

# T2

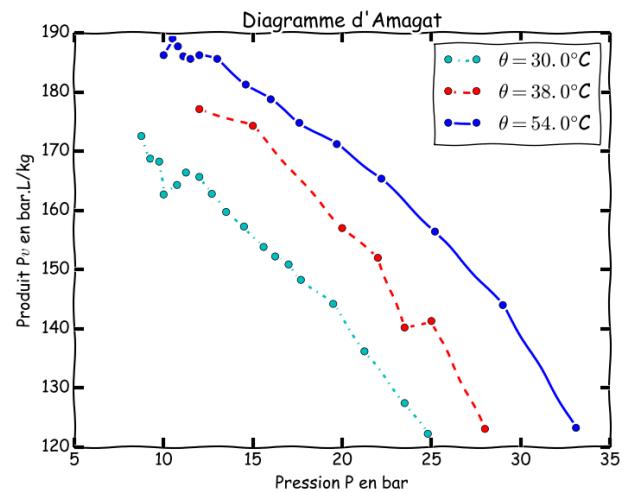
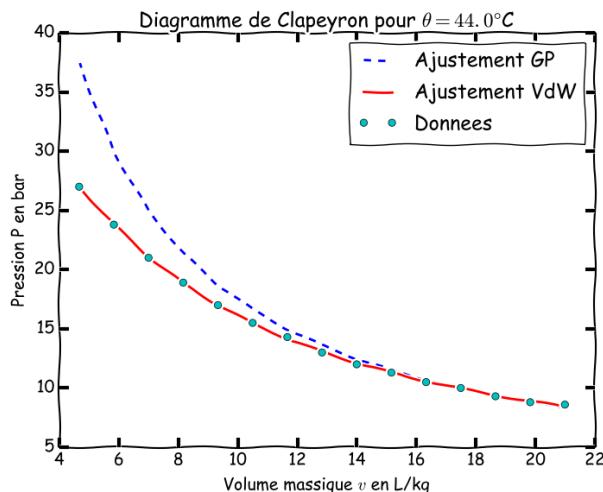
## Fluides réels, phases condensées et changements d'états

Partie I

### Fluides réels et phases condensées

#### 1 Équation d'état des gaz réels

Le comportement des gaz réels s'éloigne un peu de celui des gaz parfaits dès que la pression augmente. Par exemple pour l'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub> que l'on va plus particulièrement étudier dans la section suivante, l'ajustement en  $P = k/v$  ne donne pas le résultat escompté. Néanmoins, il est difficile de faire la différence à l'œil sur le diagramme de Clapeyron, c'est pourquoi on peut choisir de se placer en coordonnées d'Amagat, c'est-à-dire regarder le produit Pv en fonction de P. Dans un tel diagramme, si le gaz était parfait, on devrait suivre une droite horizontale le long d'une isotherme, ce qui n'est pas exactement le cas comme on peut le voir sur les mesures expérimentales.



Un modèle possible<sup>1</sup> pour modéliser un gaz réel est de prendre un gaz qui suive l'équation dite « de Van der Waals » qui relie pression, volume et température via l'équation

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

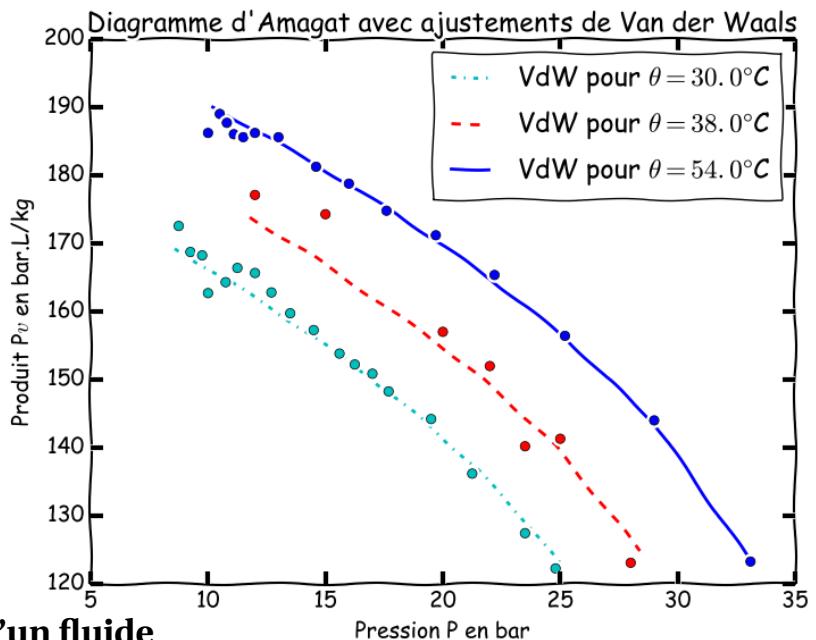
1. Vous n'avez pas à connaître cette équation par cœur, mais elle est classique et peut vous être introduite en exercice. En outre, l'interprétation des différents termes peut être retrouvée aussi, mais c'est plus simple si on l'a déjà vu une fois.

L'interprétation est assez directe :

**Le terme en  $nb$**  est appelé le « covolume ». Il traduit le fait que les particules du gaz ne sont plus supposées ponctuelles mais occupent un certain volume  $nb$  de l'espace qui est donc à soustraire du volume total  $V$  accessible puisque, justement, il est déjà occupé.

**Le terme en  $n^2a/V^2$**  est appelé « pression moléculaire » (il est homogène à une pression) et s'interprète du fait des interactions entre particules du gaz. En effet, tant qu'une particule est au beau milieu de son volume de gaz, les forces (dites de « Van der Waals ») entre particules se compensent en moyenne, de sorte que la particule voyage « normalement » comme s'il n'y avait pas d'interaction. En revanche, plus on s'approche des bords, plus ces forces seront orientées vers le centre de la boîte. Or ces forces sont attractives, donc si une particule se jette tête la première vers le mur, toutes ses copines essaient de la retenir (un peu) et vont donc avoir tendance à soulager le mur d'une certaine pression (puisque l'on s'écrase moins fort si on a été rete<sup>2</sup>).

On voit sur le diagramme de Clapeyron indiqué dans la section précédente que le gaz SF<sub>6</sub>, s'il ne suivait pas correctement la loi des gaz parfaits, est à présent parfaitement ajusté si on l'autorise à ne vérifier « que » Van der Waals qui est plus permisive puisqu'elle possède plus de paramètres d'ajustement. Néanmoins, les paramètres  $a$  et  $b$  sont des constantes d'un gaz et doivent donc permettre de retrouver les résultats pour toutes les isothermes mesurées (et c'est effectivement le cas!).



## 2 Dilatation et compressibilité d'un fluide

On introduit les coefficients de dilatation isobare  $\alpha$  et de compressibilité isotherme  $\chi_T$  avec les définition

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Le coefficient de dilatation isobare  $\alpha$  donne le pourcentage de d'augmentation du volume pour une augmentation d'un degré de température à pression constante. Il s'exprime en K<sup>-1</sup>. Inversement, le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  donne le pourcentage de *diminution* du volume (du fait du signe moins) pour une augmentation de pression d'un pascal. Il s'exprime en Pa<sup>-1</sup>.

Calculons ces quantités dans le cadre du modèle du gaz parfait. En effet, dans ce cadre on a  $V = nRT/P$ , de sorte que

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial(nRT/P)}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial(nRT/P)}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \times \left( -\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$$

On remarque que le signe négatif dans la définition de  $\chi_T$  est naturel puisqu'une augmentation de pression mène généralement<sup>2</sup> à une diminution de volume, d'où l'inclusion naturelle dans la définition pour pouvoir manipuler uniquement des grandeurs positives.

2. Dans le cas contraire, vous avez affaire à un système de type explosif.

## ?

### Le saviez-vous ?

Il n'est pas toujours aisé d'exprimer le volume en fonction des autres variables. Ce n'est par exemple pas facile dans le cadre du modèle de Van der Waals où on ne peut pas extraire le volume à moins de savoir comment résoudre une équation du troisième degré... Néanmoins, on peut facilement extraire la pression et calculer sa dérivée par rapport au volume. En effet,

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad \text{de sorte que} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2n^2a}{V^3}$$

Comme mathématiquement on peut prouver que  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]^{-1}$ , on a bien accès à l'expression de  $\chi_T$  comme fonction<sup>a</sup> du volume et de la température.

*a.* Un tantinet plus compliquée que pour le modèle du gaz parfait, il est vrai.

## 3 Modèle d'une phase condensée incompressible et indilatable

Une phase est dite condensée si elle est solide ou liquide. Les phases condensées sont en réalité peu dilatables (bien moins qu'un gaz) et bien peu compressibles. Par conséquent, un modèle simple pour une telle phase condensée est de la considérer purement et simplement indilatable ( $\alpha = 0$ ) et incompressible ( $\chi_T = 0$ ). Dans le cas général, l'énergie interne molaire  $U_m$  ne dépend que de deux paramètres thermodynamique : la température et le volume, soit  $U_m = U_m(T, V_m)$ . Or dans le modèle indilatable et incompressible, le volume ne dépend ni de la température, ni de la pression, donc ne varie pas, de sorte qu'en pratique l'énergie interne ne dépend que de la température

$$U_m = U_m(T)$$

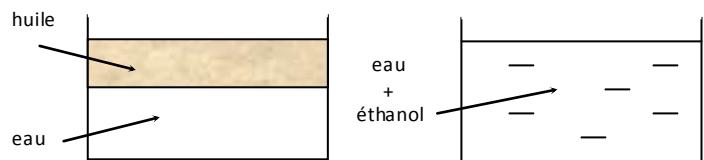
Partie II

## Présentation générale des changements d'état

### 1 Vocabulaire

#### a) Notion de phase

Une phase est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des variables d'espace.



**Exemple 1 :** l'eau et l'huile constituent deux phases car la masse volumique de chacun des deux fluides est constante mais à l'interface eau/huile, est discontinue (on dit que l'eau et l'huile sont deux fluides non miscibles).

**Exemple 2 :** le mélange eau + éthanol forme une seule phase

Une **phase homogène** est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives ont des valeurs indépendantes du point considéré.

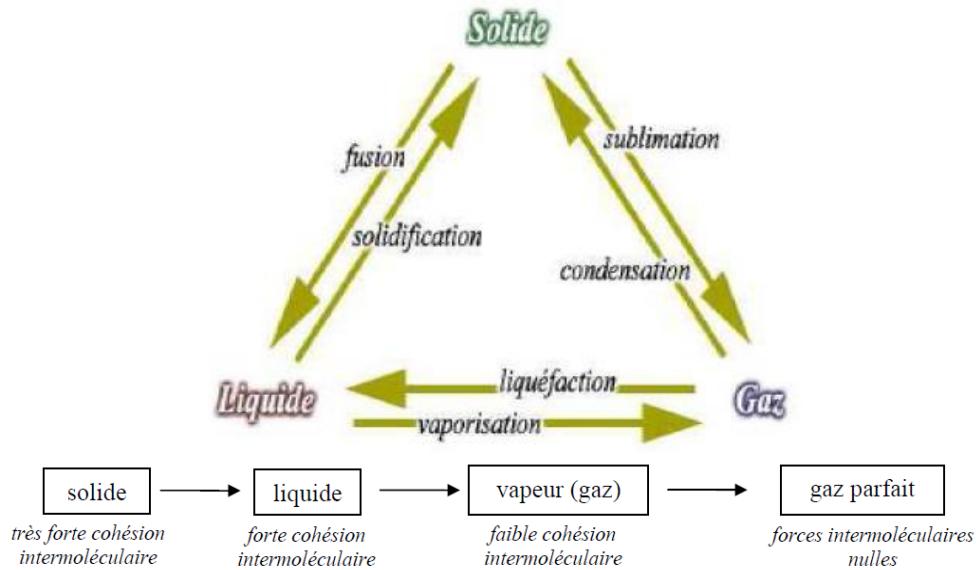
Le corps pur peut exister (sauf exceptions) sous trois phases : **solide, liquide ou gaz**. Lorsqu'elles co-existent, ces phases se distinguent par

- des masses volumiques  $\rho$  différentes : elles sont donc séparées par la pesanteur (la plus dense étant sous la moins dense).
- des indices optiques  $n$  différents : l'interface entre les deux phases est donc perceptible.

### b) Changement d'état

**Définition** On parle de changement d'état ou transition de phase lors d'une transformation conduisant tout ou partie du système à évoluer d'une phase à l'autre.

#### Différentes appellations



**Remarques** Le terme « vapeur » désigne l'état gazeux d'un corps qui est solide ou liquide dans les conditions usuelles de température et de pression ( $\theta = 20^\circ\text{C}$  et  $P = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ ) : on parle de vapeur d'eau plutôt que d'eau gazeuse<sup>3</sup>.

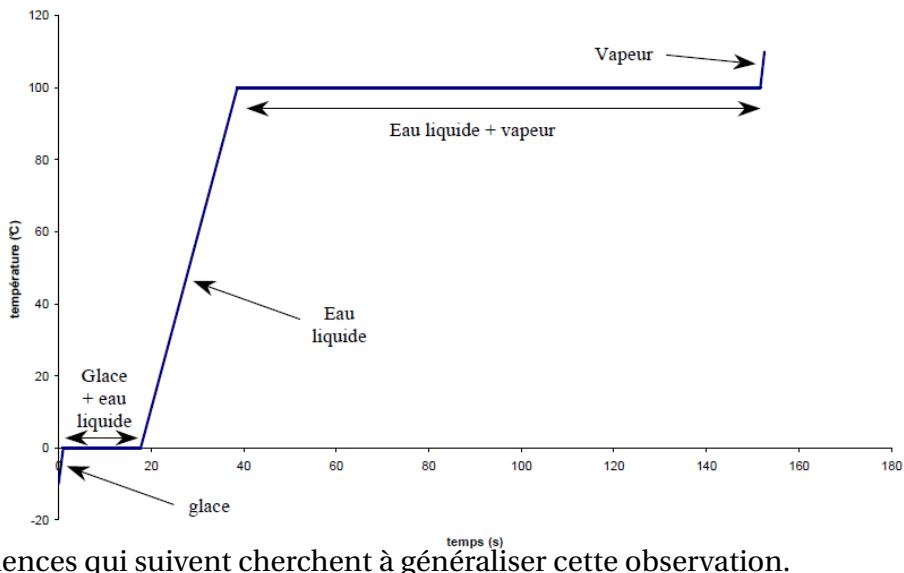
Pour ces mêmes vapeurs, le changement d'état gaz/liquide est couramment appelé « condensation ». On parle donc de la *condensation* de la vapeur d'eau mais de la *liquéfaction* du dioxygène.

## 2 Étude descriptive de deux changements d'état

### a) Préambule

Imaginons que l'on chauffe avec une puissance de 2000 W une masse de 100 g d'eau pris initialement sous forme de glace à  $-10^\circ\text{C}$  sous la pression atmosphérique et observons l'évolution de la température de l'état de l'eau au cours du temps. On s'aperçoit que la température reste constante lors du changement d'état ( $0^\circ\text{C}$  lors de la fonte de la glace et  $100^\circ\text{C}$  lors de l'ébullition).

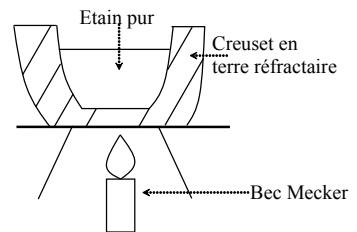
Cela est vrai parce que la pression est également constante. Les deux expériences qui suivent cherchent à généraliser cette observation.



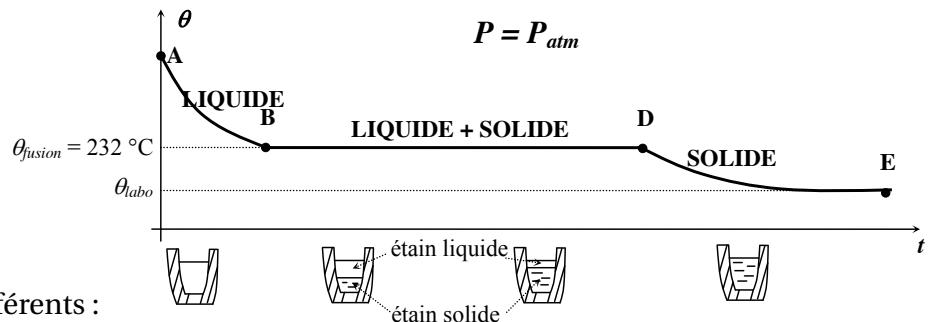
3. N'oubliez pas la Carola<sup>®</sup>

### b) Solidification de l'étain

**Dispositif expérimental** Dans un creuset en terre réfractaire, on place un bloc d'étain solide. On chauffe fortement ce creuset à l'aide d'un bec Mecker (un gros bec Bunsen) de façon à fondre entièrement l'étain. On éteint le bec Mecker et on enregistre la température de l'étain (à l'aide d'un thermocouple non représenté sur la figure ci-contre) en fonction du temps.



**Courbe de refroidissement** Expérimentalement, on obtient une courbe dite « courbe de refroidissement » (isobare) dont l'allure est donnée ci-contre (on a aussi représenté, à différents instants, le contenu du creuset). On reconnaît plusieurs régimes différents :



**A → B :** Un transfert thermique entre l'étain liquide et l'air du laboratoire a lieu ; l'étain liquide se refroidit.

**En B :** Le premier cristal solide apparaît.

**B → D :** Les deux phases solide/liquide sont en présence.

Sous  $P = P_{\text{atm}}$ , on observe que tant que les deux phases coexistent  $\theta = C^{\text{te}}$ .

On nomme « palier de solidification » le segment BD.

#### ⚠️ Attention !

Quoiqu'il n'y ait pas de variations de température au cours du changement d'état, il existe un transfert thermique entre l'étain et l'air de la pièce : lorsque l'étain passe d'un état désorganisé (liquide) à un état organisé (solide), il libère de l'énergie sous forme de transfert thermique en formant des liaisons (au contraire pour passer de l'état solide à l'état liquide, il faut fournir de l'énergie à l'étain solide pour briser les liaisons du solide cristallin).

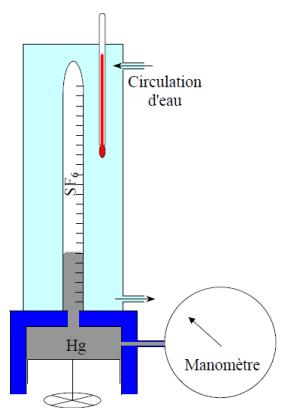
**En D :** La dernière goutte de liquide disparaît.

**D → E :** Le solide se refroidit jusqu'à atteindre la température du laboratoire.

### c) Liquéfaction de SF<sub>6</sub>

**Machine de Cailletet** Afin d'étudier l'équilibre liquide-vapeur du corps pur SF<sub>6</sub> (hexafluorure de soufre non toxique), nous avons utilisé en T.P. un dispositif présent dans de nombreux lycées : la machine de Cailletet. La plus grande partie du dispositif est représentée ci-contre. Rappelons-en le principe de fonctionnement :

**Le tube de compression** contient le gaz. Il ne peut s'en échapper car une colonne de mercure située dans ce même tube mais en dessous du gaz SF<sub>6</sub> l'en empêche. Lorsqu'on tourne le volant, on peut faire monter ou descendre la colonne de mercure – par l'intermédiaire d'un piston – dans le tube de compression, c'est-à-dire comprimer ou détendre le gaz. Un manomètre permet d'avoir accès à la pression à l'intérieur du tube de compression. Enfin, le tube est gradué afin que l'on puisse mesurer le volume du système<sup>4</sup> étudié.



4. On écrit « système » plutôt que « gaz » car lors du changement d'état, le tube contiendra SF<sub>6</sub> à la fois sous forme de gaz et de liquide. On aurait aussi pu utiliser le terme « corps pur ».

**L'enceinte thermostatique** est remplie d'eau. Grâce à une pompe (non représentée), l'eau circule et se trouve au contact d'une résistance commandée par un thermostat (non représenté) de sorte qu'on peut fixer la température de l'eau. Lorsque les échanges thermiques entre le système et l'eau sont achevés (cela peut être long car la paroi du tube de compression est épaisse), l'eau et le système sont à la même température.

**Isothermes d'Andrews** Utilisons la machine de Cailletet thermostatée à  $\theta = 40^\circ\text{C}$  par exemple et traçons la courbe  $P = P(v)$ . Cette courbe se nomme isotherme d'Andrews. On a représenté, ci-contre, pour différents volumes, le contenu du tube de compression.

**A → B :** SF<sub>6</sub> est à l'état gazeux, on parle de vapeur sèche. On le comprime de manière isotherme.

**En B :** La première goutte de liquide apparaît c'est pourquoi B constitue un point de rosée.

**B → D :** Les deux phases liquide et gaz coexistent : on parle alors de vapeur saturante pour la phase gazeuse et de liquide saturé pour la phase liquide.

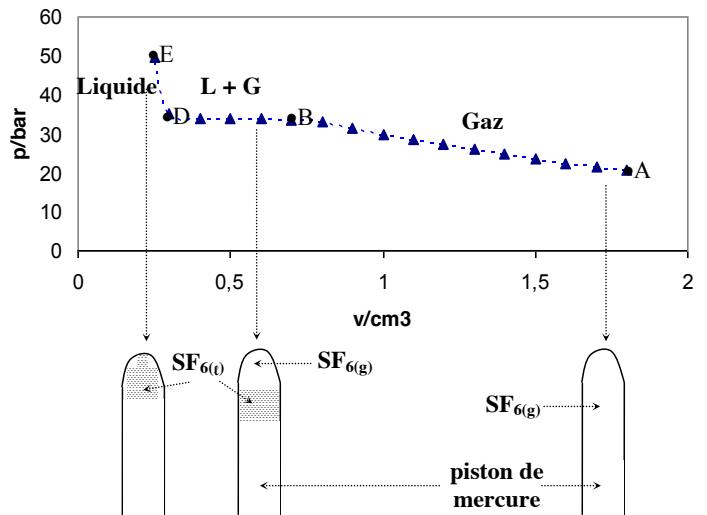
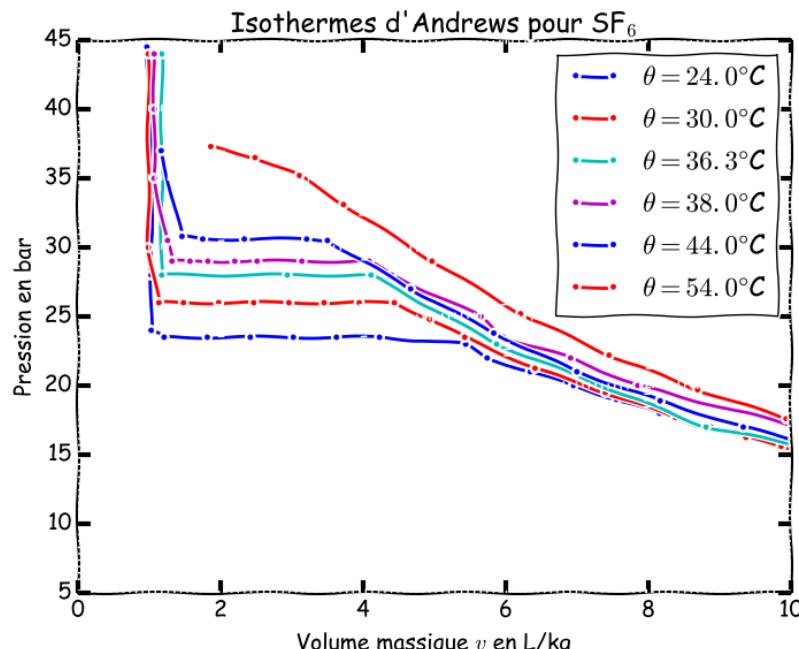
Le long d'une isotherme, on observe que tant que les deux phases coexistent  $P = C^{\text{te}}$

On nomme palier de liquéfaction le segment BD et pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}(T)$  la pression correspondant à la température T pour l'équilibre liquide-vapeur dans le diagramme (P, T).

**en D :** La dernière bulle de vapeur disparaît (ou, au contraire, si l'on effectue la transformation en sens inverse, la première bulle de vapeur apparaît d'où le nom de point d'ébullition donné à D).

**au-delà de D :** SF<sub>6</sub> est entièrement liquide. Les liquides étant peu compressibles, la pente de l'isotherme devient très élevée.

**Courbes d'ébullition et de rosée** Si on réitère l'expérience pour différentes températures, on obtient un réseau d'isothermes (le document présente un réseau d'isothermes obtenu avec la machine de Cailletet).

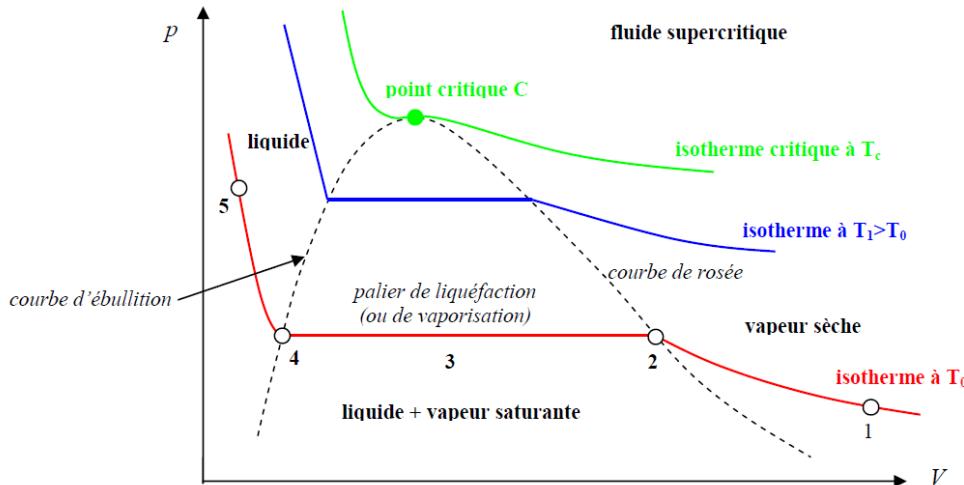


On peut alors définir plusieurs zones particulières du graphique

**Courbe de rosée :** lieu des points correspondant à l'apparition de la première goutte de liquide.

**Courbe d'ébullition :** lieu des points correspondant à la disparition de la dernière bulle de gaz.

**Courbe de saturation :** union des courbes de rosée et d'ébullition.



**Point critique** Sur le document ci-dessus, on observe que pour une température  $T < T_c$  (et une pression  $P < P_c$ ), il existe un palier de liquéfaction : lorsqu'on comprime de façon isotherme le gaz, il apparaît (au point V) un ménisque qui distingue les phases liquide et gaz ; ce ménisque disparaît au point L lorsque tout le système est à l'état liquide. Ce palier devient de plus en plus réduit à mesure que la température augmente. Pour  $T = T_c$  (température du point critique), le palier de liquéfaction est réduit à un point : le point critique C, c'est-à-dire qu'on passe continûment de l'état gazeux à l'état liquide sans apparition d'un ménisque. Au delà de cette température, il n'existe plus de paliers où coexistent liquide et gaz ; on ne peut plus les différencier et on parle d'état **fluide hypercritique**. Quelques valeurs :

**Pour SF<sub>6</sub> :**  $T_c = 45,5^\circ\text{C} = 318,6 \text{ K}$  et  $P_c = 37,5 \text{ bar}$ ;

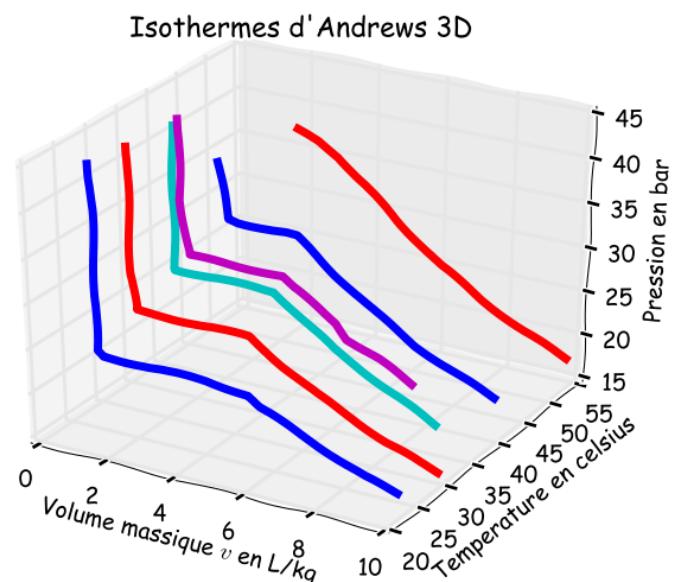
**Pour l'eau :**  $T_c = 374,0^\circ\text{C} = 647,1 \text{ K}$  et  $P_c = 218,3 \text{ bar}$ ;

**Pour le dioxygène :**  $T_c = -118,6^\circ\text{C} = 154,6 \text{ K}$  et  $P_c = 50,5 \text{ bars}$

La courbe de rosée et la courbe d'ébullition se rejoignent au point critique C pour lequel l'isotherme critique  $T = T_c$  présente un point d'inflexion avec une tangente horizontale. Ainsi au point critique :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

Il en résulte notamment que le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  est infini au point critique. On montre en physique statistique que cette divergence provoque des fluctuations spatiales et temporelles très importantes de la densité et de l'indice optique. Concrètement ces fluctuations sont à l'origine du phénomène spectaculaire d'**opalescence critique** : l'intensité d'un faisceau lumineux traversant un corps pur au point critique contenu dans un tube cylindrique en verre s'atténue considérablement car les fluctuations d'indice optique ont pour effet de diffuser la lumière dans toutes les directions.



### 3 Interprétation : diagramme (P,T)

#### a) Relation $P = f(T)$

**Vocabulaire** On dit d'un corps pur qu'il est monophasé s'il comporte une seule phase, diphasé s'il en comporte deux.

**Propriété du corps pur diphasé** Pour la solidification de l'étain, on a constaté qu'au moment de la solidification (qui se produit de manière isobare car  $P = P_{\text{atm}}$ ), la température reste constante lorsque le système est diphasé. De même lorsqu'on a tracé une isotherme d'Andrews de  $\text{SF}_6$ , on a constaté que lorsque le système est diphasé,  $P = C^{\text{te}}$ . De manière générale, on admettra le résultat suivant dont la démonstration sort du programme de la classe

Pour un corps pur en équilibre thermodynamique sous deux phases, la pression et la température sont liées par une relation caractéristique du corps pur que nous noterons  $P = f(T)$ .

#### b) Titre massique

Lorsque le corps pur diphasé est à l'équilibre thermodynamique, connaissant  $T$ , on peut en déduire  $P$  (puisque  $P = f(T)$ ) ou bien connaissant  $P$ , on peut en déduire  $T = f^{-1}(P)$ . Cependant, si on a une information supplémentaire sur le système thermodynamique, on en a perdu une autre à savoir la répartition de masse du corps pur entre les phases 1 et 2 qui coexistent. On est alors amené à introduire un paramètre supplémentaire de description du système : le titre massique.

**Définition** Soit  $m_i$  la masse de la phase  $i$ , on a  $m_1 + m_2 = m$  où  $m$  est la masse totale du système (elle est invariante au cours de la transformation). On définit le titre massique  $x_i$  de la phase  $i$  par :

$$x_i = \frac{m_i}{m}$$

**Remarques**  $x_i$  désigne à la fois le titre massique et le titre molaire car

$$x_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i M}{n M} = \frac{n_i}{n}$$

Pour le corps pur le titre massique et le titre molaire sont confondus.

De plus, comme  $m_1 + m_2 = m$ , on a immédiatement en divisant par  $m$

$$x_1 + x_2 = 1$$

Moralité de l'histoire : lorsque le corps pur est diphasé, on a une relation supplémentaire (connaissant  $T$ , on peut en déduire  $P$  et réciproquement) et cependant une variable supplémentaire ( $x_1$  ou  $x_2$ ).

**Conséquences** Lorsqu'une grandeur  $H$  (variable ou fonction thermodynamique) est extensive, elle est, par définition même de l'extensivité, proportionnelle à la quantité de matière du système ou à sa masse. On peut donc définir une grandeur massique<sup>5</sup> par  $h = H/m$  où  $m$  désigne la masse du système.

Considérons un corps pur dont les variables d'état sont  $P$ ,  $V$  et  $T$ . Ces trois variables sont réputées être régies par une équation d'état :  $g(P, V, T) = 0$ ; le théorème des fonctions implicites nous assure donc que la connaissance de deux de ces variables suffit à déterminer la troisième. Par ailleurs, lors de l'équilibre diphasé du corps pur, il existe une relation  $P = f(T)$ . Ainsi, si l'on nomme  $H_i$  une grandeur thermodynamique extensive relative au corps pur (diphasé en équilibre thermodynamique) dans la phase  $i$  alors  $H_i$  n'est fonction que de  $T$  :  $H_i = H_i(T)$  soit  $H_i = m_i h_i(T)$  où  $m_i$  désigne la masse du corps pur dans la phase  $i$ .

5. Notée par convention par une minuscule, c'est pourquoi on n'a pas pris le générique « X » utilisé jusqu'à présent pour ne pas confondre avec le titre massique

Si le corps pur est à l'équilibre thermodynamique sous deux phases 1 et 2 alors la grandeur extensive H s'écrit

$$H = H_1 + H_2 = m_1 h_1(T) + m_2 h_2(T) = m_1 h_1(T) + (m - m_1) h_2(T)$$

En divisant par la masse  $m$  du corps pur, il vient

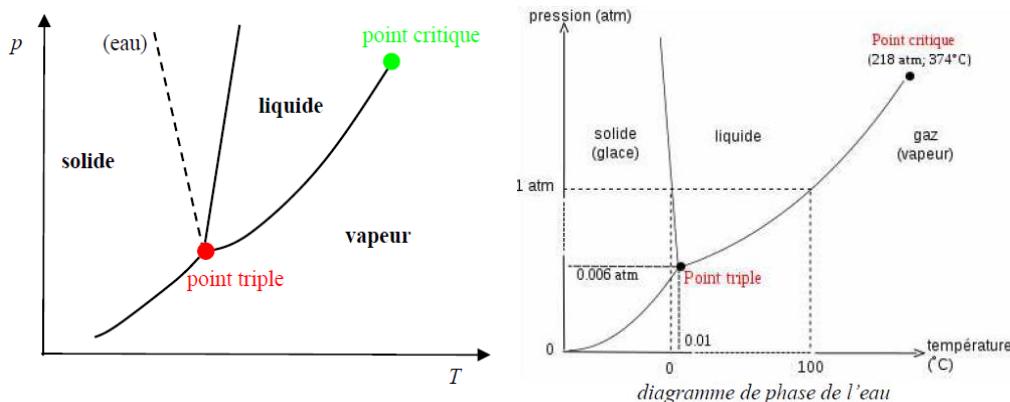
$$h = x_1 h_1(T) + x_2 h_2(T) = x_1 h_1(T) + (1 - x_1) h_2(T)$$

Partie III —

## Diagramme d'état (P, T) du corps pur

### 1 Exemple de diagrammes

Au point de coordonnées (P, T), on indique dans quel état (solide, liquide ou gaz) se trouve le corps pur. Le diagramme a cette allure (à gauche : cas de la plupart des corps pur; à droite : cas particulier de l'eau, Ge, Ga, Bi).



#### Attention!

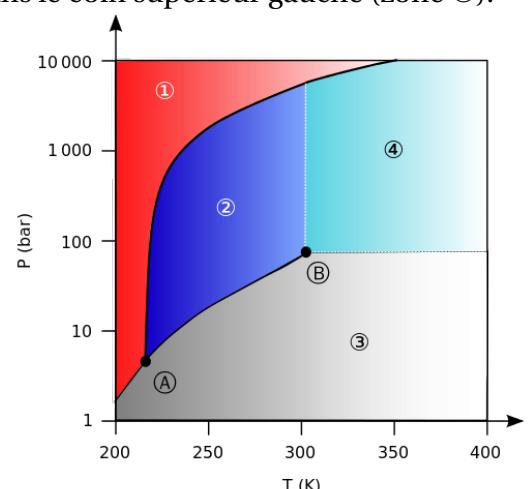
Les diagrammes dessinés à des fins d'explications par les professeurs sont trompeurs : la ligne de séparation liquide/solide est en fait quasi-verticale dans tous les cas (regardez l'échelle pour le diagramme de l'eau, ce n'est pas cohérent au niveau de la température). Dans le doute, tracez vous-même une ligne verticale plutôt qu'inclinée dans un sens ou dans l'autre.

### 2 Où se trouvent les différentes phases ?

Si l'on baisse suffisamment la température et que l'on appuie suffisamment sur un corps (fortes pressions), on sait qu'on finira bien par atteindre l'état solide. Il se situe donc dans le coin supérieur gauche (zone ①).

Inversement, si on chauffe suffisamment et qu'on se place à pression suffisamment basse (exposition au vide par exemple), tout corps finit par se vaporiser. Le gaz est donc à placer dans le coin inférieur droit (zone ③).

Il ne reste plus qu'une zone pour l'état liquide (zone ②). À noter que le point critique doit être en contact à la fois avec la zone « gaz » et la zone « liquide ». Au-delà à la fois de la température critique et de la pression critique se trouve la zone de fluide supercritique (zone ④) où le fluide n'est ni vraiment un liquide, ni vraiment un gaz, ce qui permet de passer de l'un à l'autre sans apparition d'interface entre les deux.



### 3 Point triple

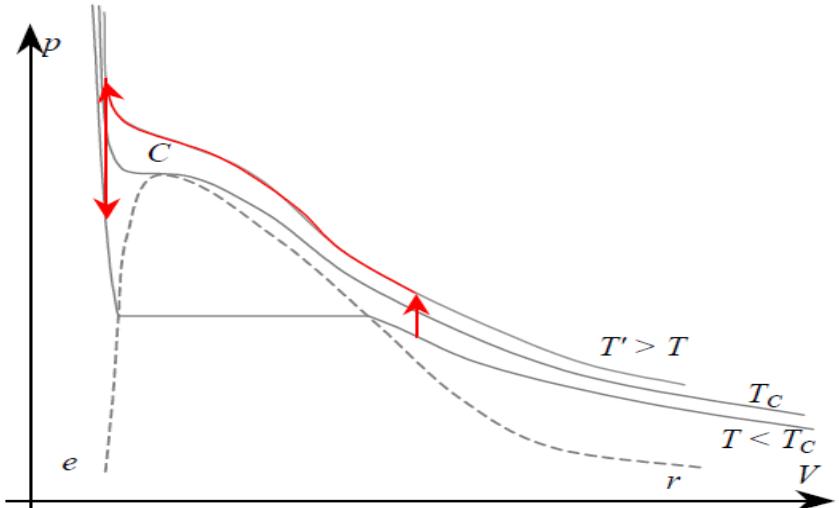
Le point d'intersection des trois courbes d'équilibre du corps pur sous deux phases se nomme point triple. En ce point, les trois phases (solide, liquide et gaz) coexistent. Ce point est unique pour chaque corps pur ce qui en fait un étalon de température. Pour l'eau :  $P_{Tr} = 6,1$  mbar et  $T_{Tr} = 273,16$  K : la pression très faible du point triple de l'eau explique qu'on ne l'observe pas couramment. Pour le diazote :  $P_{Tr} = 125$  mbar et  $T_{Tr} = 63,2$  K.

### 4 Point critique

Contrairement à la courbe solide/liquide qui n'est pas limitée dans les hautes pressions, la courbe liquide/vapeur s'arrête au point critique C ( $T_C, P_C$ ). Des ordres de grandeurs de  $T_C$  et  $P_C$  ont été donnés précédemment. Pour  $P > P_C$  et  $T > T_C$ , le système est dans un état fluide sans qu'il soit possible de préciser s'il s'agit de liquide ou de vapeur. On parle de fluide supercritique.

L'air que nous respirons est un mélange de deux fluides ( $N_2$  et  $O_2$ ) à une température plus élevée que leur température critique (respectivement  $-147,1^\circ\text{C}$  et  $-118,7^\circ\text{C}$ ) mais à une pression inférieure à celle du point critique (respectivement 33,5 et 50,4 bar).

L'expérience du contournement du point critique peut être réalisée en T.P. par exemple avec la machine de Cailletet décrite précédemment et met clairement en évidence le fait que l'on peut passer continûment de l'état liquide à l'état gazeux (c'est-à-dire sans apparition d'un ménisque). En partant d'un point où le système est très clairement gazeux, on augmente la température, puis on suit une isotherme supercritique et finalement on diminue la température pour atterrir du côté liquide sans jamais qu'une interface ne soit apparue dans le système. Si on augmente à nouveau le volume mais en restant à température constante cette fois pour regagner le point de départ, on verra le changement d'état avec apparition de l'interface lors de la vaporisation du liquide.



### 5 Notion de variance

En thermodynamique et en chimie, la variance est le nombre de paramètres intensifs et indépendants qui caractérisent un état d'équilibre. Dit d'une autre manière, c'est le nombre maximum de paramètres (pour nous, ce sera toujours la pression et la température) que peut fixer librement l'expérimentateur sans rompre l'équilibre.

Considérons les zones du diagramme (P, T) dans lesquelles seule une phase est présente. Dans ces zones, on peut librement fixer P et T sans que l'état du système ne change : la variance vaut 2 (les deux paramètres P et T sont libres).

Sur les lignes de changement d'état, si on change la température mais que l'on veut conserver l'équilibre diphasé, il faut forcément modifier aussi la pression puisque sur cet équilibre, on a  $P = f(T)$ . La variance est donc seulement de 1 (la variation de T impose celle de P et réciproquement). À noter qu'il y a tout de même toujours deux paramètres intensifs pour définir l'équilibre à savoir la température T (qui fixe la pression  $P = f(T)$ ) ainsi que le titre massique  $x$  de l'une des phases (l'autre étant donné par  $1-x$ ). On peut tout de même dire qu'il n'est pas facile pour l'expérimentateur de fixer « librement » le titre massique  $x$  en question.

Finalement, le point triple est le seul couple ( $P, T$ ) pour lequel on peut avoir équilibre simultané des trois phases d'un corps pur. Il n'y a aucun paramètre libre que puisse fixer l'expérimentateur puisque l'équilibre se brise dès que l'on touche à  $P$  ou  $T$  : la variance est nulle. Néanmoins, il y a toujours deux paramètres intensifs pour définir l'état du système, par exemple le titre massique en solide  $x_{(s)}$  et celui en liquide  $x_{(l)}$ . Le dernier, le titre en vapeur, est donné par  $x_{(g)} = 1 - x_{(s)} - x_{(l)}$ .

## 6 Lien avec ce qui précède

Considérons à nouveau les expériences à partir desquelles nous avons introduit la notion de changement d'état. Mettons en regard l'état du système au cours de sa transformation dans un diagramme ( $P, T$ ) et dans la courbe de refroidissement pour l'étain ou dans un diagramme ( $P, V$ ) pour l'isotherme d'Andrews de SF<sub>6</sub>.

### SCHEMAS

Partie IV —

## Cas de l'équilibre liquide/vapeur

### 1 Vapeur sèche, vapeur saturante

Lorsque le système est à l'état gazeux sans être diphasé, on parle de **vapeur sèche**. Sur l'isotherme d'Andrews de la page 6, le système est à l'état de vapeur sèche entre les points A et B. Au contraire lorsque le système est diphasé : gaz en équilibre avec le liquide, le gaz se nomme **vapeur saturante**. Sur la même isotherme d'Andrews de la page 6, le système contient de la vapeur saturante entre les points B et D. On dit qu'il y a **saturation** si la phase liquide et la phase vapeur coexistent (même si l'une est présente en quantité infime).

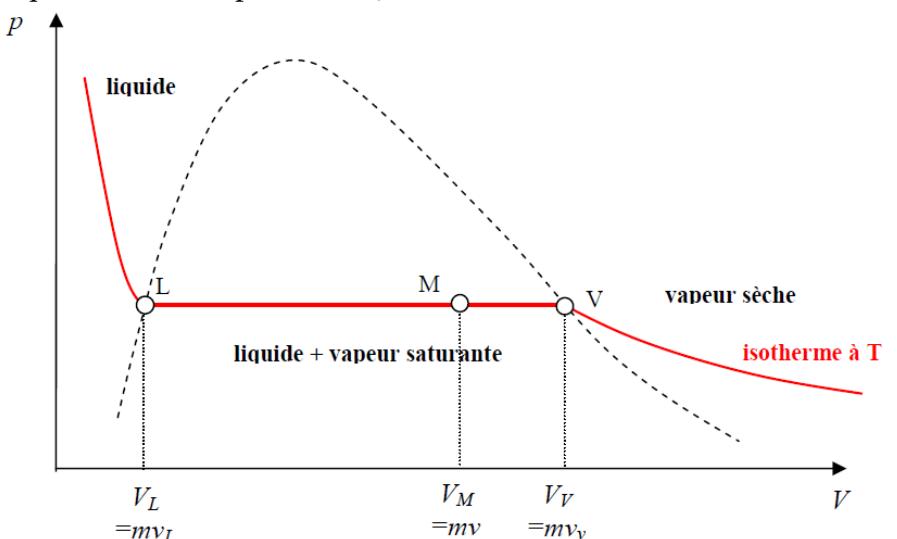
### 2 Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante à la température  $T_0$  notée  $P_{\text{sat}}(T_0)$  correspond à la pression maximale que peut atteindre la vapeur sèche à cette température  $T_0$ . À partir de cette pression, la phase liquide apparaît et il y a saturation. Ainsi pour un système en équilibre à la température  $T_0$ ,

**Si  $P < P_{\text{sat}}(T_0)$**  le système est entièrement sous forme de vapeur (sèche).

**Si  $P = P_{\text{sat}}(T_0)$**  le système est sous forme d'équilibre liquide (saturant)/vapeur (saturante).

**Si  $P > P_{\text{sat}}(T_0)$**  le système est sous forme liquide.



### 3 Détermination du titre en vapeur : théorème des moments

#### a) Volume massique

Introduisons le volume massique

$$\nu = \frac{V}{m}$$

où  $m$  est la masse – invariante – du corps pur et  $V$  son volume. Lorsque le corps pur est diphasé, connaissant  $T_0$ , les tables nous donnent la valeur de sa pression : c'est la pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}(T_0)$ . En revanche on ne connaît pas la répartition du corps pur sous forme liquide (de masse  $m_\ell$ ) et de vapeur (de masse  $m_V$ ). Le volume massique  $\nu_L(T_0)$  du liquide saturant (au point L du graphique précédent) et celui  $\nu_V(T_0)$  de la vapeur saturante (au point V) ne dépendent que de la température  $T_0$  (la valeur de la pression étant imposée par la relation  $P = P_{\text{sat}}(T_0)$ ). Les tables peuvent nous donner ces valeurs. On peut aussi la lire sur l'isotherme d'Andrews (cf. figure ci-dessus), voire même le diagramme peut être directement un diagramme  $(P, \nu)$ , c'est-à-dire le diagramme fait pour 1 kg de corps pur.

Remarque : la masse volumique n'est autre que l'inverse du volume massique :

$$\rho = \frac{1}{\nu}$$

#### b) Théorème des moments

Connaissant  $\nu(M)$ , le volume massique du corps pur, le théorème des moments va nous permettre de calculer  $x_V(M)$  titre en vapeur du corps pur (et donc  $x_\ell(M)$  titre en liquide du corps pur). En effet, on a

$$x_V(M) = \frac{\nu_M - \nu_L}{\nu_V - \nu_L} = \frac{LM}{LV} \quad \text{et} \quad x_\ell(M) = \frac{\nu_V - \nu_M}{\nu_V - \nu_L} = \frac{MV}{LV}$$

#### Démonstration

Il suffit de revenir à la définition du volume occupé par le gaz au point M

$$m \nu_M = V_M = V_{\text{vap}} + V_{\text{liq}} = m_V \nu_V + m_\ell \nu_L$$

soit, en divisant de part et d'autre par  $m$  et en reconnaissant que  $x_V = m_V/m$  et  $m_\ell/m = (m - m_V)/m = 1 - x_V$ , il vient

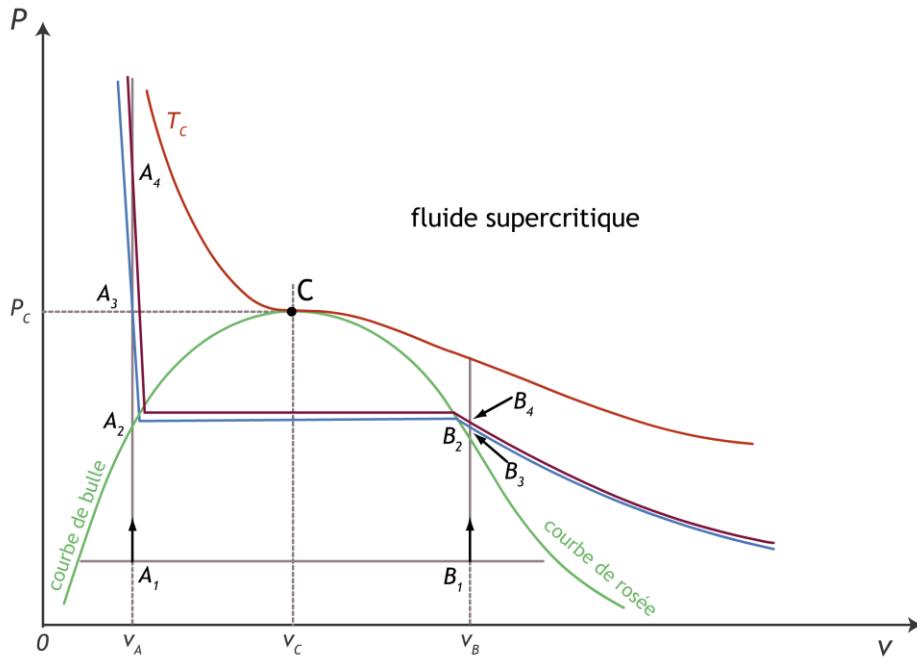
$$\nu_M = x_V \nu_V + (1 - x_V) \nu_L$$

Il ne reste plus qu'à isoler  $x_V$  et en déduire  $x_\ell = 1 - x_V$ .

#### Attention !

On ne peut utiliser le rapport des distances mesurées sur le graphique QUE si l'échelle horizontale de celui-ci est bien linéaire (et non logarithmique comme on pourrait vous en faire la blague...). Néanmoins, la formule comme rapport des différences de volumes est toujours valable, il suffit de lire correctement les axes.

## 4 Problématique du stockage des fluides



Deux cas sont à considérer :

**La température critique est supérieure à la température ambiante** (ex : butane, propane). On stocke en vase clos un mélange liquide-vapeur en faisant attention au risque d'explosion lors d'un réchauffement éventuel

**La température critique est inférieure à la température ambiante** (ex : H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He ...). On ne peut plus stocker en vase clos un mélange liquide-vapeur. On stocke dans ce cas en vase clos, le fluide sous pression élevée, le container pouvant supporter les pressions. On stocke en vase ouvert calorifugé le liquide, c.a.d. qu'on le refroidit initialement pour avoir le corps liquide. Il s'évapore par le trou mais l'évaporation nécessite une absorption

### a) Température critique basse

Des fluides usuels (hydrogène, hélium, azote, oxygène...) ont des températures critiques inférieures à la température ambiante. Deux moyens sont utilisables :

- stockage du fluide hypercritique sous pression élevée dans des tubes fermés en acier;
- stockage du liquide en vase ouvert : celui-ci se vaporise. La vaporisation est limitée si le vase est bien calorifugé; la température est la température de vaporisation sous la pression atmosphérique.

### b) Température critique élevée

C'est le cas des fluides combustibles tels que le propane et le butane. Il est possible de les stocker sous deux phases dans un récipient clos. Il importe alors que le volume massique à la température de stockage soit supérieur au volume massique critique; une élévation intempestive de la température (à volume massique constant, ici, puisque le système est clos) produit alors la vaporisation et non la liquéfaction. Cette dernière conduirait à des pressions dangereusement élevées.

On réalise des transformations à volume constant en augmentant la température : le point représentatif du système "monte" le long de droites verticales dans le diagramme de Clapeyron :

**Premier cas,  $V < V_C$**  : le volume du récipient est inférieur au volume critique, transformation  $A_1 \rightarrow A_4$ . C'est le cas si la bouteille contient initialement nettement plus de liquide que de gaz (le point  $A_1$  est proche de la courbe de bulle). On est d'abord dans le domaine diphasique et on en sort par la courbe de bulle. À partir de ce point, on n'a plus que du liquide dans la bouteille, lorsqu'on passe d'une température à une autre, la pression augmente très rapidement, ce qui risque de faire rompre les parois du récipient.

**Deuxième cas,  $V = V_C$**  le volume du récipient est égal au volume critique, droite verticale passant par C : jusqu'à la température critique du mélange, on a du liquide et du gaz dans la bouteille. À la traversée du point critique, l'interface liquide/gaz disparaît brusquement : les deux phases, dont les propriétés devenaient de plus en plus proches, fusionnent en une seule phase supercritique<sup>6</sup>.

**Troisième cas,  $V > V_C$**  le volume du récipient est supérieur au volume critique (trajet  $B_1 \rightarrow B_4$ ) : la bouteille contient initialement une quantité importante de gaz. On sort du domaine diphasique en croisant la courbe de rosée, ce qui signifie que la bouteille ne contient alors plus que du gaz. On voit que si on continue à augmenter la température de la bouteille (jusqu'à la température  $T_4$ ), la pression reste modérée contrairement au premier cas précédemment traité.

Pour éviter de trop fortes surpressions dans les réservoirs de gaz liquéfié en cas d'échauffement, et en particulier pour éviter leur explosion en cas d'incendie, il faut donc que leur remplissage initial se situe « à droite » du point C, c'est-à-dire qu'il y ait un volume suffisant de gaz au-dessus du liquide.

## 5 Évaporation sous atmosphère inerte : notion de pression de vapeur saturante

Nous avons jusqu'alors envisagé que le corps pur était seul. Ce n'est pas le cas dans la vie courante pour les changements d'état de l'eau qui se font en présence de l'air atmosphérique. Il convient alors de considérer pour le changement d'état non plus la pression totale mais la pression partielle de vapeur d'eau. On appelle pression partielle d'un gaz dans un mélange la pression de ce gaz s'il était seul dans les mêmes conditions de volume et de température.

### a) Phénomène d'évaporation

Si je verse un litre d'eau dans la pièce, et que je reviens le lendemain, l'eau se sera évaporée. On convient cependant qu'elle n'a jamais atteint la température de vaporisation : 100°C sous la pression atmosphérique. Le mécanisme d'évaporation est particulier : les molécules d'eau à l'interface air/eau moins liées aux autres molécules qui se trouvent dans le liquide, s'échappent dans l'atmosphère formant ainsi une vapeur d'eau. Le mécanisme s'arrête lorsque la pression partielle de la vapeur d'eau ainsi formée atteint la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de la pièce<sup>7</sup>. Néanmoins, la taille de la pièce étant souvent importante, cette pression n'est jamais atteinte et l'évaporation de l'eau s'effectue complètement.

### b) Degré hygrométrique

On définit le degré hygrométrique de l'air (ou son humidité relative) comme le rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau présente dans l'air sur la pression de vapeur saturante de l'eau à la température considérée. Ce degré est généralement donné en %. D'après le paragraphe précédent, tant que le degré hygrométrique n'a pas atteint 100%, le phénomène d'évaporation se réalise. Au contraire, dans les contrées très humides (comme en Guyane française) où le degré hygrométrique atteint presque 100%, l'évaporation n'a plus lieu : il est alors inutile d'étendre le linge mouillé car l'eau qu'il contient ne peut s'évaporer.

6. Une redescente de température passant par ce point mène au phénomène d'opalescence critique illustré en TP.

7. Il y a équilibre dynamique entre les molécules qui arrivent à quitter la plaque du fait de son agitation thermique et celles qui s'y engloutissent en provenance de l'air.

### c) Humidité absolue

C'est la quantité d'eau, en grammes, contenue, sous forme de vapeur invisible, dans un volume de 1 mètre cube d'air. On dira par exemple que l'air a une humidité absolue de  $10 \text{ g/m}^3$ . On constate que la quantité d'eau que peut contenir l'air, sous forme de vapeur invisible, est limité. Au-delà de cette limite, on voit apparaître du brouillard et de la condensation. L'eau forme alors de microgouttelettes en suspension dans l'air. On dit que l'air est saturé. La valeur de saturation ( $V_s$  en  $\text{g/m}^3$ ) est la quantité d'eau maximale que peut contenir l'air, sous forme de vapeur invisible, avant l'apparition du brouillard.

### d) Applications

**Sudation** C'est le mécanisme de sudation qui permet au corps de maintenir une température constante pendant l'effort. Dans un premier temps, la peau sécrète un liquide : la « sueur » (solution d'urée qu'on assimilera à un corps pur!). La peau fournit alors de l'énergie (sous forme de transfert thermique) à la sueur qui s'évapore : le surplus d'énergie du corps est ainsi évacué. Tant que la pression partielle de la « sueur vapeur » est inférieure à la pression de vapeur saturante de la « sueur » à la température du corps, le phénomène d'évaporation a lieu. Vu les ordres de grandeur des chaleurs latentes de vaporisation, c'est un phénomène très performant (les quantités d'énergie mises en jeu sont très importantes)...qui peut devenir dangereux : le marathonien est accueilli par un peignoir bien sec à l'arrivée afin de stopper l'évaporation de la suée après l'effort. Mère Nature n'a pas muni toutes nos amies les bêtes d'un système aussi sophistiqué : c'est pour cela que le Toutou à sa Mémère tire la langue pour se rafraîchir pendant et après l'effort.

**Lyophilisation** La lyophilisation est une technique de conservation consistant en une déshydratation des aliments par le froid. Cette technique a été inventée par les Français A. d'Arsonval et F. Bordas en 1906. Le but de l'opération est d'enrayer le développement des microbes en retirant l'eau qui favorise leur prolifération et ainsi obtenir des produits stables à température ambiante.

La lyophilisation est basée sur le principe physique de sublimation, elle se déroule en quatre étapes :

1. congeler les aliments à  $-40^\circ\text{C}$  pour que 90% de l'eau qu'ils contiennent soit sous forme de glace,
2. sublimer la glace directement en vapeur d'eau par un brusque réchauffement, sous un vide partiel,
3. récupérer la vapeur d'eau,
4. sécher les aliments à froid pour éliminer l'eau résiduelle.

La lyophilisation est un procédé de conservation qui présente de nombreux avantages. Elle permet de conserver une grande partie des qualités organoleptiques des aliments, le goût reste par exemple très proche de celui des produits frais. Elle maintient aussi la qualité nutritionnelle des aliments : pour les protéines les pertes sont inférieures à 5% et pour la vitamine C elles sont de l'ordre de 10%. De plus, la perte d'eau qu'ils subissent, les aliments sont jusqu'à 10 fois plus léger après lyophilisation qu'avant, ce qui facilite grandement leur transport, et ils ne nécessitent pas de réfrigération pour leur conservation. La plupart des aliments lyophilisés se réhydratent très rapidement grâce à leur texture poreuse. En effet, la lyophilisation n'entraîne pas de diminution de volume appréciable, l'eau peut donc reprendre sa place facilement dans la structure moléculaire de l'aliment.

La lyophilisation a tout de même quelques inconvénients. Les produits obtenus ont perdu leur couleur, ils sont très friables et très sensibles à l'oxydation, sans parler de leur coût élevé.

Partie V

## Annexe : visualisation 3D

Il existe plusieurs régions, notées solide, liquide, gaz et fluide supercritique sur la figure, où le corps pur n'existe que sous une seule phase. D'autres régions correspondent aux équilibres liquide-gaz ( $L + G$ ), liquide-solide ( $L + S$ ) et solide-gaz ( $S + G$ ). Ces trois surfaces se raccordent sur une ligne appelée ligne triple, le long de laquelle le corps pur est en équilibre sous trois phases.

La projection de la surface caractéristique  $P(V, T)$  dans le plan  $(P, T)$  donne les trois courbes de saturation (sublimation, vaporisation et fusion) que nous avons rencontrées dans ce cours; elles sont raccordées au point triple, projection de la ligne triple dans le plan  $(P, T)$ . Quant à la projection dans le plan  $(P, V)$  des intersections de la surface caractéristique  $P(V, T)$  par les plans  $T = C^{\text{te}}$ , elle forme le réseau d'isothermes d'Andrews étudié plus haut.

La mémorisation de cette surface caractéristique n'est pas nécessaire. Son intérêt majeur est de mettre en évidence que le point critique est effectivement un point! c'est-à-dire que le fluide est au point critique si et seulement si  $(P = P_C, V = V_C$  et  $T = T_C)$  spécifique à chaque corps pur. Au contraire, pour observer le corps pur à l'équilibre sous trois phase,  $P_{\text{Tr}}$  et  $T_{\text{Tr}}$  sont imposés mais  $V$  peut prendre toutes les valeurs définies par la ligne triple. Ainsi, la dénomination « point triple » est physiquement inexacte : elle désigne simplement la projection dans le diagramme  $(P, T)$  de la ligne triple.

