

## Diagramme (P,T)

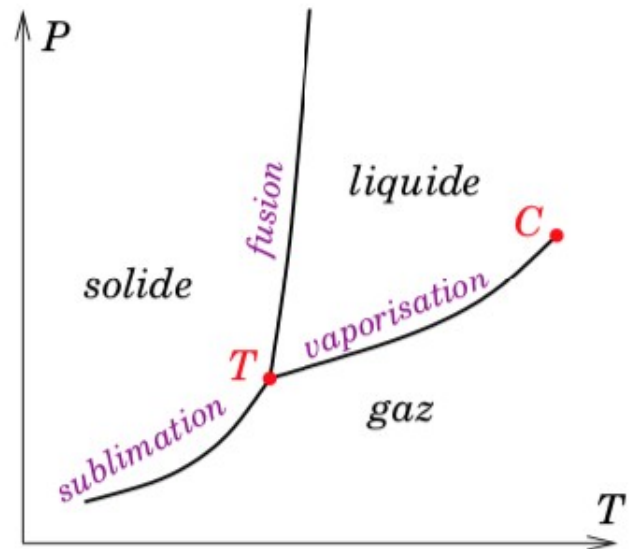
Trois zones de stabilité : solide, liquide et gaz.

Trois lignes de changement d'état ou lignes de coexistence entre les deux états stables de part et d'autre : ligne de fusion, vaporisation et fusion.

Deux points particuliers.

→ le **point triple**, souvent noté (III) ou (T), qui donne l'unique couple ( $P_{III}, T_{III}$ ) pour lequel les trois phases coexistent de façon stable ;

→ le **point critique**, noté (C), au delà duquel les phases liquide et gaz sont indiscernables et ne forment plus qu'une unique phase appelée **fluide supercritique**.



Pour l'eau  $T_{III} = 0,01^{\circ}\text{C}$  et  $P_{III} = 613 \text{ Pa} = 6 \times 10^{-3} \text{ atm}$ .

$T_C = 374^{\circ}\text{C}$  et  $P_C = 218 \text{ atm} = 221 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ( $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ )

On appelle changement d'état ou transition de phase la traversée d'une courbe d'équilibre du diagramme P,T.

Durant le changement de phase, les deux états coexistent : l'état est **diphasé**. A T donnée, la coexistence n'est possible que pour une seule pression ; réciproquement, à P donnée, la coexistence n'est possible que pour une seule température.

Un changement d'état isobare est également isotherme et réciproquement (corps pur).

Dans le cas de la transition liquide  $\rightarrow$  gaz, la pression  $P_{LG}(T)$  est appelée **pression de vapeur saturante**, notée  $P_{\text{sat}}(T)$ .

Ce que le diagramme (P,T) ne dit pas : composition des phases

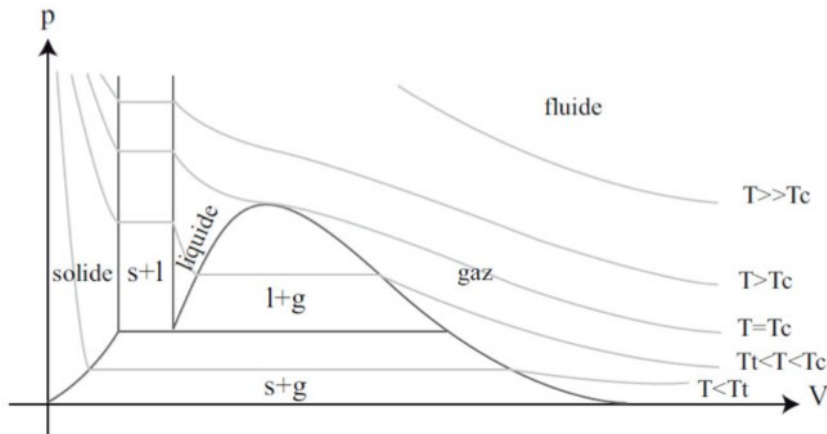
Dans un état de transition, on aimerait pouvoir dire plus, en particulier la proportion du corps se trouvant dans chacune des phases ... mais ce n'est pas possible : tant que les deux phases sont présentes, et quelles que soient les proportions respectives, le point représentatif de l'état du système dans le diagramme (P,T) est le même.

Il n'est pas possible de déduire la composition des phases d'un système diphasé de la seule connaissance de son point représentatif dans le diagramme (P,T).

**Diagramme de Clapeyron (P,v):** pression en ordonnée et le volume molaire ou massique en abscisse.

En un point du diagramme de Clapeyron associée à une unique phase, la température n'est pas connue et doit être déterminée à partir de l'équation d'état de la phase concernée.

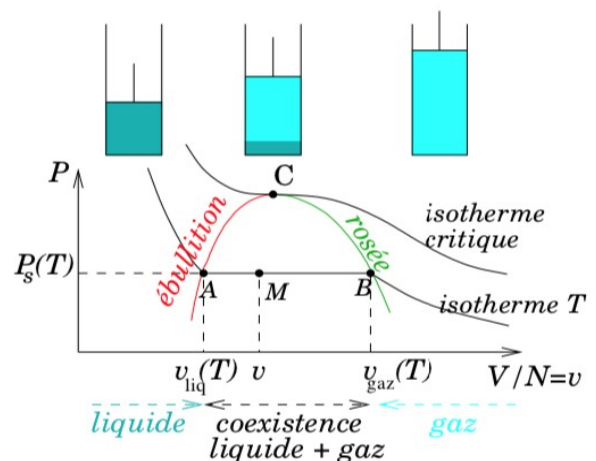
Le diagramme de Clapeyron d'un corps pur a l'allure de la figure ci-dessous. La coexistence entre phases n'est plus décrite par des lignes, mais par des domaines.



**Diagramme de Clapeyron complet d'un corps pur.**

Durant la coexistence liquide/gaz, la pression reste rigoureusement constante (trajet BMA). Les isothermes sont appelés **isothermes d'Andrews**.

C est le **point critique**. L'isotherme d'Andrews à  $T_c$  a un point d'inflexion en C. Le système au delà de C correspond à un **fluide "supercritique"**.



**Équilibre liquide/gaz à température constante**

titre en vapeur :  $x_L = \frac{m_L}{m_{tot}}$     titre en liquide :  $x_v = \frac{m_v}{m_{tot}}$     ( $x_L + x_v = 1$ ).

La courbe d'ébullition correspond à  $x_L = 1$  et donc  $x_v = 0$  (permet de lire le volume massique du liquide  $v_L$ ) et la courbe de rosée correspond à  $x_v = 1$  et donc  $x_L = 0$  (permet de lire le volume massique de vapeur  $v_v$  ou  $v_{gaz}$ )

**Théorème des moments :**

$$x_v = \frac{(v - v_L)}{(v_v - v_L)} = \frac{AM}{AB}$$

De même:

$$x_L = \frac{(v_v - v)}{(v_v - v_L)} = \frac{MB}{AB}$$

Ce théorème permet de décrire la proportion de chaque phase dans le mélange.

