

# CHAP. 23 - CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

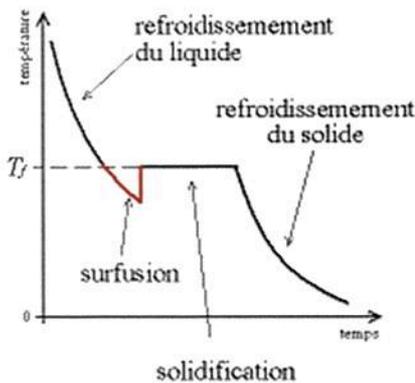
## Objectifs :

- 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

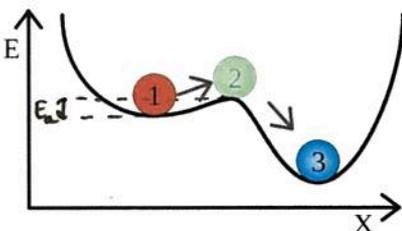
#### a. Solidification de l'étain



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  $E_a$  (moins 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  $\Sigma$ , si on connaît P, on connaît T (et vice versa). Le système est dit monovariant.

Pour décrire  $\Sigma$ , on peut utiliser en plus :

- Les titres massiques

$$w_e = \frac{m_e}{m_e + m_v}$$

$$w_v = \frac{m_v}{m_e + m_v}$$

Représente le % de la masse totale du système qui est à l'état de vapeur

- Les titres molaires

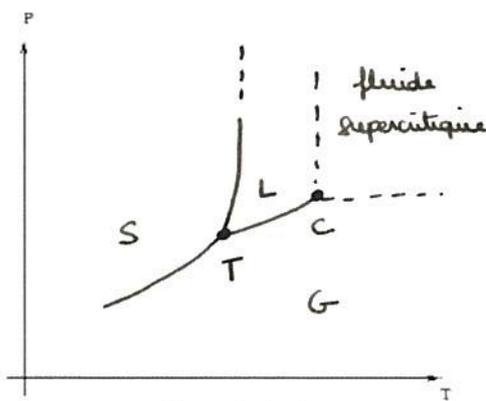
Représente le % de la quantité de matière qui est à l'état liquide dans le système

$$x_e = \frac{n_e}{n_e + n_v}$$

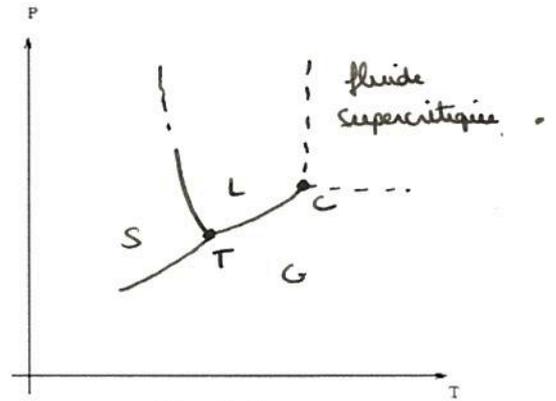
$$x_v = \frac{n_v}{n_e + n_v}$$

### 1.3. Diagrammes de phase

#### a. Le diagramme (P,T)



Cas général



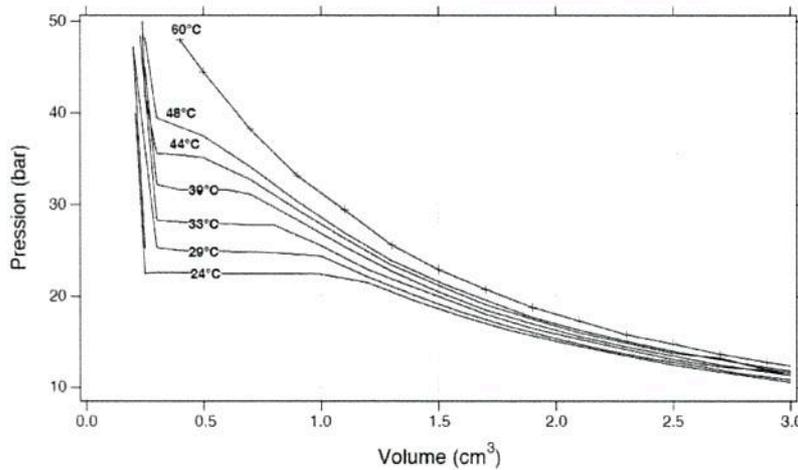
Cas de l'eau  
(Bismuth, germanium, antimoine)

Rappels (chapitre C01) :

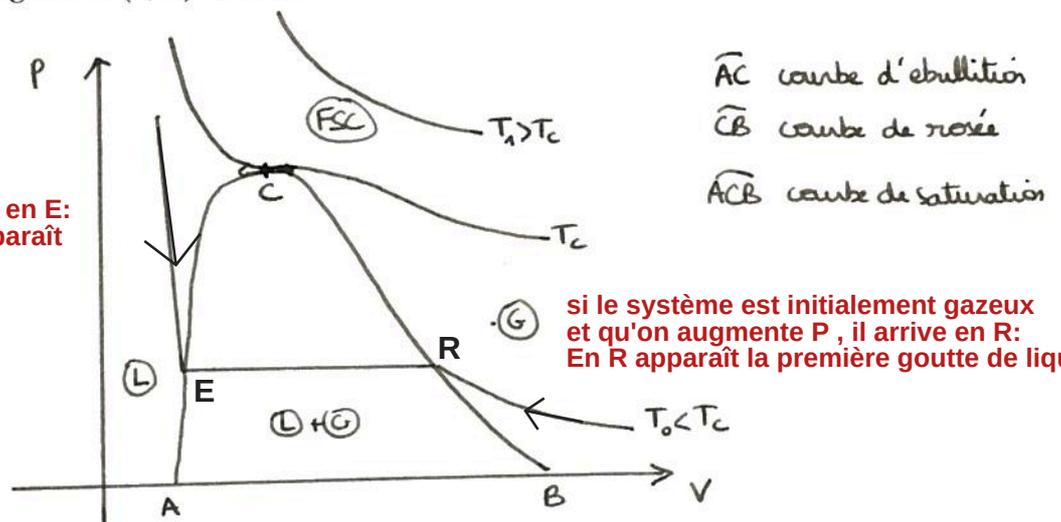
- Au **point triple**, les trois phases liquide, solide, et gaz coexistent à l'équilibre.
- Au-delà du **point critique**, on ne distingue plus le solide du liquide : on parle de fluide supercritique.

#### 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 :



si le système est initialement liquide et que P diminue, il arrive en E: En E la première bulle de gaz apparaît

si le système est initialement gazeux et qu'on augmente P, il arrive en R: En R apparaît la première goutte de liquide

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

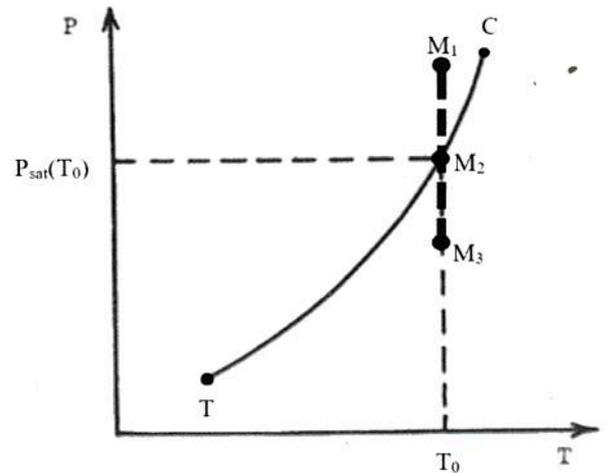
$P_{sat}(T)$  est appelée pression de vapeur saturante, elle ne dépend que de la température.

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

▪ Si  $P > P_{SAT}(M_1)$ , seul le liquide est stable.

▪ Si  $P < P_{SAT}(M_3)$ , seule la vapeur est stable (on parle de vapeur sèche).

▪ Si  $P = P_{SAT}(M_2)$ , il y a équilibre liquide/vapeur et la vapeur est dite saturante.



#### b. Exemple

#### Exercice

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 :  $P_{SAT}(T=80^\circ C)=0,467 \text{ bar}$ .

#### → Méthode :

1. On suppose qu'il n'y a que de la vapeur sèche et on calcule sa pression  $P$ .
2. Si on trouve  $P < P_{SAT}$ , 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.

$$\text{alors } p = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV}$$

$$\text{A.N. } p = \frac{4 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times (80 + 273,15)}{18 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^{-3}} = 0,65 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,65 \text{ bar} > P_{sat}.$$

② l'hypothèse n'est pas vérifiée.

③ on a donc  $p = P_{sat} \rightarrow$  il y a équilibre L/V.

$$\text{alors } P_{sat} V_v = n_v RT$$

$$\text{hypothèse } V_v \sim V \Rightarrow n_v = \frac{P_{sat} V}{RT}$$

$$\text{A.N. } n_v = 0,16 \text{ mol}$$

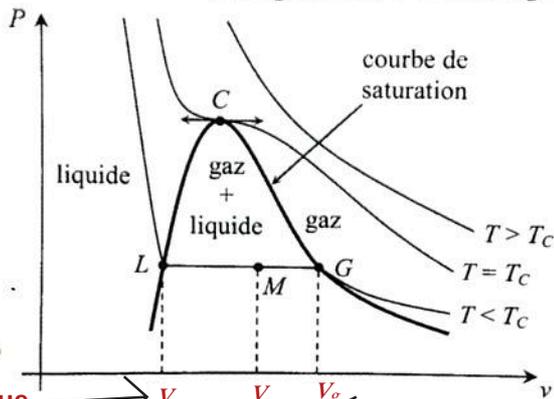
$$\text{et donc } m_e = M_{TOT} - m_v = \frac{m}{H} - m_v$$

$$\Rightarrow m_e = 0,06 \text{ mol}$$

(hyp  $V_v \sim V$  vérifiée)

## 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  $P_{SAT}(T_0)$  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.

**volume massique du liquide juste saturant**  $\rightarrow v_e$  **volume massique de la vapeur juste saturante (souvent notée  $v_g$ )**  $\rightarrow v_g$

$\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ conservation de la masse : } m_{TOT} = m_e + m_v \quad (1) \\ \bullet \text{ conservation du volume : } V_{TOT} = V_e + V_v \quad (2) \end{array} \right.$

De plus,  $u \hat{=} \frac{V}{m}$ ,  $w_e \hat{=} \frac{m_e}{m_{TOT}}$ ,  $w_v \hat{=} \frac{m_v}{m_{TOT}}$

(1)  $\Rightarrow 1 = w_e + w_v$

(2)  $\Rightarrow m_{TOT} u_M = m_e u_e + m_v u_v$

on a donc le système à deux inconnues  $w_e$  et  $w_v$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} w_e + w_v = 1 \\ u_M = w_e u_e + w_v u_v \end{array} \right.$$

on résout :

$$\left\{ \begin{array}{l} w_e = \frac{u_v - u_M}{u_v - u_e} \Rightarrow w_e = \frac{MG}{LG} \\ w_v = \frac{u_M - u_e}{u_v - u_e} \Rightarrow w_v = \frac{LM}{LG} \end{array} \right.$$

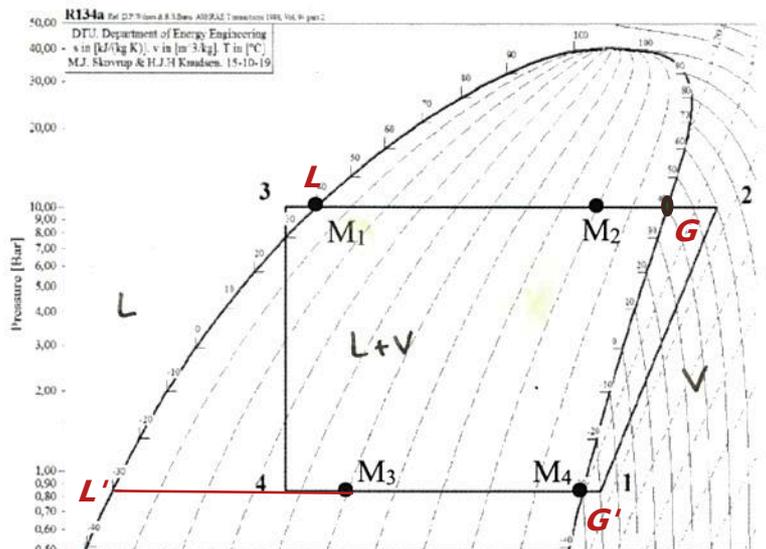
N.B. Par le même raisonnement (ou de V et de m) on trouve aussi

$$x_e = \frac{MG}{LG} \quad x_v = \frac{LM}{LG}$$

### b. Exemple

On donne le diagramme (P,h) - qui sera vu au chapitre 24 - 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  $M_4$ .

$$\begin{aligned} w_{M_1 v} &= 0 \\ w_{M_2 v} &= 0,8 = \frac{LM_2}{LG} \\ w_{M_3 v} &= 0,5 = \frac{L'M_3}{L'G'} \\ w_{M_4 v} &= 1 \end{aligned}$$



## 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 :

$$p_i = x_i p_{tot}$$

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

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

### 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  $20^\circ\text{C}$ .
- 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).