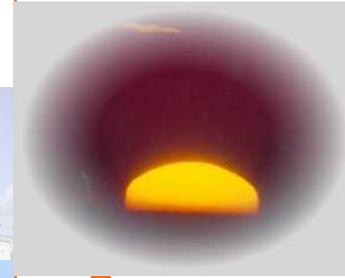
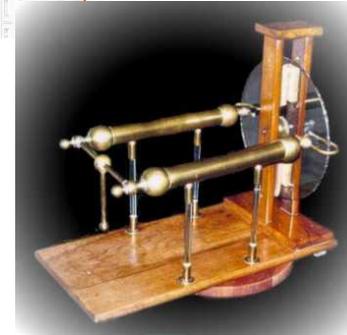


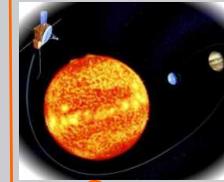
PCSI 1 (O.Granier)

Lycée
Clemenceau



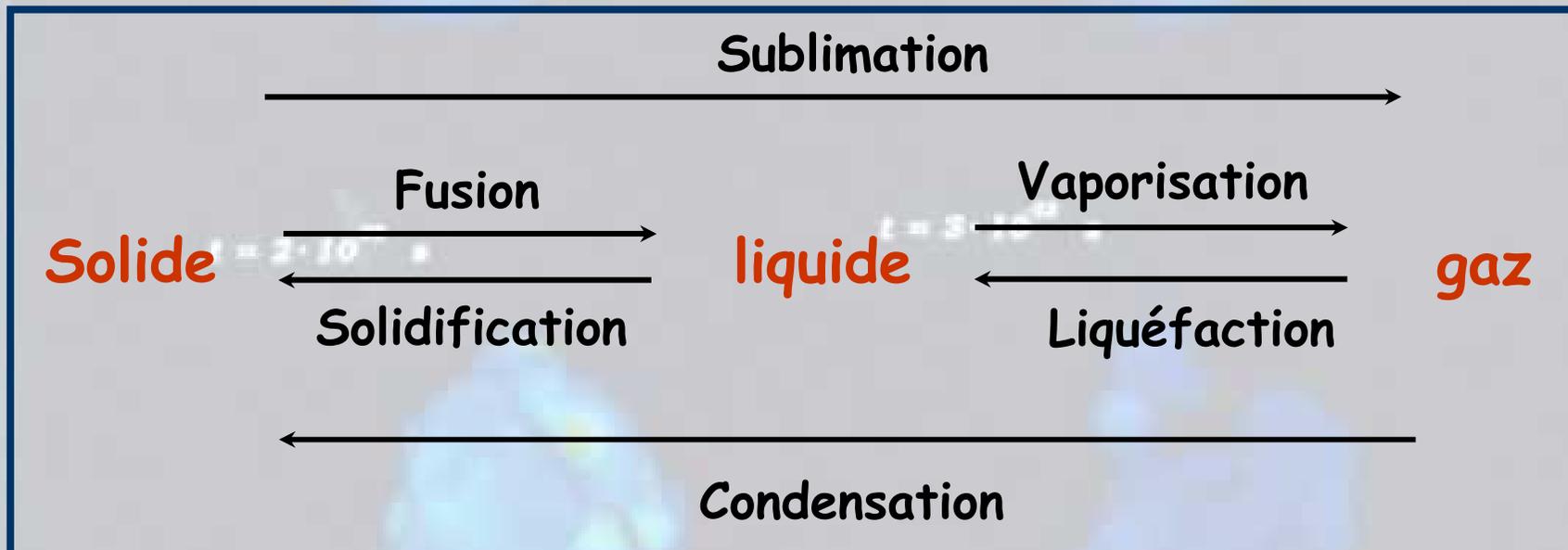
Etude descriptive du corps pur diphase en équilibre





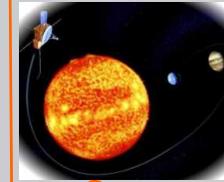
I - Définitions générales sur les changements d'états

1 - Vocabulaire :



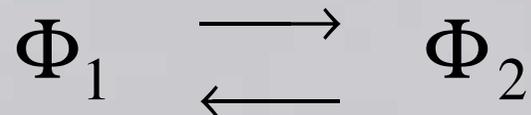
L'état condensé : l'état solide et l'état liquide.

L'état fluide : l'état liquide et l'état gazeux.



2 - Conditions d'équilibre :

On symbolise l'équilibre entre deux phases par :



C'est un **équilibre réversible**, qui s'effectue à P et T constantes.

$$t = 2 \cdot 10^{22} \text{ s}$$

$$t = 3 \cdot 10^{22} \text{ s}$$

Exemples :

pour l'eau, sous 1 bar

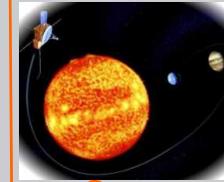
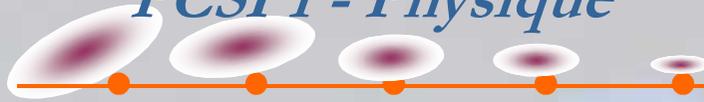
$$T_{\text{fusion}} = 0^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{vaporisation}} = 100^\circ\text{C}$$

**pour l'eau, sous 0,55 bar
(sommet du Mont-Blanc)**

$$T_{\text{fusion}} \approx 0^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{vaporisation}} \approx 85^\circ\text{C}$$



3 - Courbe d'équilibre :

La courbe d'équilibre indique les températures et les pressions pour lesquelles les changements d'états se produisent.

La courbe suivante donne la **courbe d'équilibre de l'eau** (courbe de fusion de pente négative).

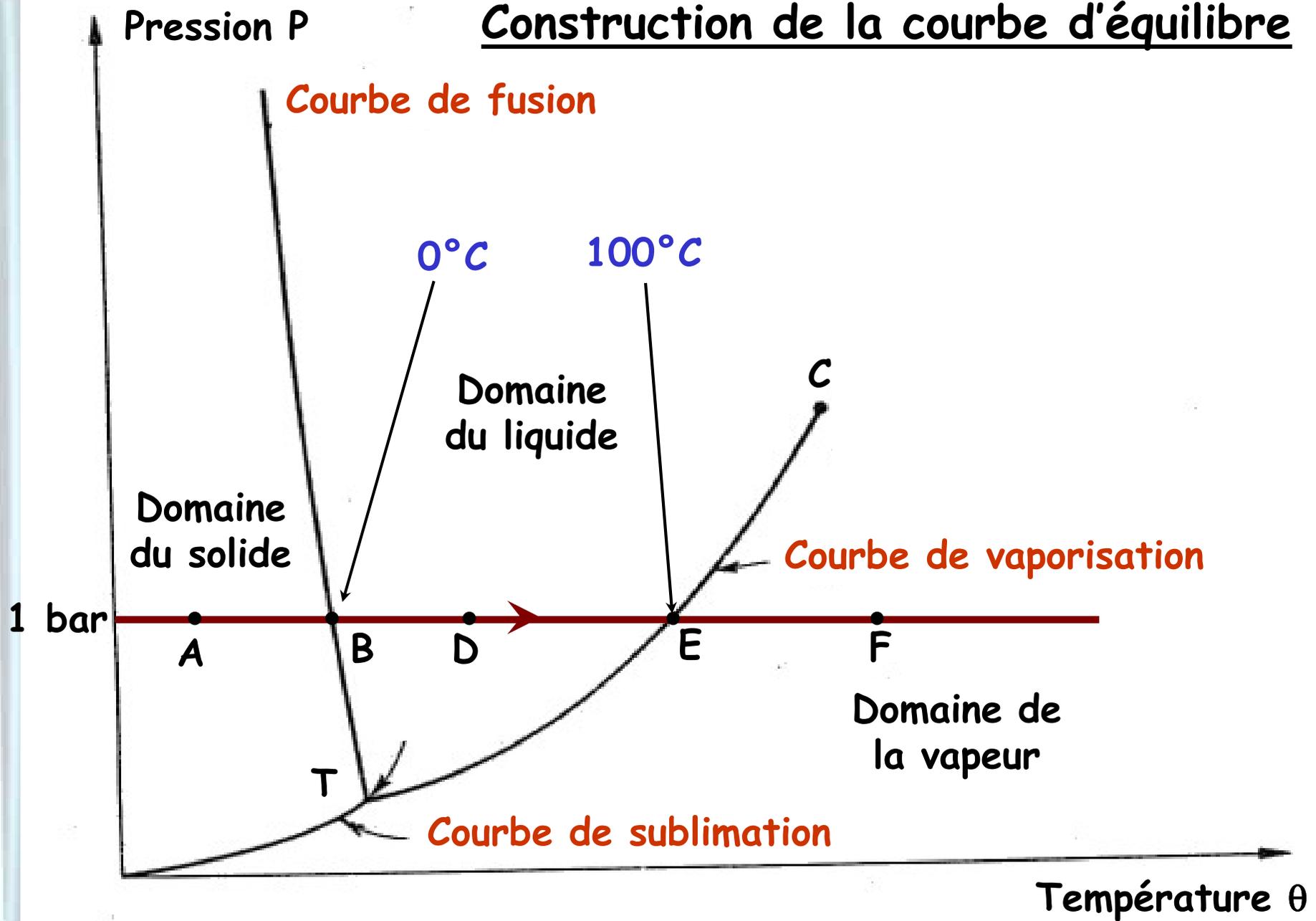
$$t = 2 \cdot 10^{11} \text{ s}$$

$$t = 3 \cdot 10^{12} \text{ s}$$

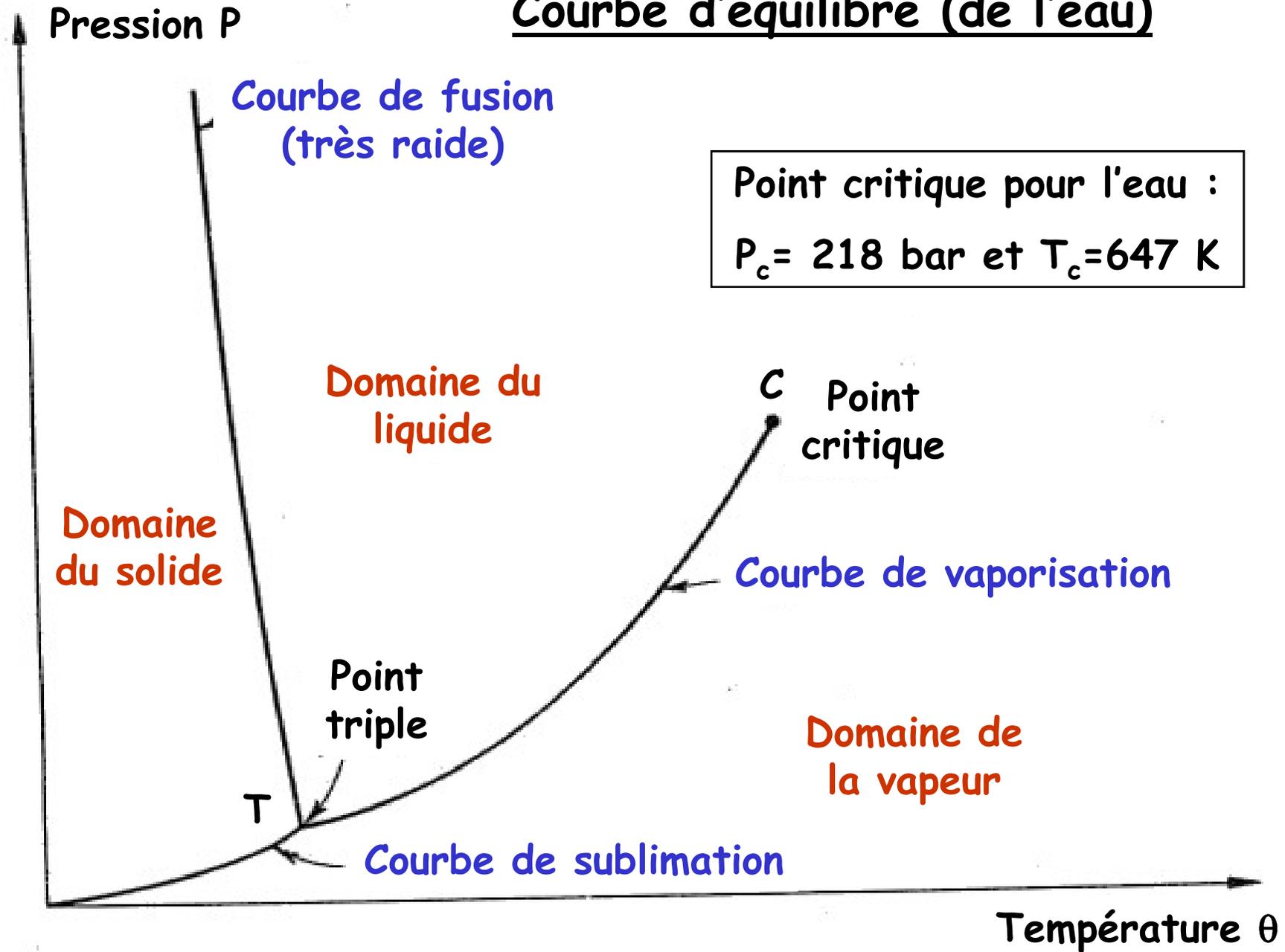
Pour tous les autres corps, la courbe de fusion a une pente positive.

Comment tracer cette courbe ?

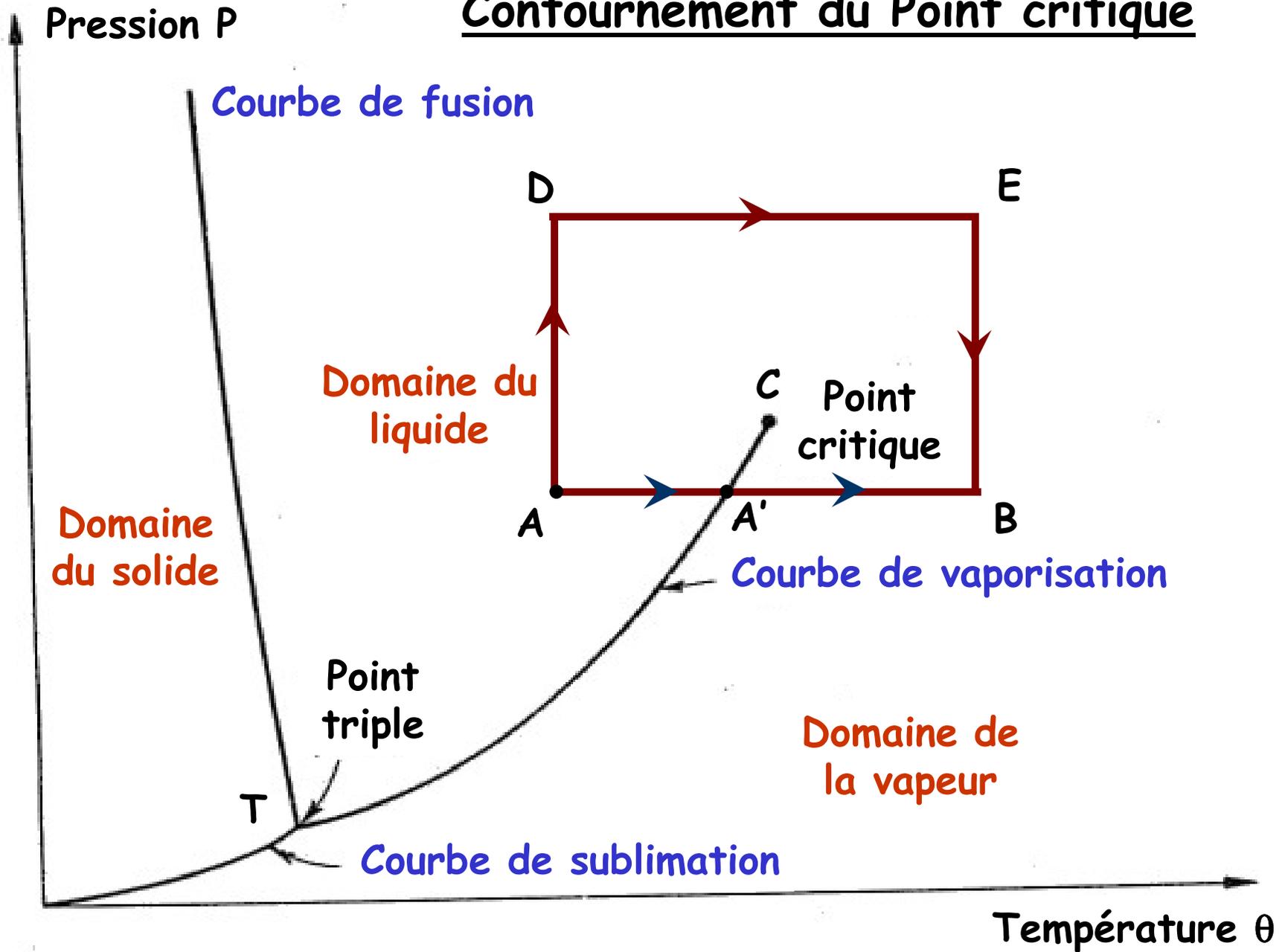
Construction de la courbe d'équilibre



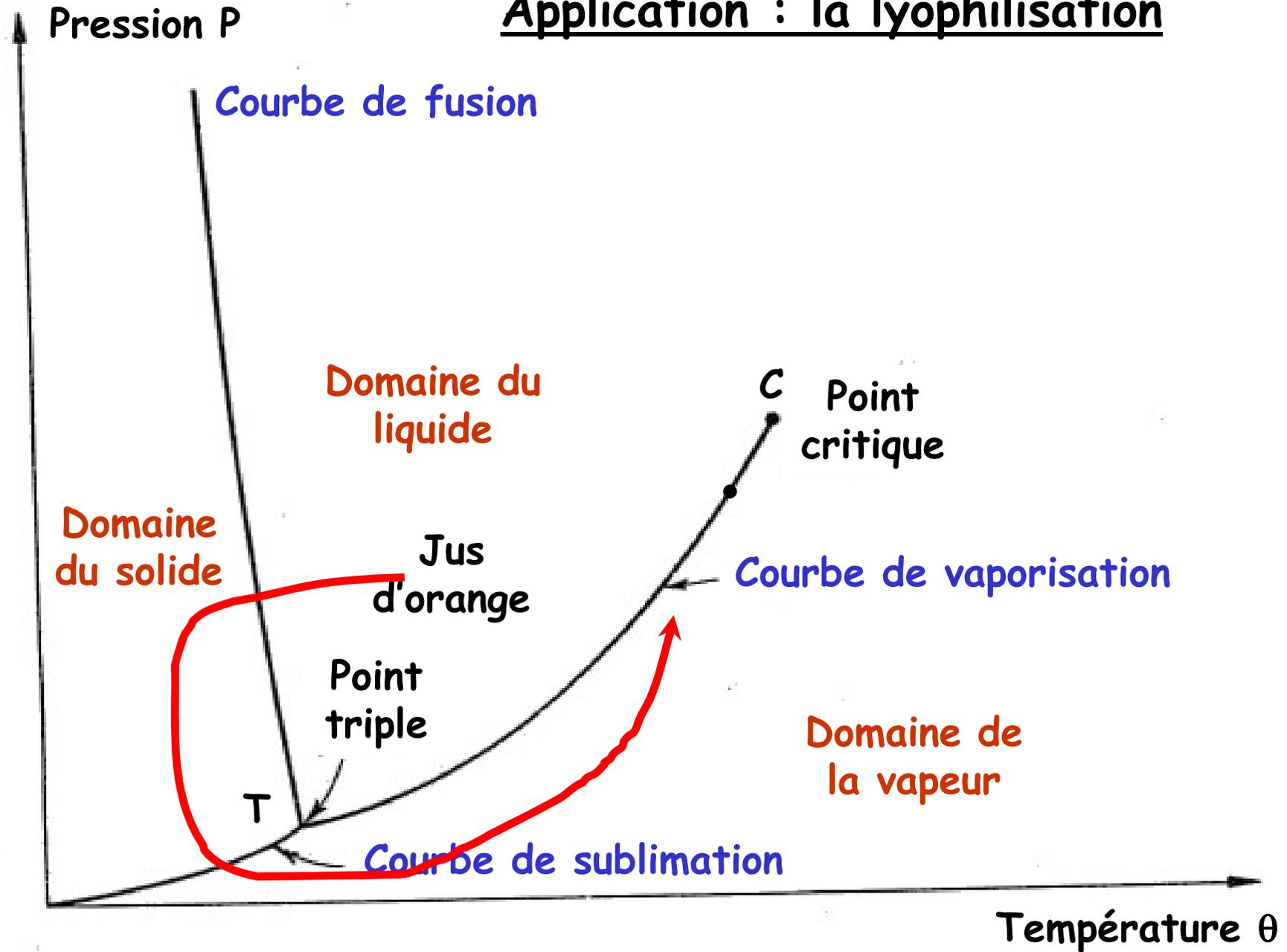
Courbe d'équilibre (de l'eau)

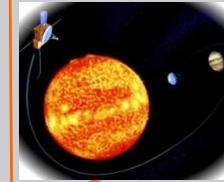


Contournement du Point critique



Application : la lyophilisation





Point triple : les trois phases coexistent en équilibre. Le point triple est le point d'intersection des trois courbes de vaporisation, de fusion et de sublimation.

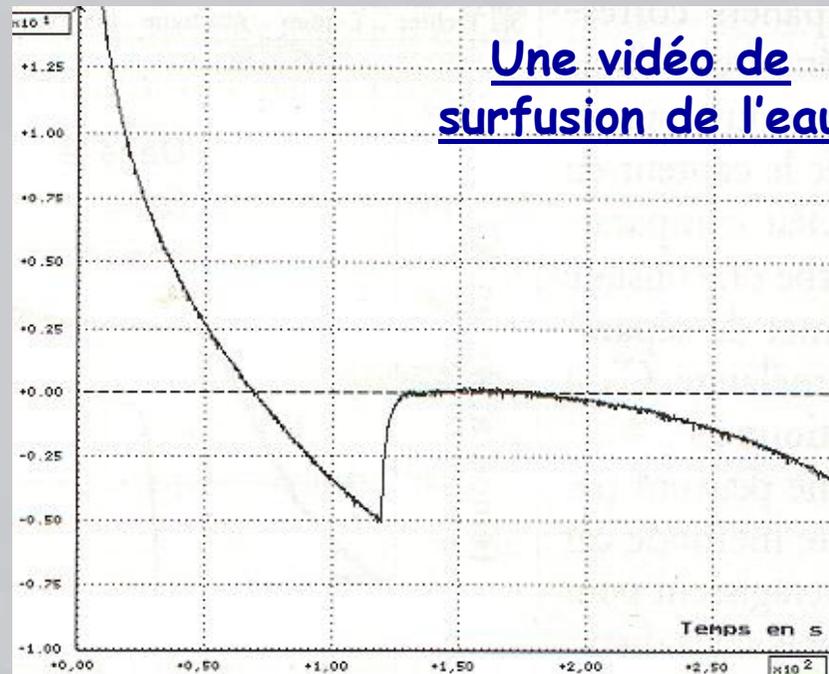
Table 2-1 Triple-point data

Substance	T , K	P , mm Hg	P , Pa
Helium-4 (λ point)	2.177	37.77	5035
Hydrogen (normal)	13.97	52.8	7040
Deuterium (normal)	18.63	128	17,100
Neon	24.56	324	43,200
Oxygen	54.36	1.14	152
Nitrogen	63.15	94	12,500
Ammonia	195.40	45.57	6075
Sulfur dioxide	197.68	1.256	167.5
Carbon dioxide	216.55	3880	517,000
Water	273.16	4.58	611

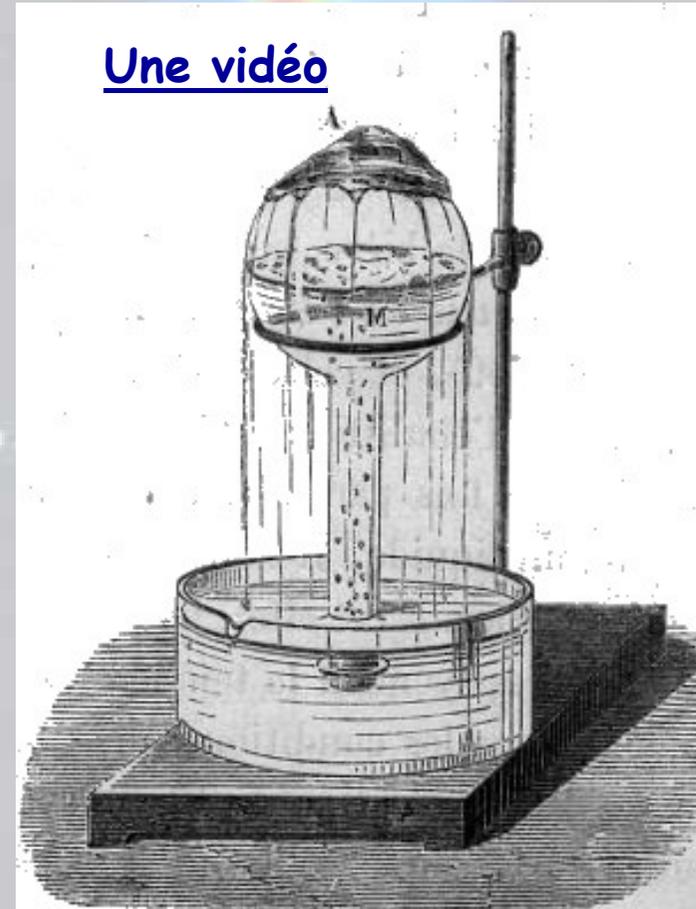


Deux expériences :

- Le bouillant de Franklin
- Retard à la surfusion



Une vidéo



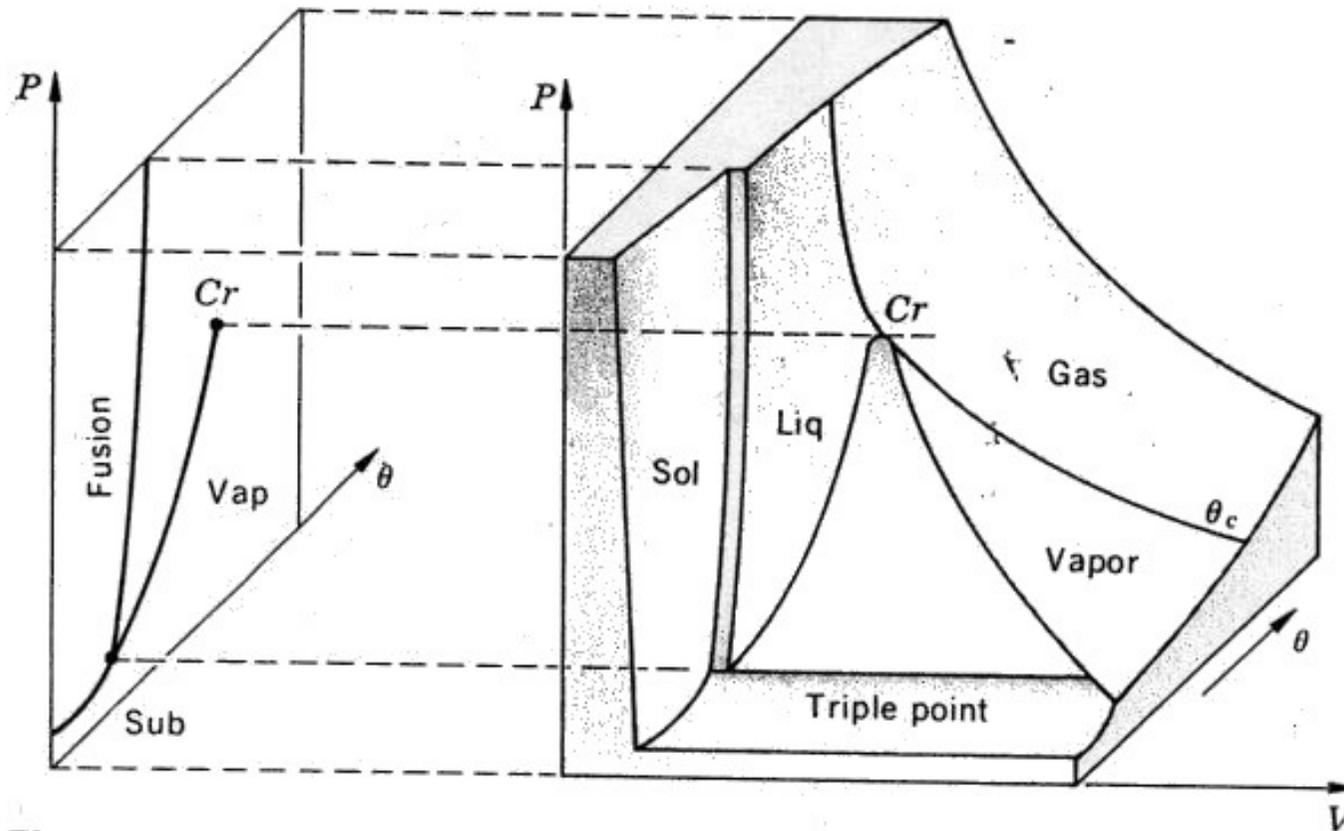


Figure 2-4 Surface for a substance that expands on melting.

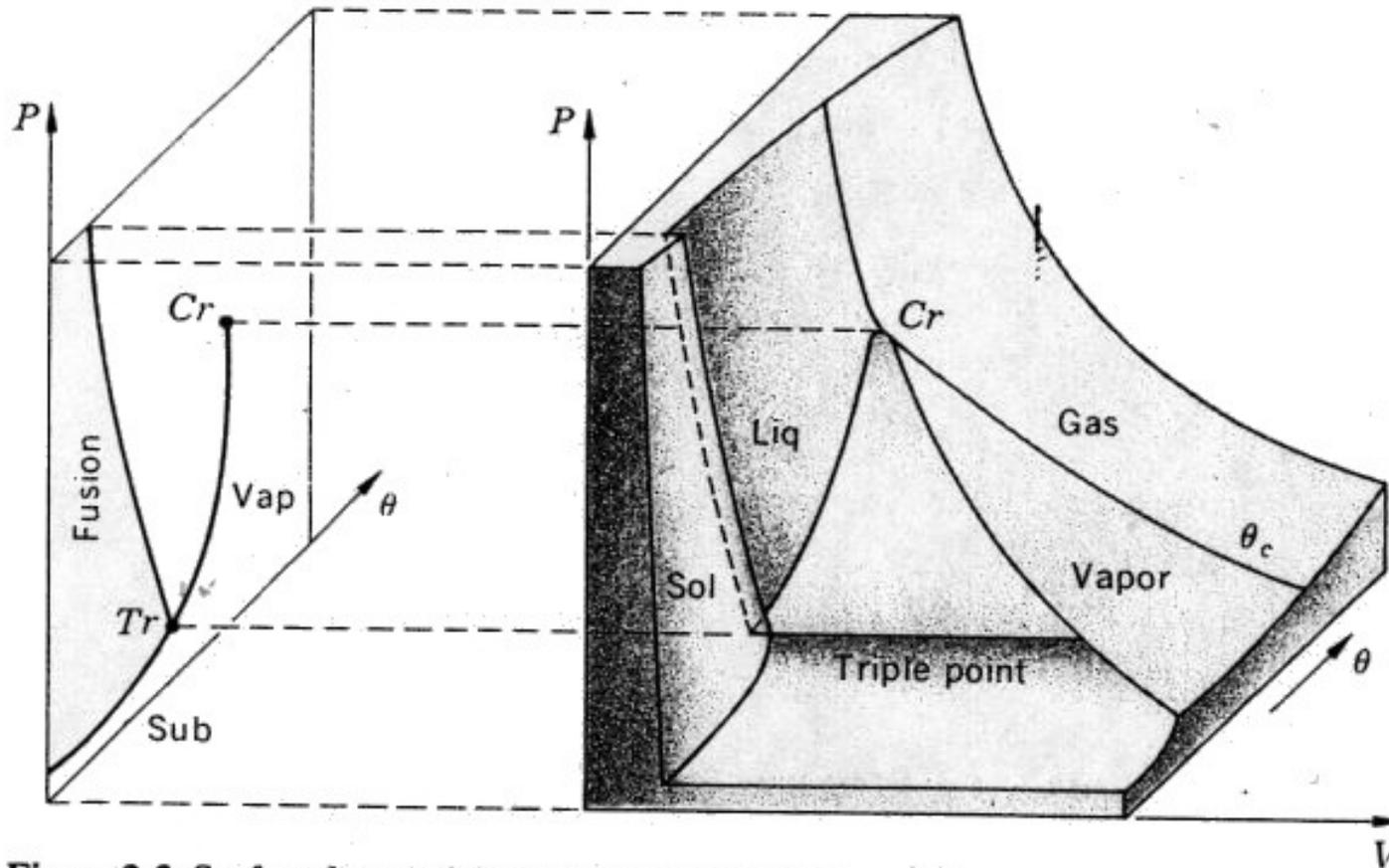
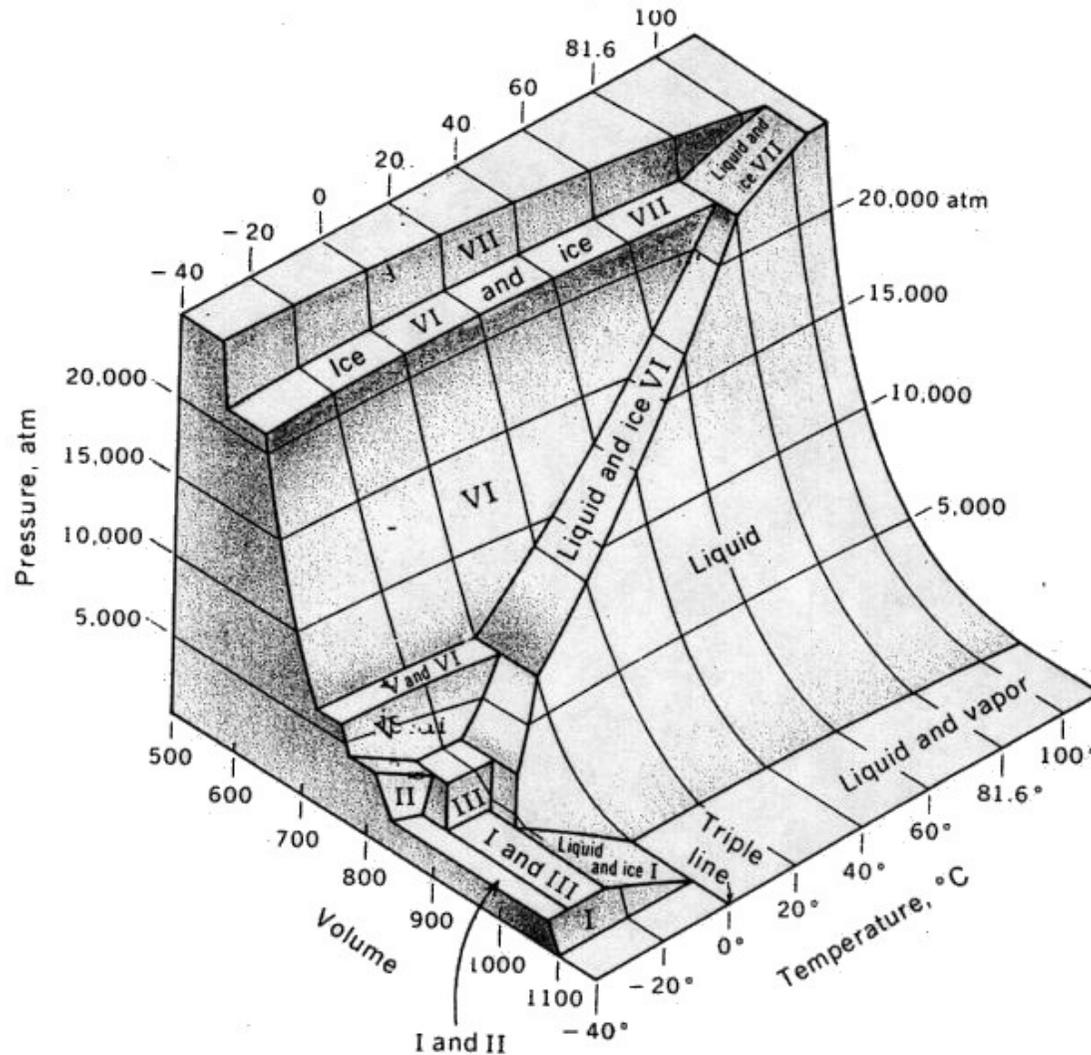


Figure 2-3 Surface for a substance that contracts on melting.

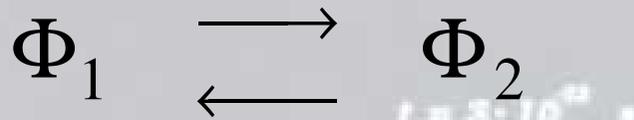




II - Étude énergétique

1 - Enthalpie de changements d'états :

On considère le changement de phase réversible, qui s'effectue à P et T déterminées (avec $P = P(T)$, donnée par la courbe d'équilibre) :

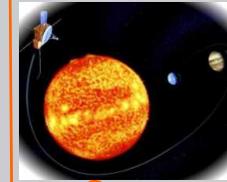


On appelle **enthalpie massique de changement d'états** la quantité :

$$\ell_{1 \rightarrow 2, m} = h_{2, m} - h_{1, m} = \Delta h_m$$

A pression constante (c'est le cas ici), $\ell_{1 \rightarrow 2, m}$ s'interprète comme étant la chaleur nécessaire à fournir lors du changement d'états :

$$q_m = \ell_{1 \rightarrow 2, m} = h_{2, m} - h_{1, m} = \Delta h_m$$



Exemples :

$$\ell_{\text{vaporisation},m} = 539 \text{ cal.g}^{-1} = 2\,253 \text{ J.g}^{-1} \quad (\text{eau}, 100^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$$

$$\ell_{\text{fusion},m} = 80 \text{ cal.g}^{-1} = 334 \text{ J.g}^{-1} \quad (\text{eau}, 0^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$$

Remarques :

$$\ell_{\text{liquéfaction},m} = -\ell_{\text{vaporisation},m} < 0 \quad (\text{liquéfaction exothermique})$$

$$\ell_{\text{solidification},m} = -\ell_{\text{fusion},m} < 0 \quad (\text{solidification exothermique})$$

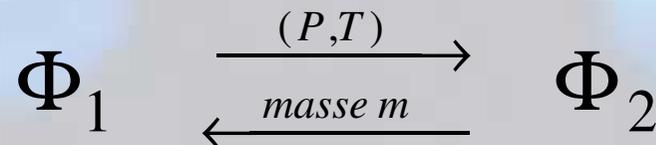
Si m désigne la masse initiale de la phase (1), alors

$$\Delta H = m\ell_{1 \rightarrow 2,m} = Q \quad (\text{à } P \text{ cste})$$

Applications : exercice n°1



2 - Variations des fonctions d'états :



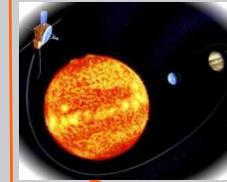
$$\Delta H = m\ell_{1 \rightarrow 2,m} = Q$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m\ell_{1 \rightarrow 2,m}}{T}$$

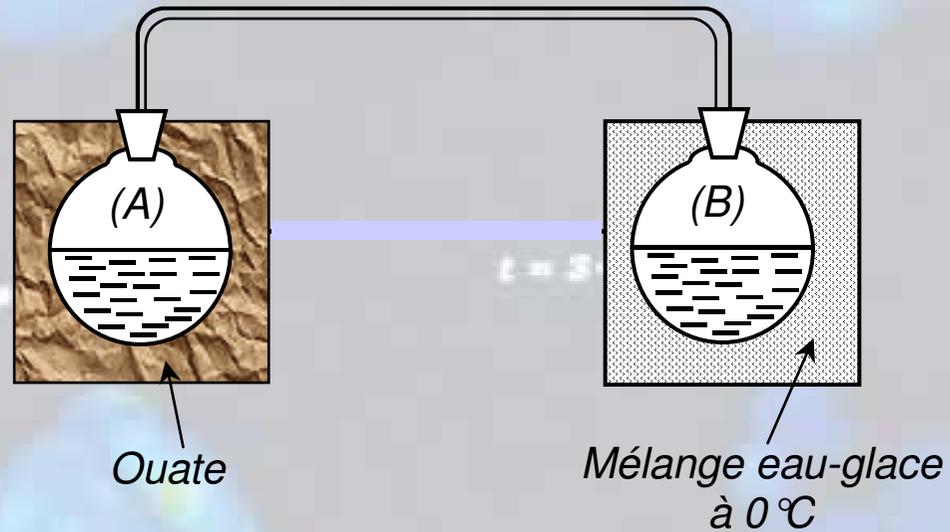
$$\Delta U = \Delta(H - PV) = \Delta H - P\Delta V$$

$$\Delta U = m\ell_{1 \rightarrow 2,m} - Pm(v_{2,m} - v_{1,m})$$

Applications : exercice n°1



3 - Expérience ; le cryophore de Wollaston :

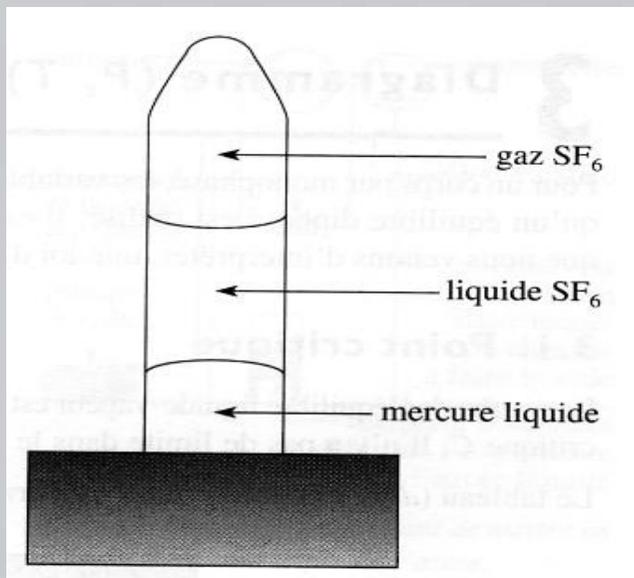


exercice n°7



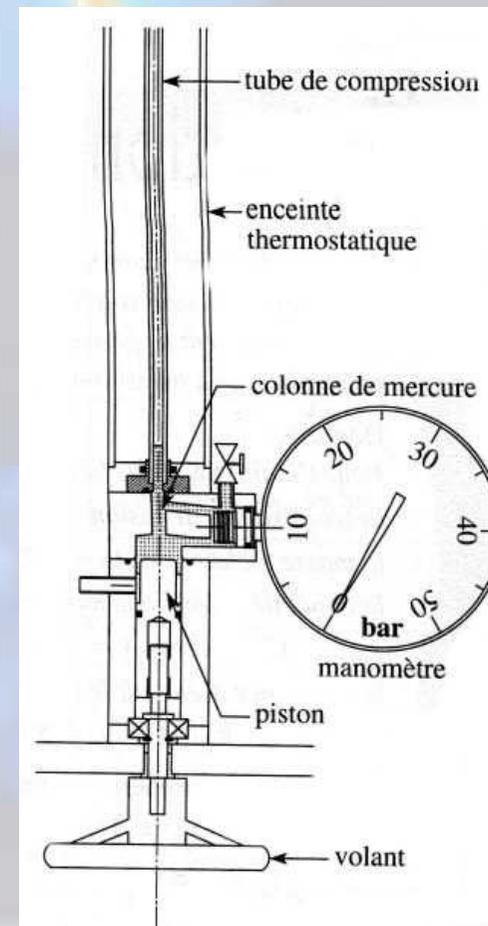
III - Étude de l'équilibre liquide - vapeur

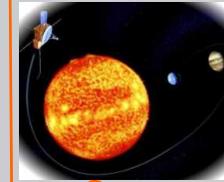
1 - Vaporisation dans le vide ; pression de vapeur saturante :



Aspect du tube de compression

Présentation de « l'appareil » à SF₆





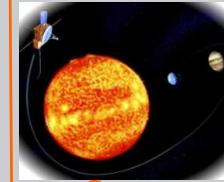
Si on introduit un liquide pur dans un récipient vide et fermé (en quantité suffisante), ce liquide se vaporise partiellement.

Cette vaporisation s'arrête lorsque la pression au dessus du liquide (pression de la phase gazeuse) atteint une certaine valeur, appelée « **pression de vapeur saturante** », donnée par la courbe de vaporisation.

Cette pression $P_s(T)$ ne dépend que de la température.

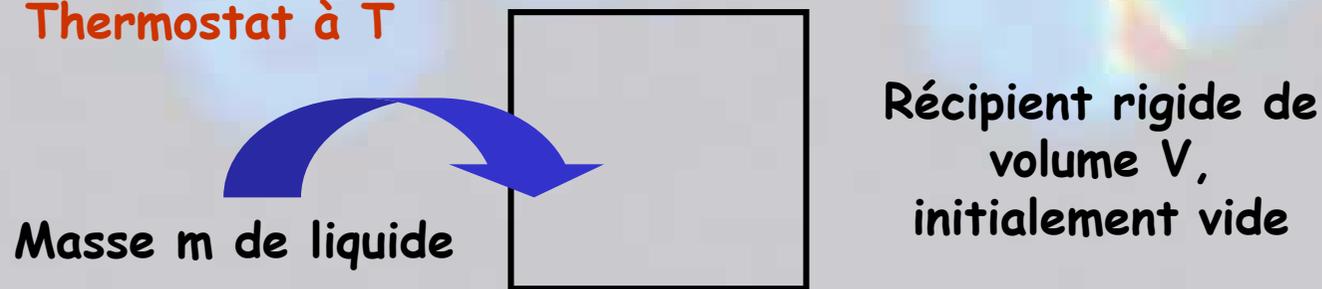
Exemple (pour l'eau) :

$P_s(T)$: 0,92 cm Hg	(10°C)
	1,75 cm Hg	(20°C)
	9,25 cm Hg	(50°C)
	1 bar	(100°C)



Application (masse critique)

Thermostat à T



Masse m de liquide

Réceptif rigide de volume V, initialement vide

$t = 2 \cdot 10^{-22}$ s

$m < m_c$

$m > m_c$



Vapeur sèche

$$P_{vap} < P_s(T)$$

$$P_{vap} = P_s(T)$$



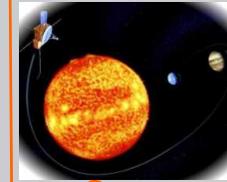
Vapeur saturante

Liquide
($m - m_v$)

Hyp : vapeur GP

$$P_{vap} V = \frac{m}{M} RT$$

$$P_s(T) V = \frac{m_v}{M} RT$$



Détermination de la « masse critique » :

C'est la masse de liquide qui permet d'obtenir de la vapeur sèche « tout juste saturante », c'est-à-dire à une pression égale à $P_s(T)$ mais avec une quantité de liquide négligeable.

Par conséquent :

$$P_s(T)V = \frac{m_c}{M} RT$$

$$m_c = \frac{P_s(T)V}{RT} M$$

Expériences

La canette écrasée

La boîte de fuel écrasée

Une vidéo prise en TP

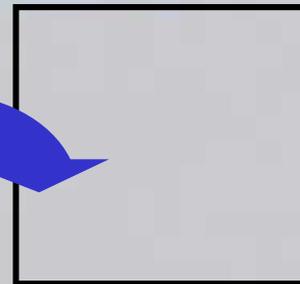
Une autre vidéo prise en TP



2 - Vaporisation en atmosphère gazeuse limitée :

Thermostat à T

Masse m de liquide



Réceptient rigide de volume V , contenant de l'air à la pression P_{air}



$m < m_c$

$$P_{vap} < P_s(T)$$

$$P = P_{vap} + P_{air}$$

$$P_{vap} V = \frac{m}{M} RT$$

$m > m_c$

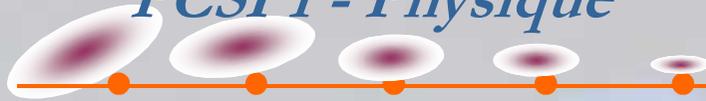
$$P_{vap} = P_s(T)$$

$$P = P_s(T) + P_{air}$$

$$P_v(T) V = \frac{m_v}{M} RT$$



Liquide
($m - m_v$)



Applications : exercices n°2 et 3

3 - Évaporation et Ébullition :

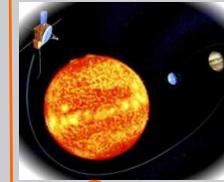
Évaporation : si le récipient précédent est ouvert, la pression de vapeur saturante ne peut être atteinte (quelle que soit la quantité de liquide) : tout le liquide s'évapore.

Ébullition : un liquide se met à bouillir lorsque la pression de vapeur saturante à la température T considérée est égale à la pression P que supporte le liquide.

La pression de vapeur est suffisante pour que des bulles de vapeur se forment au sein même du liquide.

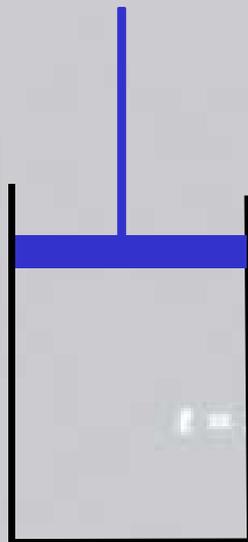
Pour l'eau :

$$T_{éb}(1 \text{ bar}) = 100^\circ\text{C} ; T_{éb}(0,5 \text{ bar}) = 85^\circ\text{C} ; T_{éb}(1,4 \text{ bar}) = 110^\circ\text{C}$$



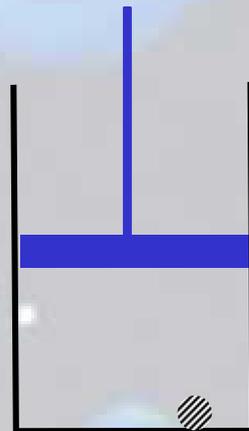
4 - Courbe de saturation, isothermes d'Andrews :

Thermostat ($T = \text{cste}$)



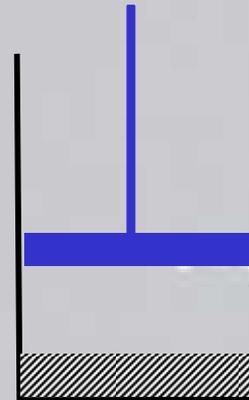
Vapeur sèche

Compression isotherme de la vapeur



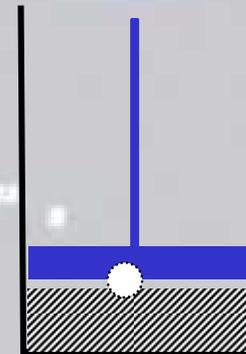
Vapeur sèche
1 goutte de liquide

Point de rosée



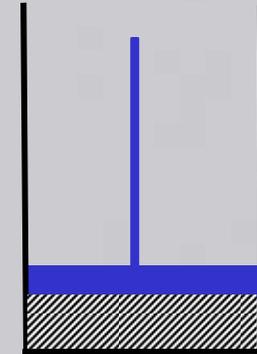
Vapeur humide avec du liquide

Palier de liquéfaction



Liquide
1 bulle vapeur

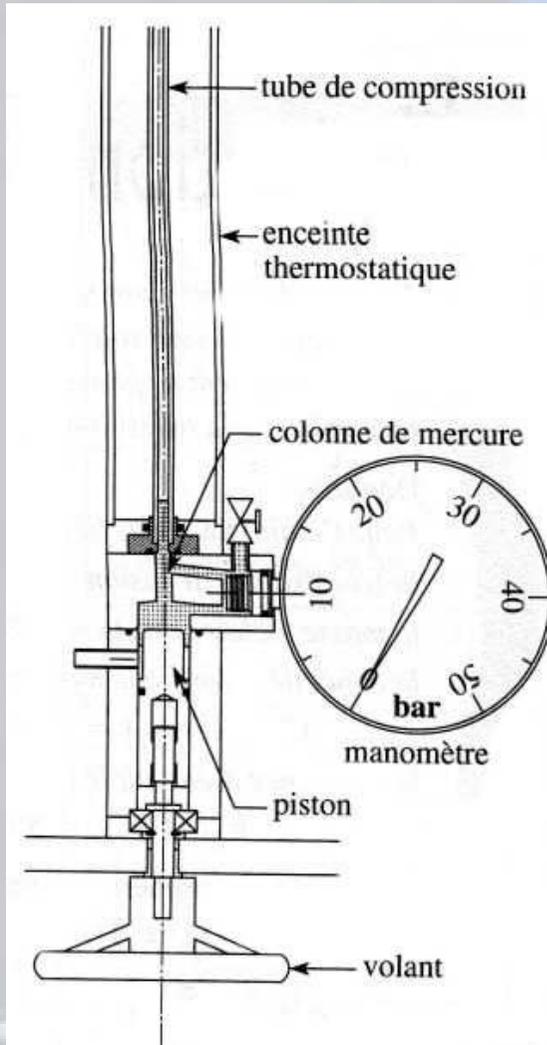
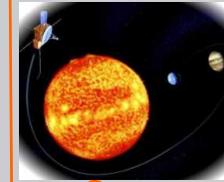
Point d'ébullition



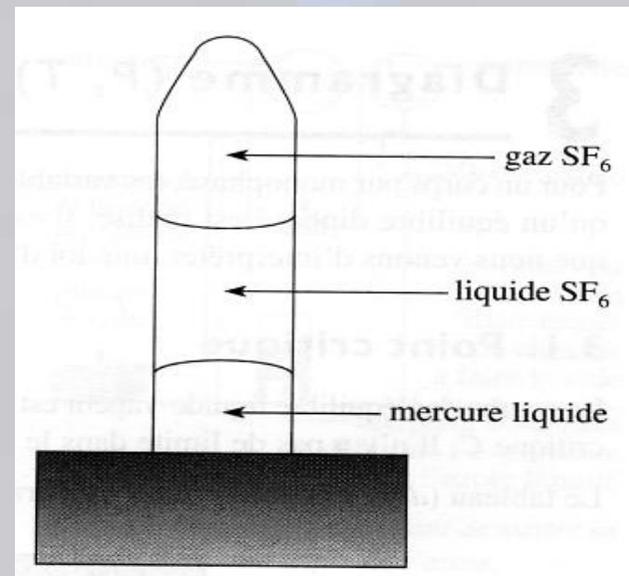
Liquide

Compression du liquide



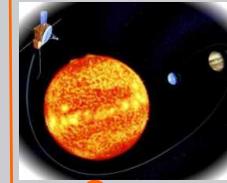


Dispositif expérimental :
appareil à SF₆



Aspect du tube de
compression





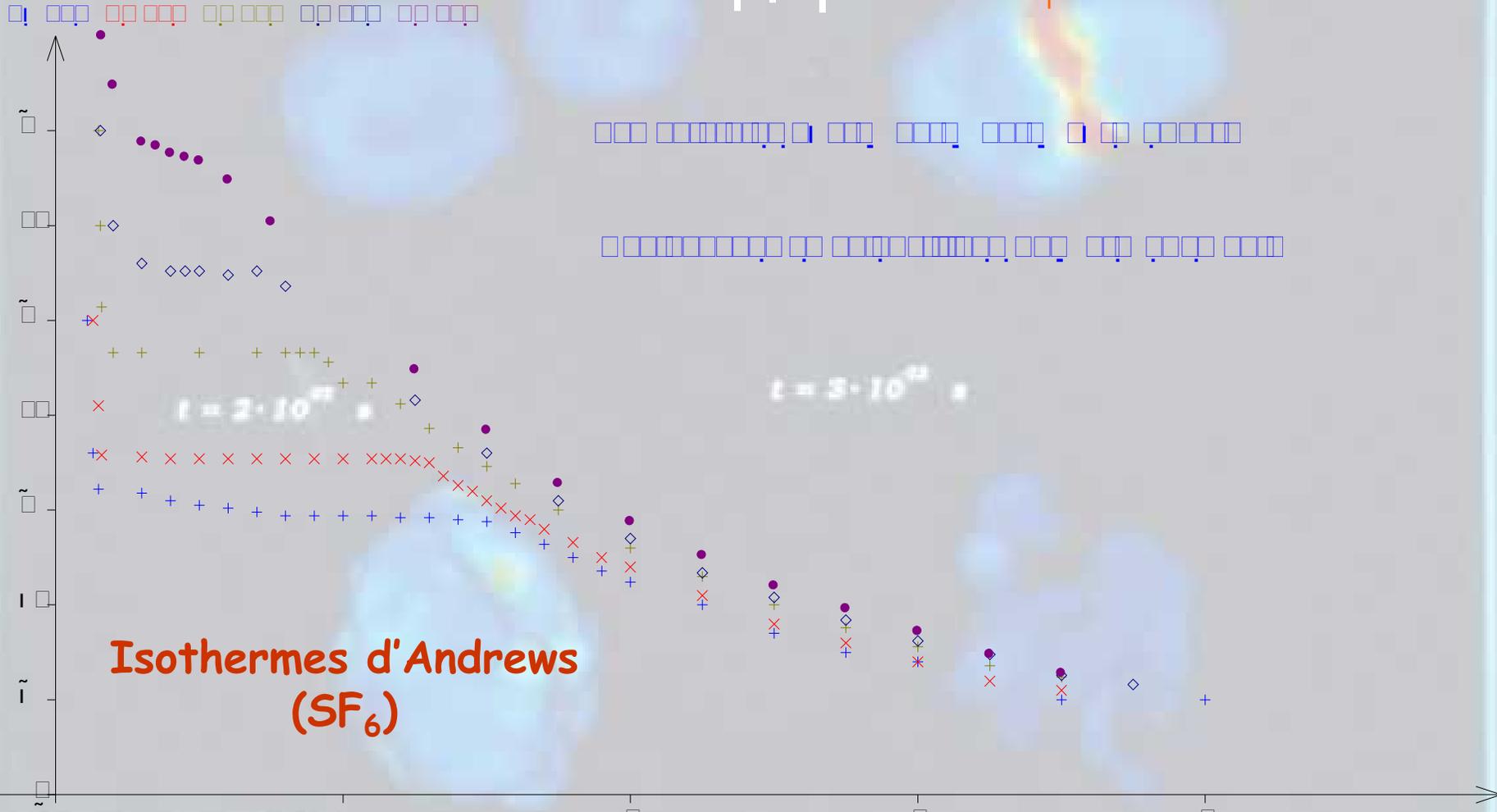
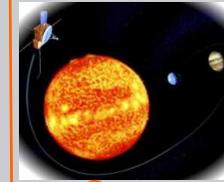
On trace un réseau d'isothermes d'Andrews, constitué de courbes donnant, pour une température donnée, l'évolution de la pression du gaz enfermé dans l'éprouvette en fonction du volume qu'il occupe.

Première manipulation (à température ambiante, 19°C) : on comprimer lentement le gaz à partir d'une pression de l'ordre de 10 bars en notant à chaque fois le volume occupé par le fluide. On observe le changement d'état gaz-liquide puis l'élévation rapide de la pression du liquide (ne pas dépasser 45 bars !).

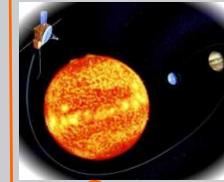
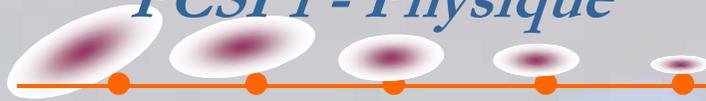
On dresse un tableau de valeurs P (bar) - V (cm³) et on trace la 1ère isotherme avec Regressi.

Manipulations suivantes : on met la circulation d'eau en fonctionnement et on augmente la température (25°C, 35°C, 41°C et 48°C). Pour chaque température, on refait les mesures de (P, V) et on complète les isothermes d'Andrews.

Bien s'assurer que l'équilibre thermique est atteint avant de commencer une série de mesures.



Isothermes d'Andrews
(SF_6)



Sur les courbes expérimentales fournies :

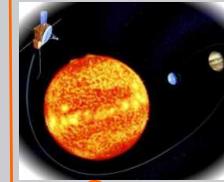
*** Relier les points sur les différentes isothermes (palier de vaporisation ou de liquéfaction, point d'ébullition A, point de rosée B).

*** Tracer les **courbes de rosée et d'ébullition**, puis la **courbe de saturation**.

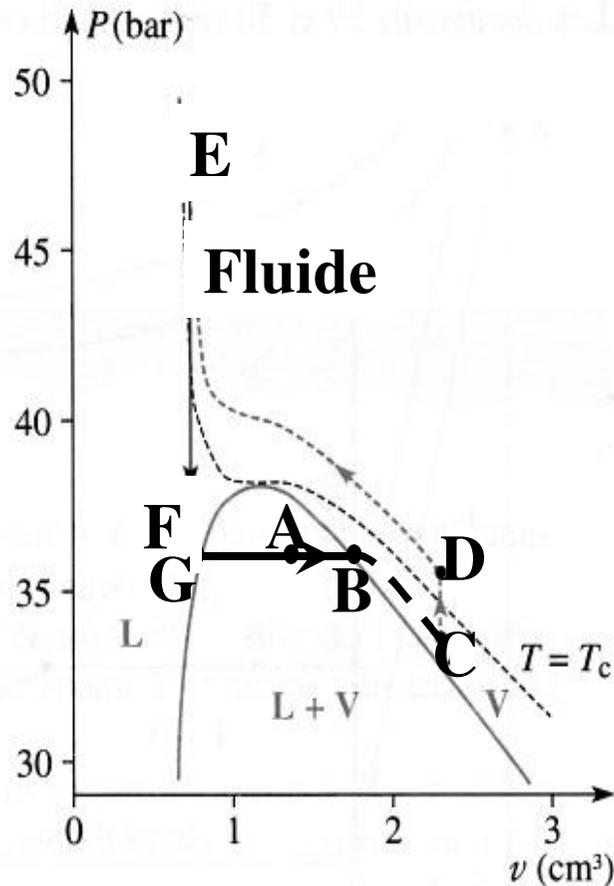
*** Que se passe-t-il au-delà d'une certaine température (de l'ordre de $45,5^{\circ}\text{C}$?

*** Déterminer les coordonnées (P_c, T_c, V_c) du point critique C (sommet de la courbe de saturation). Le **point critique est un point d'inflexion** de l'isotherme à la température critique T_c :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c}(C) = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c}(C) = 0$$



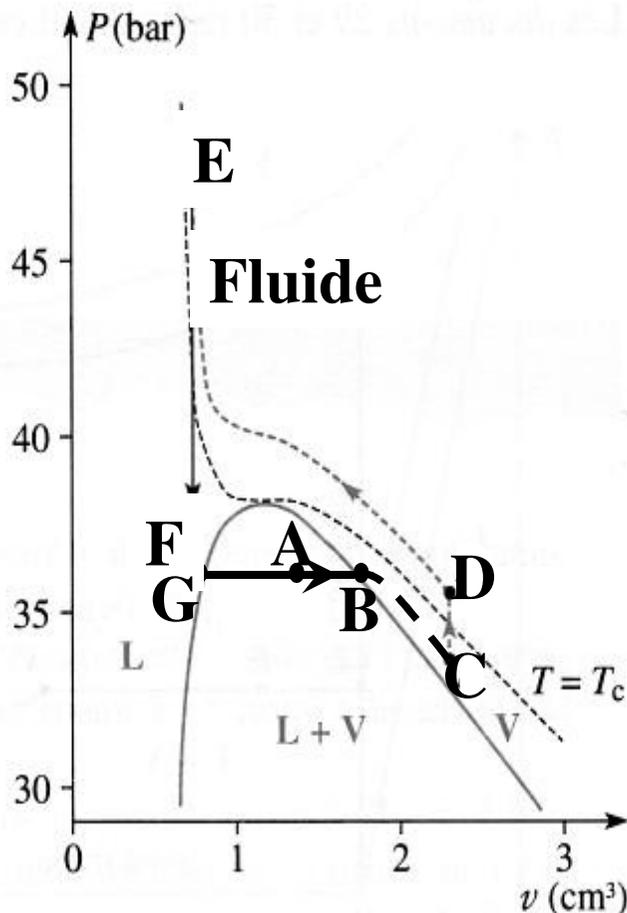
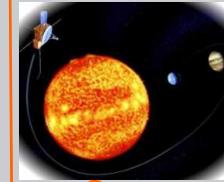
Contournement du point critique



La courbe de saturation et l'isotherme critique délimitent, dans le diagramme de Clapeyron, **quatre zones différentes** : l'état liquide, l'état gaz, l'état diphasé liquide-gaz et un état fluide où l'on ne peut plus affirmer que le SF_6 est sous l'état liquide ou gazeux.

L'expérience suivante (**contournement du point critique**) montre ce résultat :

- **Trajet (ABC)** : détente le long de l'isotherme $42^\circ C$, à partir d'un point (A) à l'intérieur de la courbe de saturation (état diphasé) vers un point (C) extérieur. Au point (B), le ménisque disparaît vers le bas de l'éprouvette, indiquant la disparition de la phase liquide.



Trajet (CD) : élévation de température à volume constant ($2,3 \text{ cm}^3$) au-delà du point critique (jusqu'à 48°C).

- Trajet (DE) : compression isotherme à 48°C jusqu'à une pression de 45 bars.

- Trajet (EF) : diminution de température à volume constant ($0,7 \text{ cm}^3$), en dessous du point critique (jusqu'à 42°C).

- Trajet (FGA) : retour au point initial le long de l'isotherme 42°C . Au point (G), le ménisque réapparaît vers le haut, indiquant la présence de la phase liquide dans le tube.

Pendant le parcours (BCDEFG), le fluide aura été successivement à l'état de gaz, à l'état hypercritique (état fluide) et à l'état liquide sans que l'on puisse à aucun moment observer une transition entre ces états.



Complément : développement du viriel

On se limite aux températures inférieures à celle du point critique afin de définir, sans ambiguïté, l'état gazeux du SF₆.

Plusieurs types de diagrammes sont utilisés pour mettre en évidence l'écart à un gaz parfait :

- Diagramme d'Amagat : on représente le produit PV en fonction de P.
- Diagramme où l'on représente le produit PV en fonction de 1/V.

L'équation d'état du gaz SF₆ peut alors s'écrire (développements du Viriel) :

*** Au premier ordre en P : $PV = nRT(1+BP)$

*** Au premier ordre en 1/V : $PV = nRT(1+B'/V)$

Dans la suite, on se placera à des pressions "pas trop élevées", pour pouvoir se limiter à un développement du viriel au 1^{er} ordre.

*** Tracer, pour les différentes températures obtenues plus haut, la courbe PV=f(P).

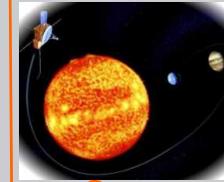
Déterminer l'ordonnée à l'origine (nRT) et la pente (nRTB).

En déduire l'évolution de B en fonction de T. (sous forme d'un tableau de valeurs)

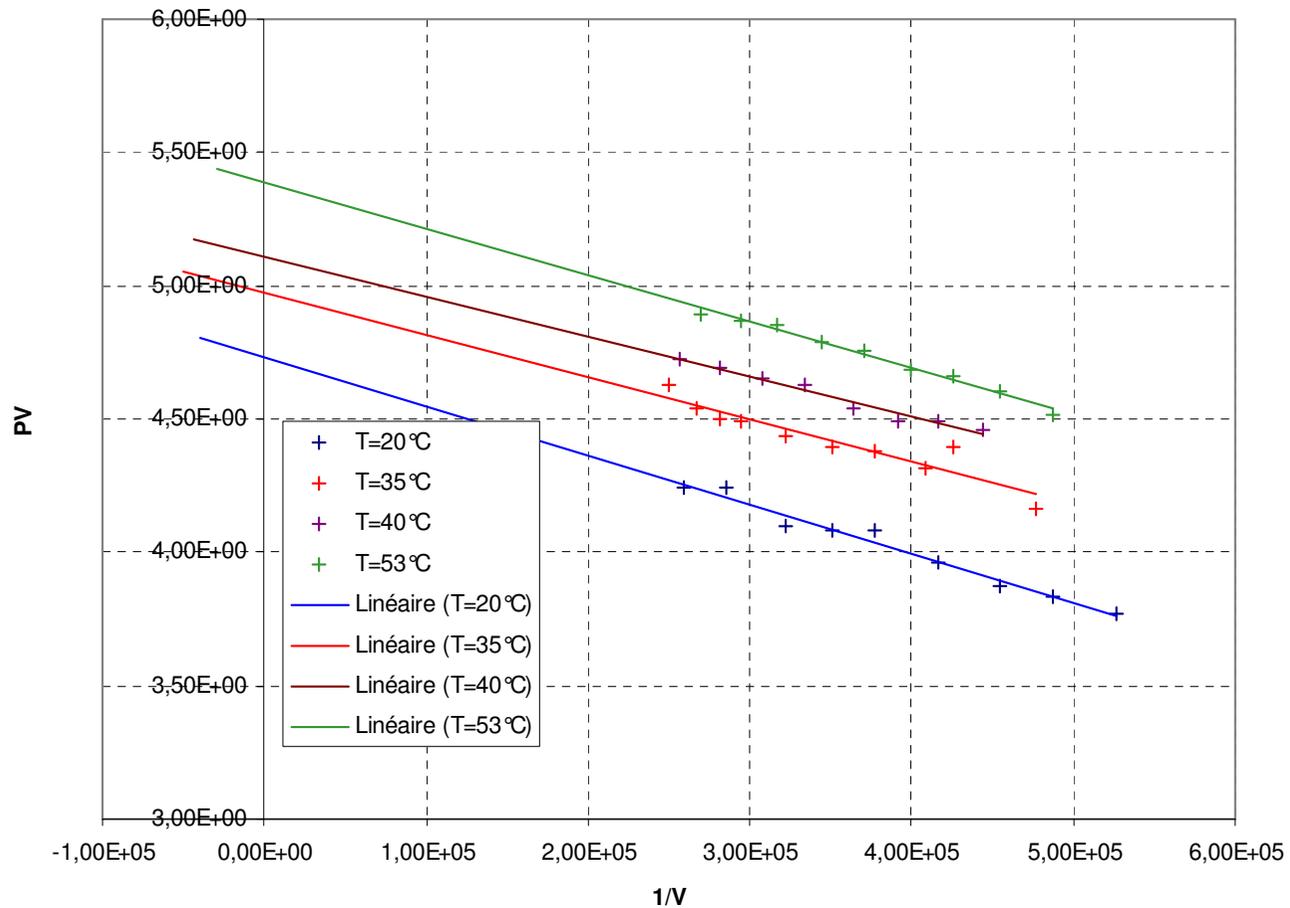
*** Tracer, pour les différentes températures obtenues plus haut, la courbe PV=g(1/V).

Déterminer l'ordonnée à l'origine (nRT) et la pente (nRTB').

En déduire l'évolution de B' en fonction de T. (sous forme d'un tableau de valeurs)

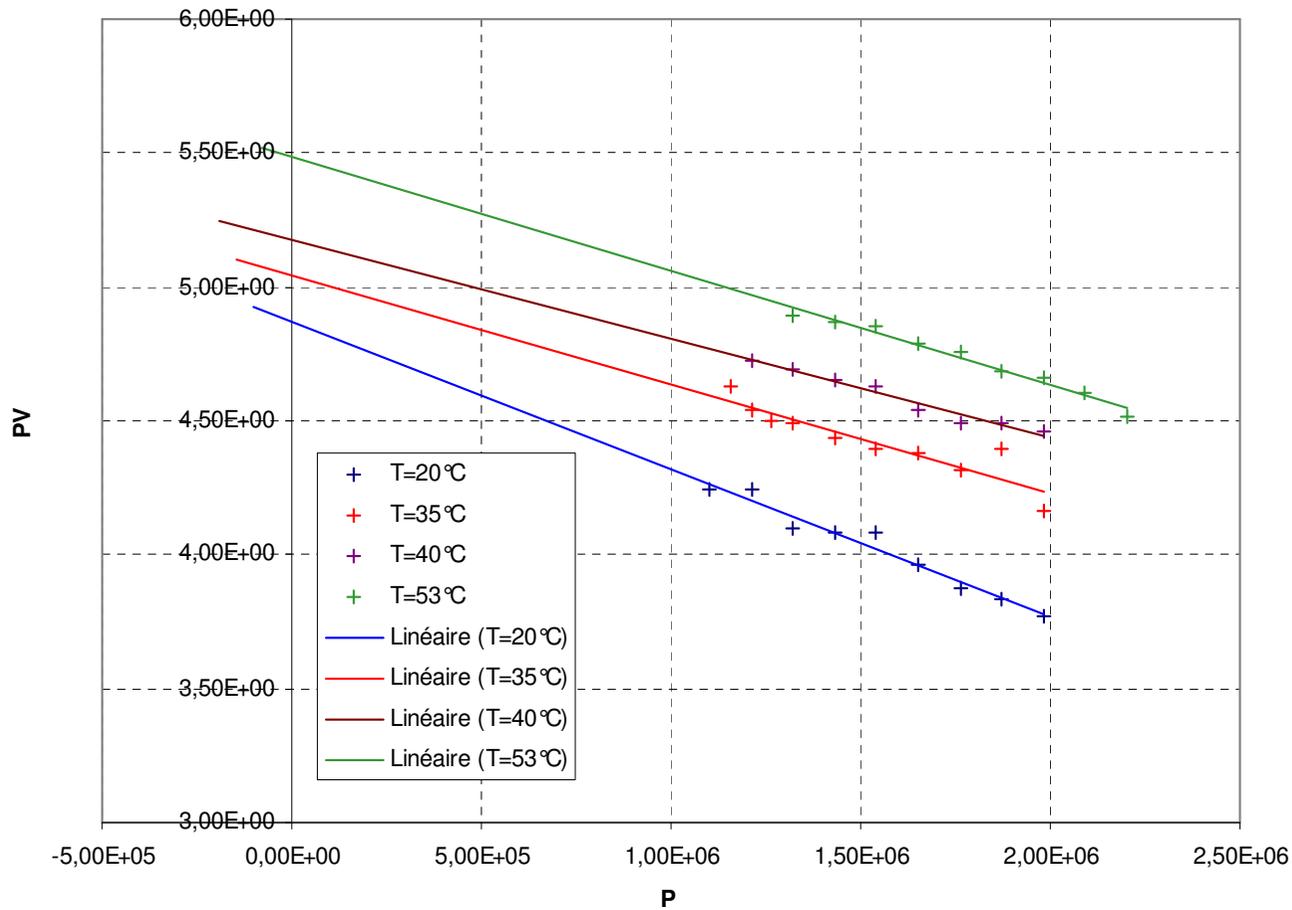


PV en fonction de 1/V



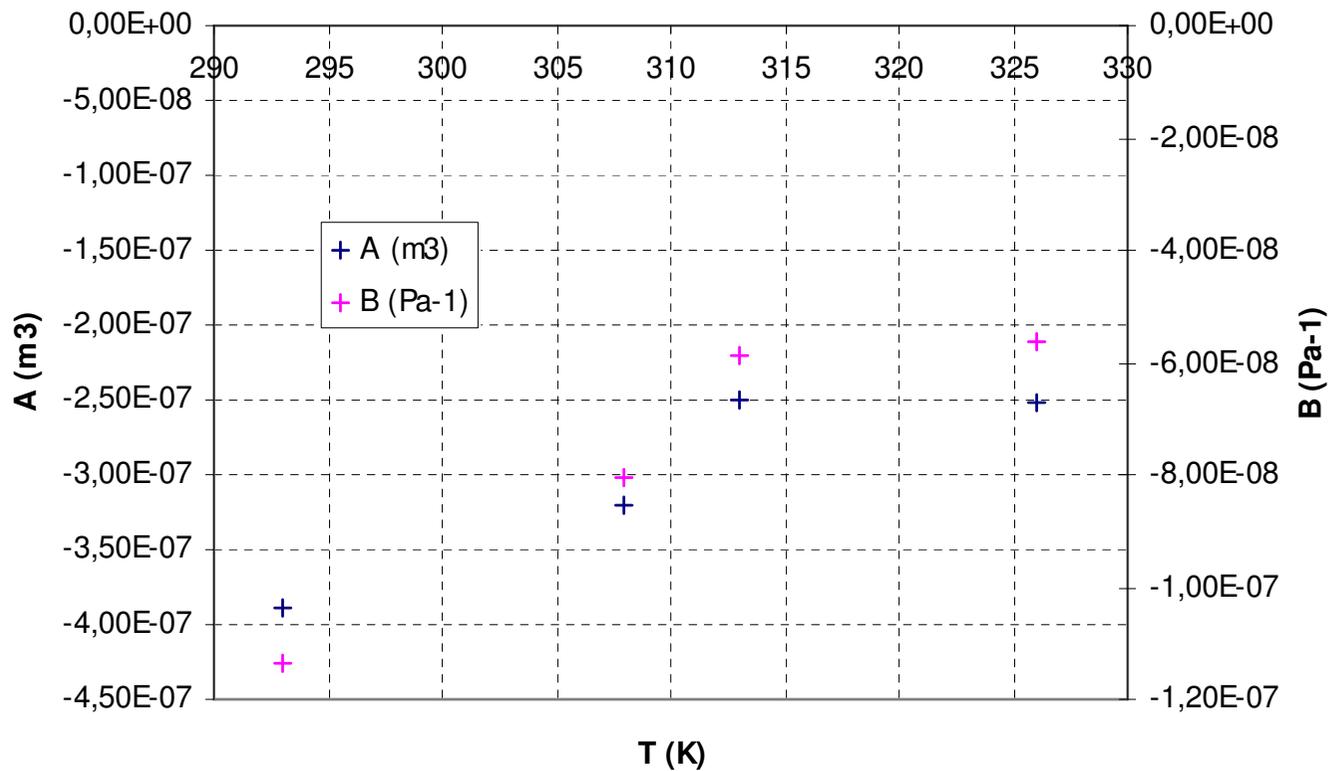


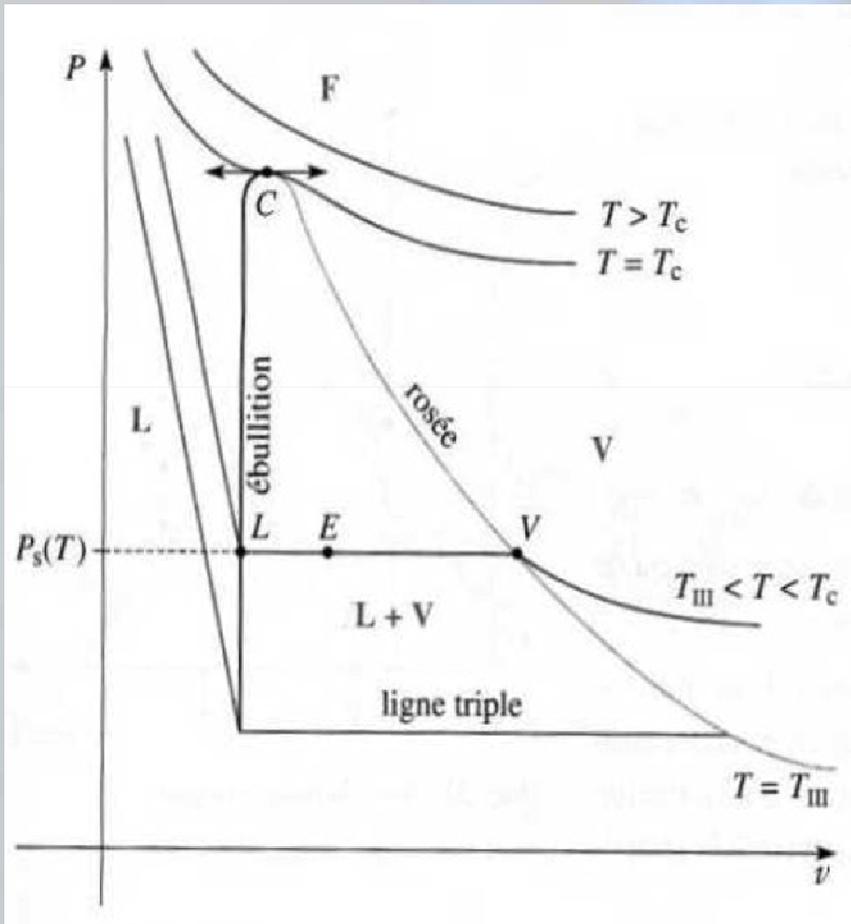
PV en fonction de P





Evolution des paramètres A et B en fonction de la température





On a évidemment : $x_l + x_v = 1$

« Théorème » des moments :

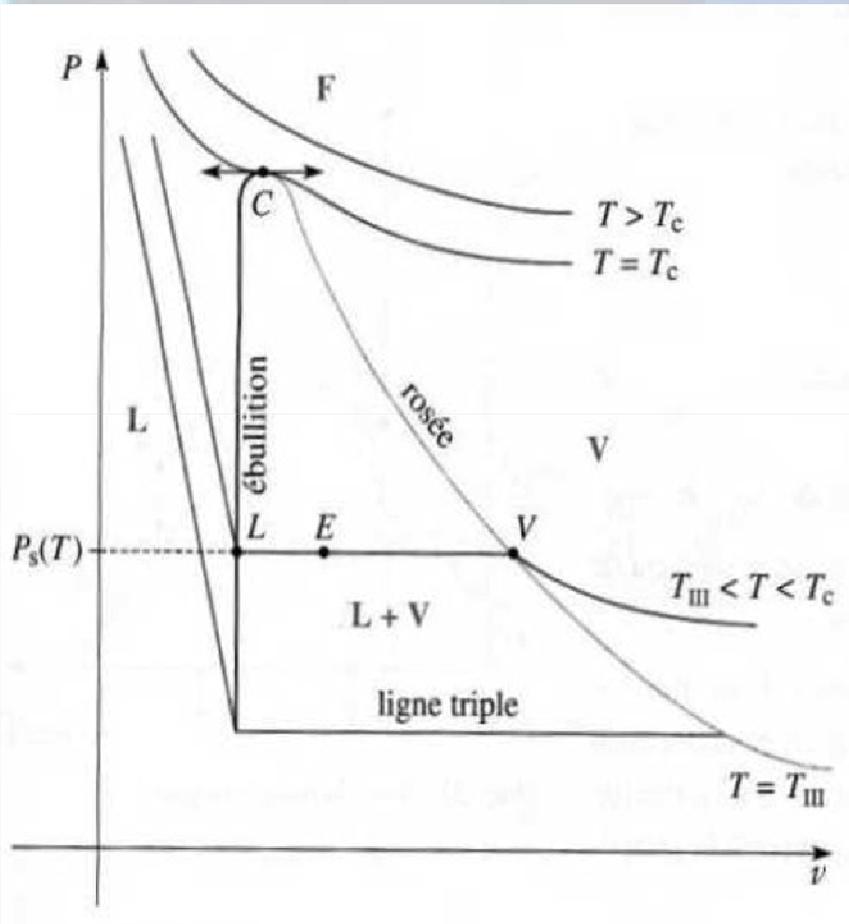
Soient $v_{l,m}$ et $v_{v,m}$ les volumes massiques du liquide et de la vapeur et v_m le volume massique total occupé par le système diphasé :

$$v_m = x_l v_{l,m} + x_v v_{v,m}$$

$$v_m = (1 - x_v) v_{l,m} + x_v v_{v,m}$$

On en déduit :

$$x_v = \frac{v_m - v_{l,m}}{v_{v,m} - v_{l,m}} = \frac{LE}{LV}$$



Fonctions d'états du système diphasé :

Avec des notations évidentes :

$$v_m = (1 - x_v)v_{l,m} + x_v v_{v,m}$$

$$h_m = (1 - x_v)h_{l,m} + x_v h_{v,m}$$

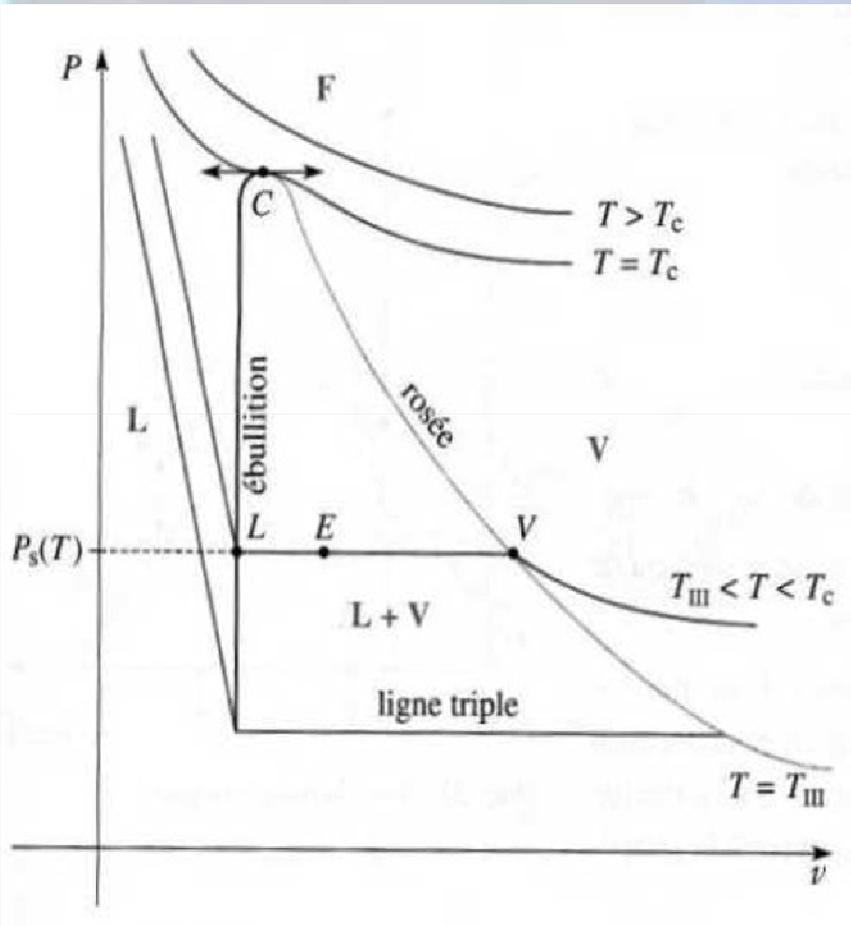
$$t = 3 \cdot 10^{23}$$

$$u_m = (1 - x_v)u_{l,m} + x_v u_{v,m}$$

$$s_m = (1 - x_v)s_{l,m} + x_v s_{v,m}$$

Pour un système de masse m :

$$V = mv_m \quad ; \quad U = mu_m \quad ; \quad H = mh_m \quad ; \quad S = ms_m$$

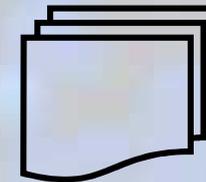


Quelques relations entre ces grandeurs :

$$h_m = u_m + Pv_m$$

$$s_{l,m} - s_{v,m} = \frac{h_{l,m} - h_{v,m}}{T}$$

$$t = 3 \cdot 10^{23}$$



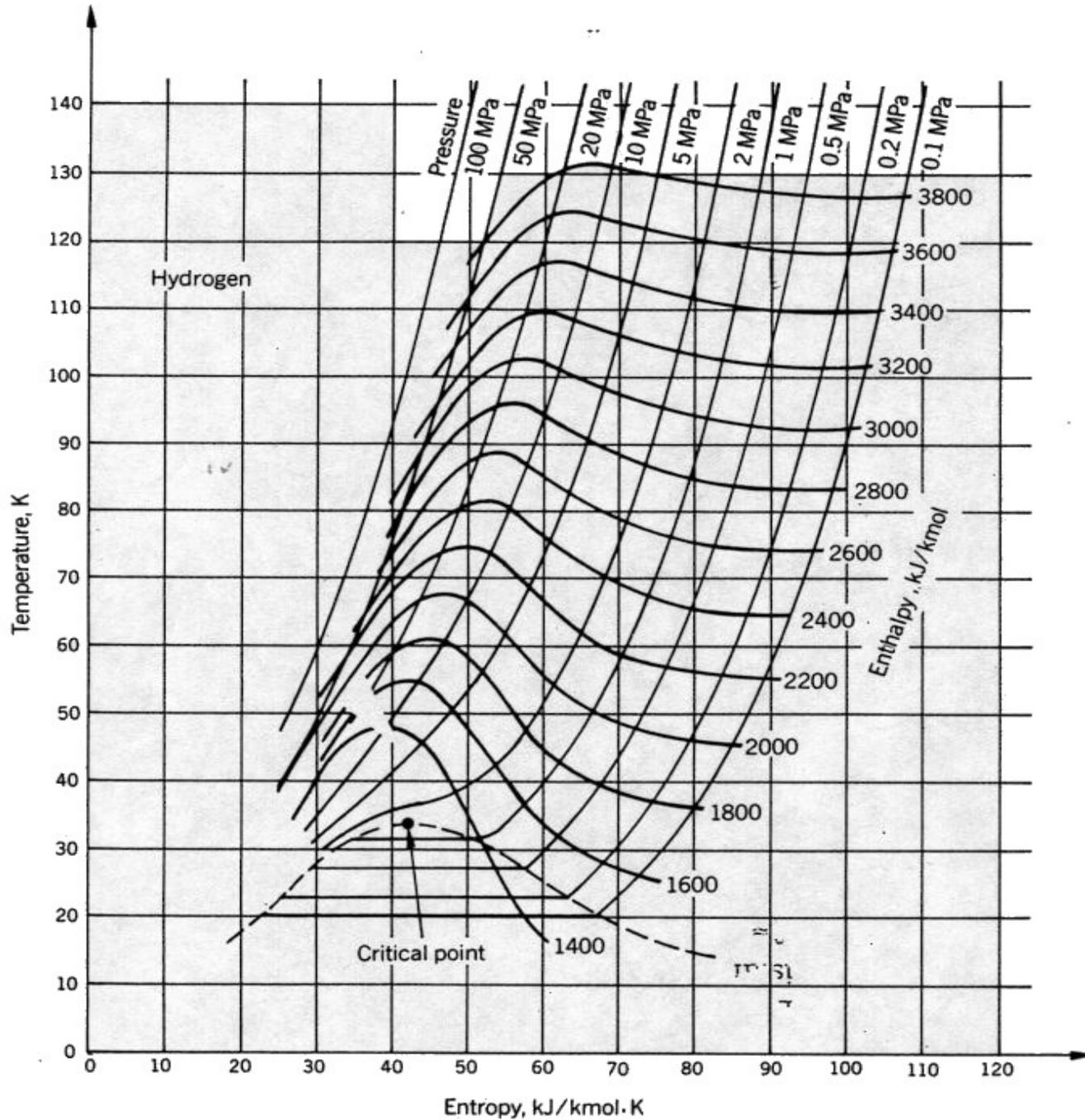


Figure 13-7 Temperature-entropy diagram for hydrogen.

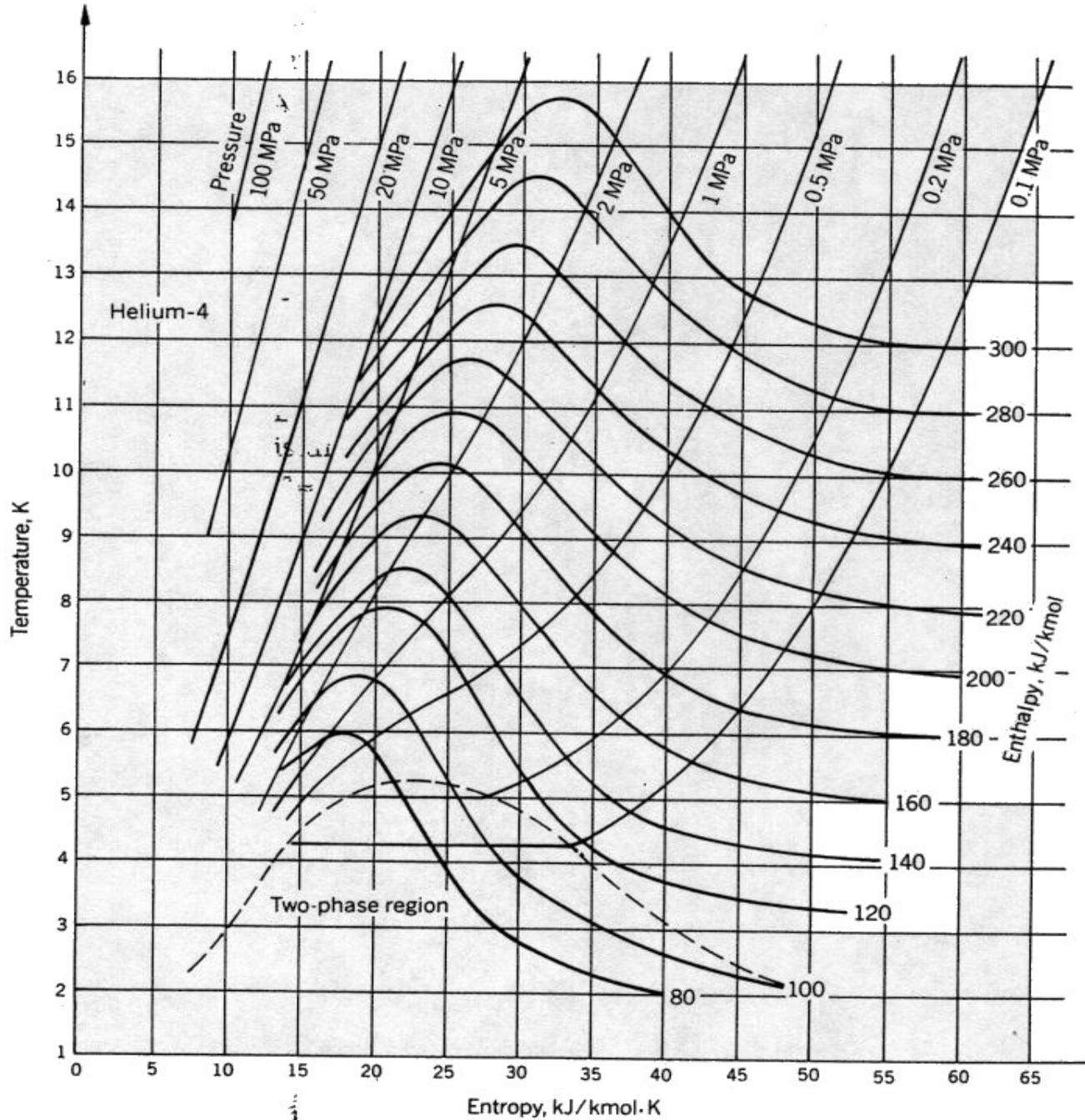


Figure 13-8 Temperature-entropy diagram for helium.

