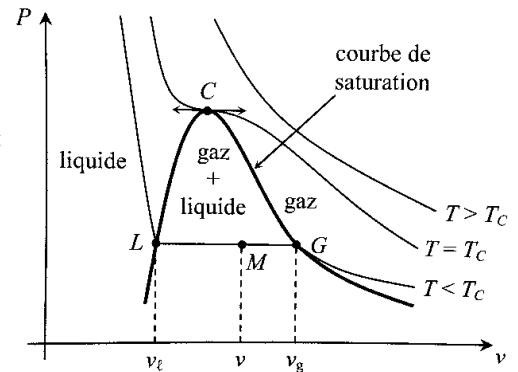
en divisant par m_{tot} : $v_{tot} = v_l w_l + v_v w_v$

On a deux équations a deux inconnues (w_l et w_v)

La résolution donne :

$$w_l = \frac{v_v - v_M}{v_v - v_l} = \frac{\text{distance MG dans Clapeyron}}{\text{distance LG dans Clapeyron}}$$

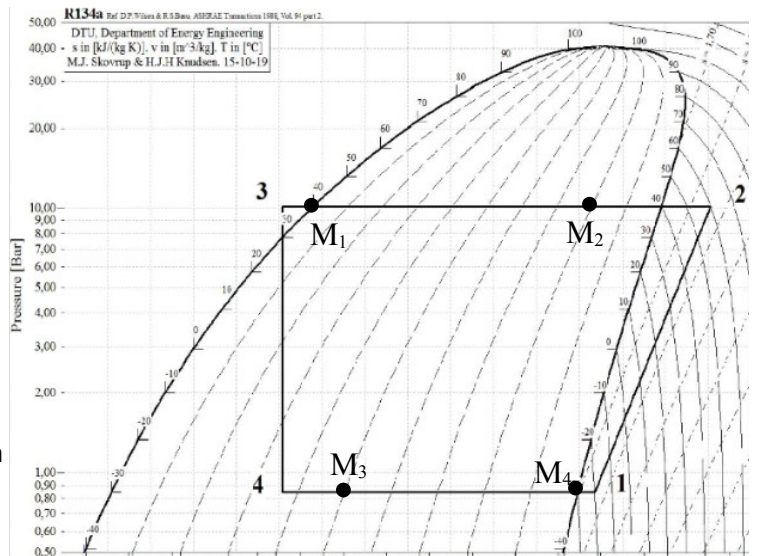
$$w_v = \frac{v_M - v_l}{v_v - v_l} = \frac{\text{distance LM dans Clapeyron}}{\text{distance LG dans Clapeyron}}$$



b.b Exemple

On donne le diagramme (P,h) - qui sera vu au chapitre 24 - où la règle des moments s'applique. Donner la valeur du titre massique en vapeur par simple lecture aux points M₁, M₂, M₃, et M₄.

- $w_{H_2O} = 0$ ème totalement liq
- $w_{H_2O} = 0,8$
- $w_{H_2O} = 0,5$ système dont la moitié de la masse est vap et l'autre liq
- $w_{H_2O} = 1$ système totalement vap



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

a.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 : $p_A = x_A P_{tot}$ avec P_A la pression partielle du gaz A et $x_A = n_{vA}/n_{tot}$

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

$$P_{O_2} = x_{O_2} P_{atm} = n_{o_2} / n_{tot} P_{atm} = 0,2 n_{tot} / n_{tot} P_{atm} = 0,2 P_{atm} = 0,2 \text{ bar}$$

a.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).