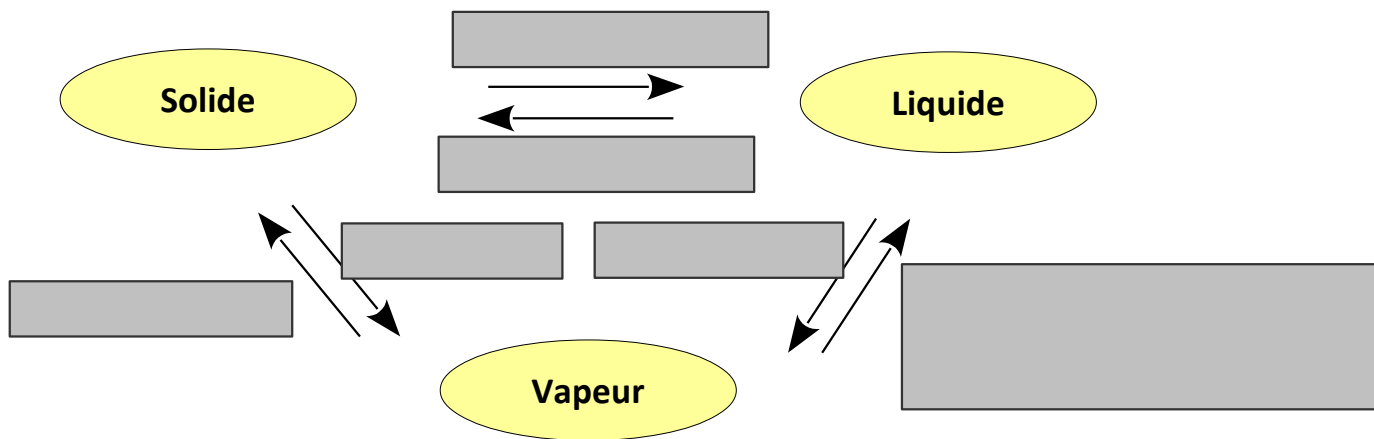


Étude des systèmes diphasés

1. Changement d'état d'un corps pur

1.1. Vocabulaire relatif au changement d'état

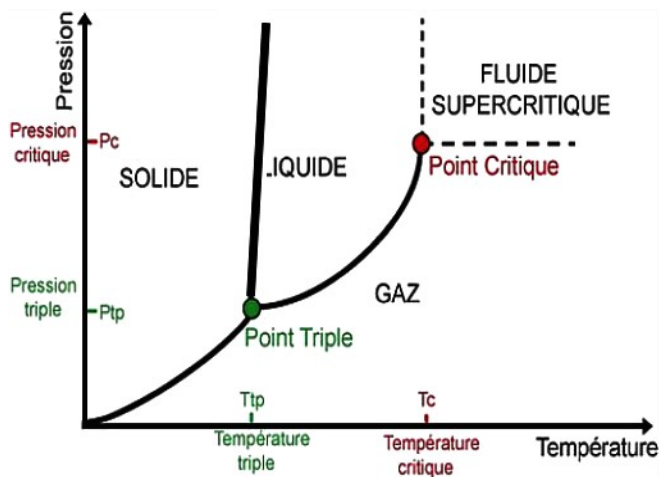
Un corps pur existe sous 3 phases : Solide-liquide-vapeur suivant les conditions de température et de pression.



1.2. Diagramme de phase (P,T)

Définition :

La diagramme de phase d'un corps pur est la représentation graphique des conditions de températures T et de pression P auxquelles les différentes phases sont thermodynamiquement stables.



Dans chacune des zones:

P et T sont des paramètres indépendants si P est fixée la température peut varier sans changer la pression $P \neq f(T)$ et vice versa. On dit que le système est :

Sur chaque courbe:

il y a équilibre entre les 2 phases de part et d'autre. A chaque courbe on peut associer une fonction $P=f(T)$. On dit que le système est :

Au point triple:

(Les 3 courbes d'équilibre se rencontrent au point triple T.) Il y a coexistence des 3 phases. La pression et la température sont fixées. On dit que le système est :

Le point critique:

Contrairement à la courbe d'équilibre solide-liquide qui n'est pas limitée dans le domaine des hautes pressions, la courbe d'équilibre liquide – vapeur se termine par le point critique C.

Pour $t > T_c$ et $P > P_c$ on dit que le corps pur est à l'état de

La courbe de fusion:

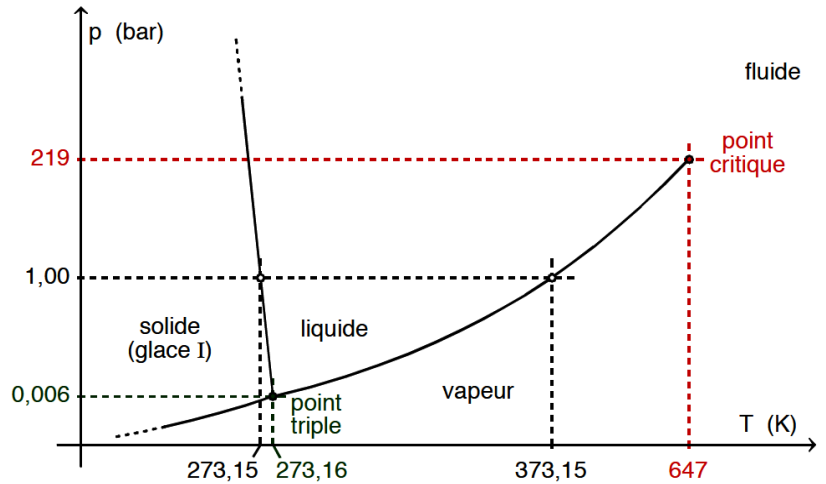
La courbe de fusion est quasiment verticale : la température de fusion d'un corps dépend de la pression.

L'équilibre liquide -vapeur :

La pression du mélange liquide -vapeur s'appelle la **pression de vapeur saturante**. A chaque température correspond une pression de vapeur saturante.

Exemple : Diagramme de phase de l'eau:

Ce diagramme présente une particularité :

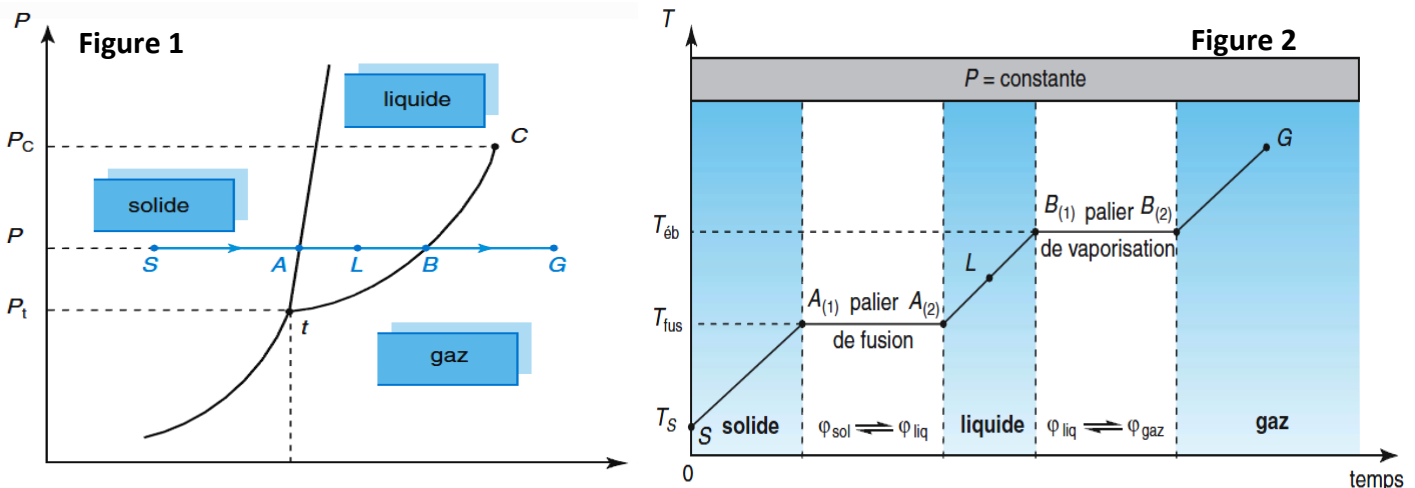


1.3. Analyse thermique : chauffage isobare d'un solide ($P_C > P > P_T$)

Un solide est chauffé régulièrement à la pression constante P (la pression atmosphérique par exemple). Dans le diagramme (P,T) la représentation de l'évolution du corps pur de l'état solide S à l'état gazeux G donne la figure 1.

L'évolution de sa température T est mesurée au cours du temps et la courbe d'analyse thermique obtenue est représentée figure 2.

Remarque : à pression constante, une augmentation de la température favorise la phase la plus agitée, donc la moins ordonnée.



Commentaires :

- À l'instant initial, le solide est à la température T_s
- Du point S au point A , il s'échauffe.
- En $A_{(1)}$ il y a apparition de la première goutte de liquide.
- Le long du palier le solide et le liquide sont en équilibre. Pendant toute la durée de la fusion du solide, la température reste constante et égale à la **température de fusion**. Le transfert thermique reçu par le corps pur est utilisé pour le changement d'état solide-liquide et non plus pour élever la température.
- En $A_{(2)}$ il y a disparition du dernier grain de solide.
- De $A_{(2)}$ à $B_{(1)}$ le liquide s'échauffe.
- En $B_{(1)}$ il y a apparition de la première bulle de gaz.
- Sur le palier le liquide et le gaz sont en équilibre. Pendant toute la durée de la vaporisation du liquide, la température reste constante et égale à la **température d'ébullition**
- En $B_{(2)}$ il y a disparition de la dernière goutte de liquide.
- À partir de $B_{(2)}$ le gaz s'échauffe jusqu'à l'état G .
- Par refroidissement, on peut faire l'expérience inverse, en passant par les stades de condensation et de solidification.

1.4. Expression des fonctions d'état d'un corps pur sous 2 phases

Soit un système de masse m constitué des phases φ_1 et φ_2 de masses respectives m_1 et m_2 .

Définition du titre massique :

Les **titres massiques** de la phase 1 et de la phase 2 sont respectivement:

$$x_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

Propriété des titres massiques :

- $x_1 + x_2 =$
- si $m = 1\text{kg}$ $x_1 =$ et $x_2 =$

Expression des fonctions d'état :

Les 2 phases d'un système diphasé constituent 2 sous systèmes:

- $U = U_1 + U_2, \quad H = H_1 + H_2, \quad \dots V = V_1 + V_2$
- Soient u_1, h_1, v_1 les fonctions d'état massiques de la phase 1
- Soient u_2, h_2, v_2 les fonctions d'état massiques de la phase 2

Généralisation : pour toute fonction d'état massique g :

1.5. Enthalpie (ou chaleur latente) de changement d'état

a) Définitions

Au cours d'un changement d'état isotherme isobare de la phase φ_1 à la phase φ_2 un système de masse m reçoit le transfert thermique: $Q = \Delta H = m (h_2 - h_1) = mL_{12} = n L_{m12}$

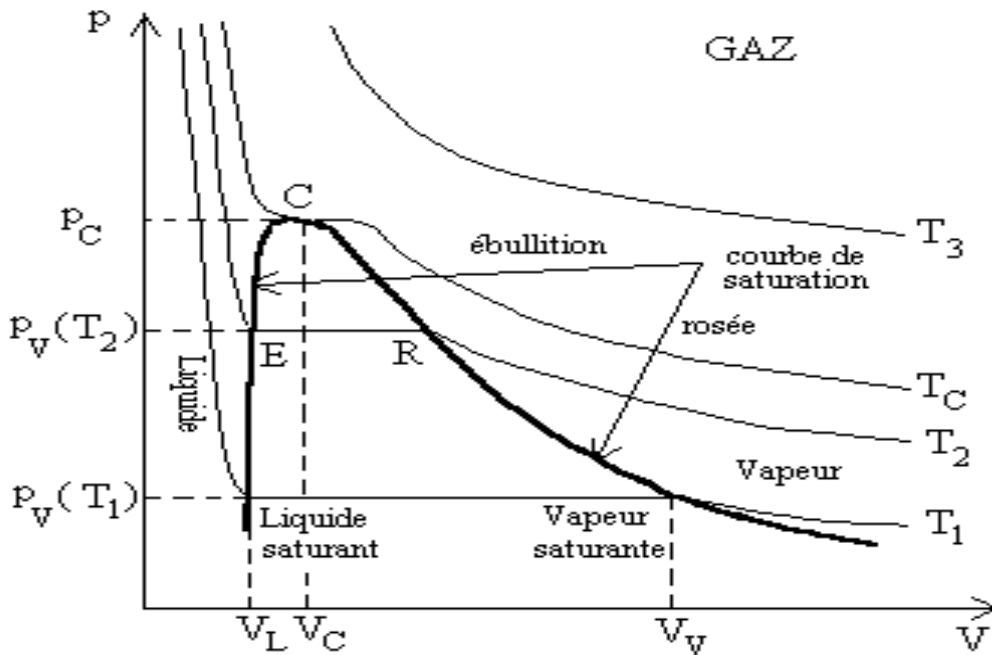
- L_{12} : enthalpie (chaleur latente) massique de changement de phase $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$
- $L_{12} = h_2 - h_1$
- $L_{m1 \rightarrow 2}$: enthalpie molaire de changement de phase $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$
- Exemple: $L_v(\text{eau}) = 2,26 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ à 100°C et $P = 1\text{bar}$

b) Propriétés

- L'enthalpie de changement de phase ne dépendent que de la température.
- $L_{\text{vap}}, L_{\text{fus}}, L_{\text{sub}} > 0$ changements de phase qui reçoivent un transfert thermique
- $L_{\text{liq}}, L_{\text{sol}}, L_{\text{cond}} < 0$ changements de phase qui reçoivent un transfert thermique
- Un changement de phase est réversible:

2. Étude de l'équilibre liquide-vapeur

2.1. Diagramme de Clapeyron P,V



- Aux températures inférieures à la température critique T_C , la compression isotherme d'un gaz provoque sa liquéfaction. Cette liquéfaction a lieu sur la partie horizontale de la courbe appelé palier de liquéfaction.
- Si on comprime un gaz sous faible pression sa pression augmente suivant 3 phases :
 - Jusqu'à R le système est gazeux, $V \downarrow$, $P \uparrow$ et $T \rightarrow$ (on est sur une isotherme).
 - En R apparaît une première goutte de liquide, la pression atteint **la vapeur saturante P_V ou P_s** , $V \downarrow$, $P \rightarrow$ et $T \rightarrow$ (on réduit le volume sans augmenter la pression). On constate que, dans l'enceinte, il y a de plus en plus de liquide.
 - En E tout le système est liquide, il faut alors exercer des augmentations de pression très fortes pour réduire le volume (un liquide est, en première approximation, incompressible).
- Il est possible de faire le processus expérimental inverse en réduisant les pressions. On part de l'état liquide comprimé. Lorsqu'on atteint la pression de vapeur saturante en E, il apparaît dans l'enceinte la première bulle de gaz (le liquide se met à bouillir). Tant que le liquide est en ébullition, la pression reste constante, le volume augmente et il y a de plus en plus de gaz. En R tout le système est gazeux.

Vocabulaire et remarques :

- L'ensemble des points E forme
- Chaque palier RE se nomme
- Sur ce palier on dit que En dehors du palier on dit que **la vapeur est**
- L'ensemble des points R forme
- est formée de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée.
- Le point C, point supérieur de la courbe de saturation est appelé
- Pour des températures supérieures à la température T_C du point critique, un corps ne peut exister qu'à l'état de fluide supercritique.
- L'isotherme, pour la température critique, présente au point critique un point d'inflexion avec une tangente horizontale.
- La pression P_V ne dépend que de la température : P_V augmente quand T augmente.

2.2. Le stockage des fluides

Le point critique joue un rôle important dans le choix des conditions de stockage des fluides.

Si $T_{\text{ambiante}} > T_c$ (C'est le cas de N_2 ($\theta_c = -147^\circ\text{C}$) ou H_2 ($\theta_c = -240^\circ\text{C}$))

« La bouteille de gaz » contient un fluide hypercritique, sous pression élevée, pour réduire l'encombrement. .

Si $T_c > T_{\text{ambiante}}$ (C'est le cas de NH_3 ($\theta_c = 132^\circ\text{C}$) ou Cl_2 ($\theta_c = 144^\circ\text{C}$))

Ces fluides sont stockés sous pression élevée sous forme d'équilibre liquide vapeur pour minimiser l'encombrement. En cas d'échauffement artificiel de la bouteille, le fluide stocké évolue à volume massique constant, donc sur une verticale dans le diagramme de clapeyron, d'une isotherme T_1 à une isotherme T_2 .

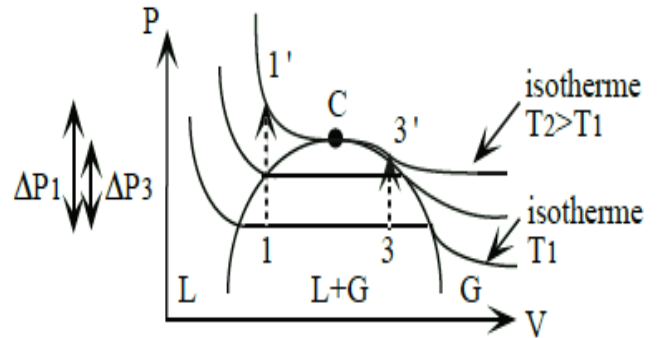
Si les conditions de stockages se trouvent à gauche du point critique en (1) l'augmentation de température de T_1 à T_2 engendre une variation de pression ΔP_1 .

Si les conditions de stockages se trouvent à droite du point critique en (3) l'augmentation de température de T_1 à T_2 engendre une variation de pression ΔP_3 .

$$\Delta P_3 < \Delta P_1.$$

Conclusion

Pour ne pas engendrer une variation de pression trop importante suite à une élévation de température, il est important que le volume massique du fluide stocké soit inférieur au volume massique critique.

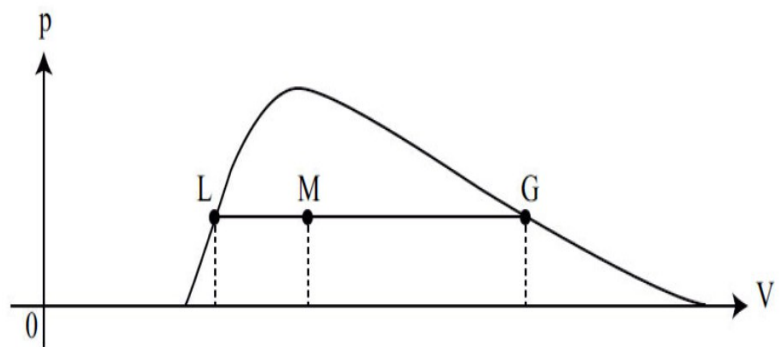


2.3. Composition d'un mélange liquide vapeur

A une température donnée et une pression donnée, les différents états d'équilibre M du corps pur diphasé sont situés sur le segment LG.

Au point L, $V = V_L$ et le système est entièrement sous forme liquide nous pouvons donc exprimer le volume massique de la phase liquide sachant que toute la masse m est liquide :

$$V_L = m v_L \text{ de même : } V_G = m v_G$$



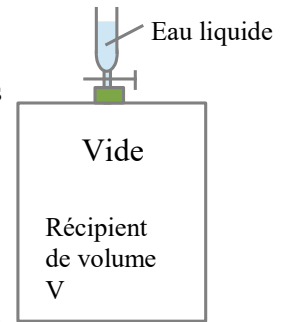
Au point M :

2.4. Réalisation de l'équilibre liquide-vapeur par vaporisation

a) Vaporisation dans le vide

Lorsqu'un liquide est introduit dans une enceinte maintenue à température constante et dans laquelle on a réalisé le vide, deux situations peuvent être observées :

- Si le liquide est en quantité suffisante, le liquide se vaporise partiellement quasi instantanément. La pression dans l'enceinte à l'équilibre est $P_{sat}(T)$, la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience. Les phases liquides et vapeur coexistent.
- S'il n'y a pas assez de liquide pour cela, tout le liquide se vaporise et il n'y a plus que de la vapeur sèche ; la pression P du gaz est inférieure à la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$ à la température de l'expérience.



Conclusion:



b) Vaporisation dans une atmosphère gazeuse

La vaporisation du liquide dans une atmosphère gazeuse est lente au lieu de se faire subitement et cesse lorsque la *pression partielle* de la vapeur est égale à la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience.

Il faut calculer la pression partielle de la vapeur dans le mélange à la température T en considérant qu'elle est sèche et se comporte comme un gaz parfait :

- Si la valeur obtenue est inférieure à $P_{sat}(T)$ à la température T de l'expérience, la vapeur est effectivement sèche et la pression calculée est la pression partielle réelle.
- Si la valeur obtenue est supérieure à $P_{sat}(T)$, la vapeur est saturante et la pression réelle est $P_{sat}(T)$

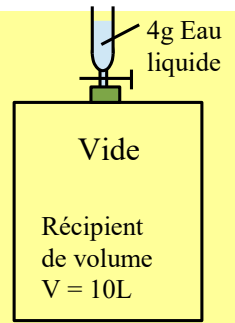
Valeurs numériques

A 20 °C pour l'éther, l'alcool et l'eau, on obtient respectivement des pressions de vapeur saturante de 0,589, 0,0587 et 0,0233 *bar*. L'éther est un liquide très volatil.

3. Applications

3.1. Distinction : vapeur sèche-vapeur saturante (exemple de cours 1)

On introduit 4,0g d'eau, dans un récipient initialement vide d'air de volume $V=10L$, maintenu à la température $t = 80^{\circ}C$.



- 1) Quelle est la pression dans le récipient après introduction de 4g d'eau?
- 2) Dans le cas d'un système diphasé, calculer la masse d'eau liquide.
- 3) On porte le récipient à $100^{\circ}C$, quelle est la nouvelle pression?
- 4) Dans le cas d'un système diphasé, calculer la masse d'eau liquide.

Données: $M_{H_2O} = 18 \text{ gmol}^{-1}$; $P_{\text{sat}}(\text{eau}) = 4,65 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ à $80^{\circ}C$; $P_{\text{sat}}(\text{eau}) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ à $100^{\circ}C$.

Solution

3.2. Détente du fréon dans une machine frigorifique (exemple de cours 2)

Dans une machine frigorifique, un fréon subit une détente isenthalpique appelée détente de Joule-Kelvin d'un état A monophasé liquide à un état B diphasé, on donne $T_A = 303\text{K}$, $P_A = P_s(T_A) = 7,5\text{bars}$, $T_B = 263\text{K}$, $P_B = P_s(T_B) = 2,2\text{bars}$.

- 1) Représenter les isothermes T_A et T_B ($< T_C$) dans le diagramme d'équilibre liquide-vapeur (P,V) et les points A et B.
- 2) Calculer le titre en vapeur x_B dans l'état B.

Données : Enthalpie massique de vaporisation $L_v(T_B) = 159 \text{ kJ.kg}^{-1}$; Capacité thermique massique du fréon liquide: $c = 0,96 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Solution