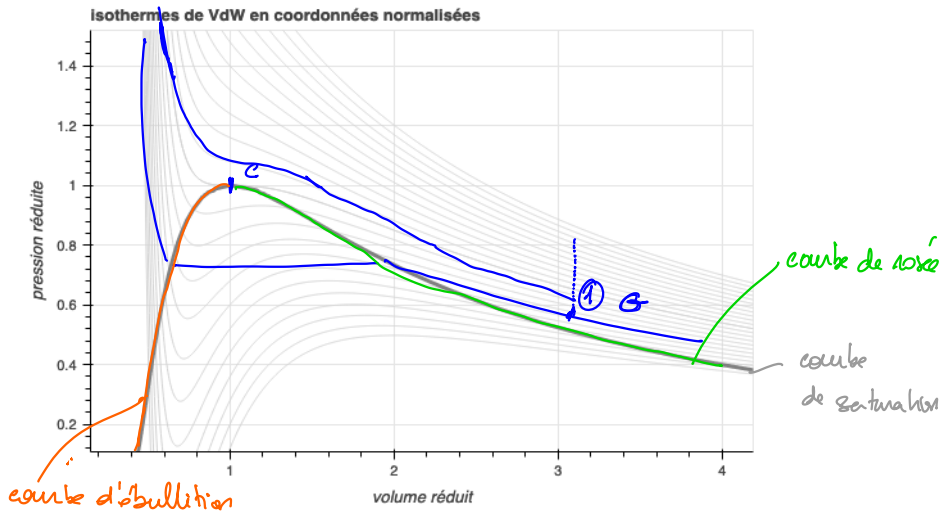


Courbe de saturation, rosée, ébullition et domaines de phases



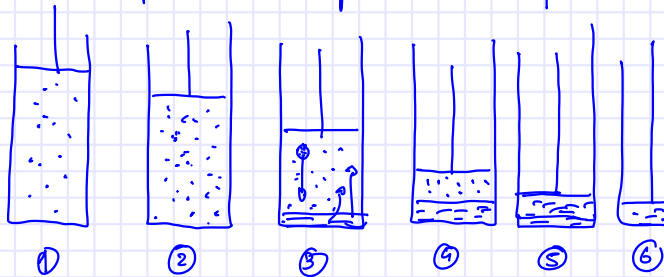
8. Interprétation du modèle du gaz de vdW

microscopique

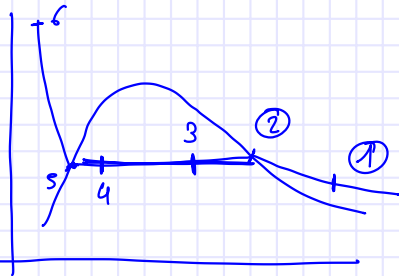
N fixe

$T = \text{cte}$

Compression Vapeur \rightarrow liquide

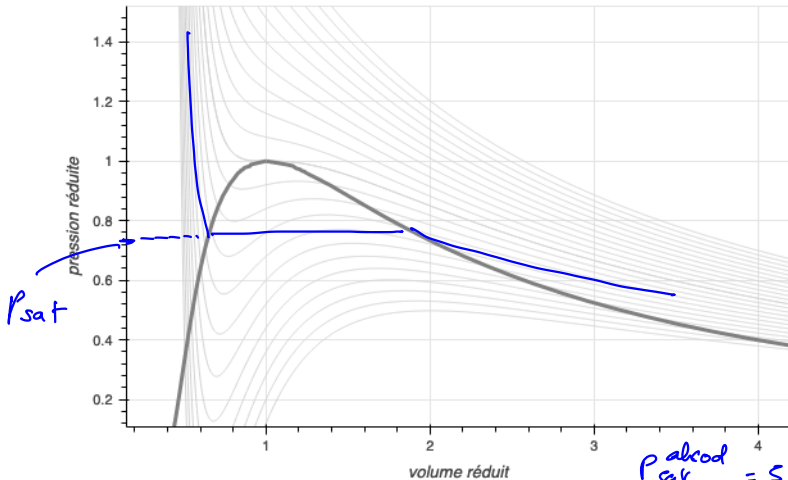


liquide



Pression de vapeur saturante (manip)

isothermes de VdW en coordonnées normalisées



à l'équilibre
liquide vapeur du
corps pur $P = P_{sat}$

$$P_{sat}(T)$$

$$P_{sat} \nearrow \text{si } T \nearrow$$

$P_{sat}(T)$ dépend de μ_{liq}
 $P_{sat}^{eau}(T_{ambiante}) \approx 20 \text{ kPa}$

à $\approx 800 \text{ K}$

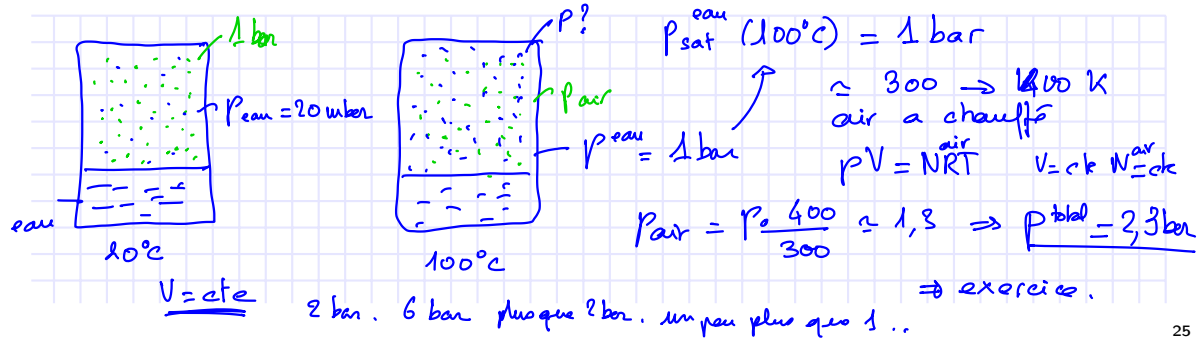
$$P_{sat}^{eau} = 20 \text{ mbar}$$

$$P_{sat}^{alco} = 50 \text{ mbar} \quad P_{sat}^{autres} \approx 450 \text{ mbar}$$

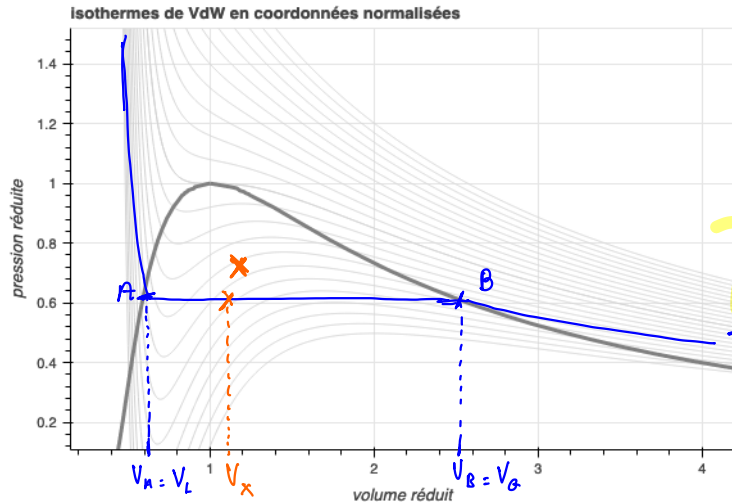
Pression de vapeur saturante

Pression de vapeur saturante : Au dessus d'un liquide à température T dans une enceinte fermée s'établit une pression partielle de la phase gazeuse correspondante égale à la pression de l'équilibre liquide-vapeur à T .

Exemple : un récipient contenant de l'eau et de l'air à pression atmosphérique et à 20°C est fermé hermétiquement puis progressivement chauffée à 100°C .



Règle du levier



la fraction molaire de la phase gazeuse $x_g = \frac{N_g}{N}$

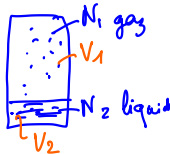
N_g : moles sous forme gaz
 N : nombre total de moles

$$x_L = \frac{N_L}{N}$$

$$x_g = \frac{N_g}{N} = \frac{AX}{AB} = \frac{V_X - V_L}{V_G - V_L}$$

$$x_L = \frac{XB}{AX}$$

$$N = N_1 + N_2$$



Démonstration :

p et T donnés Volume molaire $v_G = \frac{V_G}{N} = \frac{V_1}{N_1}$

$$v_L = \frac{V_L}{N} = \frac{V_2}{N_2}$$

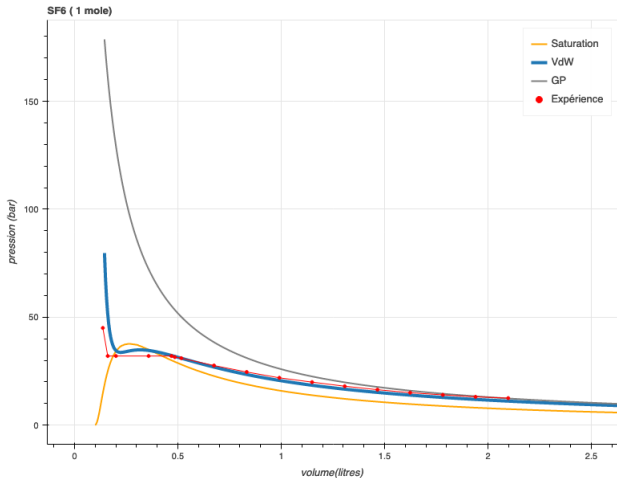
$$V_1 = \frac{N_1}{N} V_G = x_G V_G \quad ; \quad V_2 = \frac{N_2}{N} V_L = \frac{(N-N_1)}{N} V_L = (1-x_G) V_L = V_L$$

$$V_X = V_1 + V_2 = x_G V_G + (1-x_G) V_L \Rightarrow x_G (V_G - V_L) = V_X - V_L \Rightarrow x_G = \frac{V_X - V_L}{V_G - V_L}$$

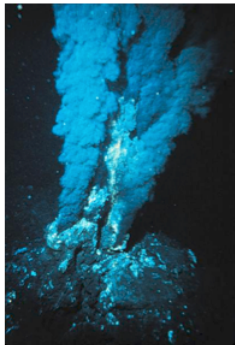
cqd.

$$x_G = \frac{V_X - V_L}{V_G - V_L} = \frac{V_X/N - V_L/N}{V_G/N - V_L/N} = \frac{v_X - v_L}{v_G - v_L}$$

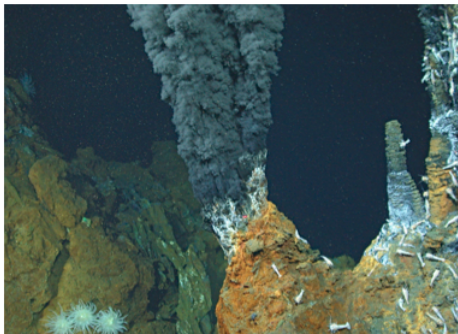
Masse molaire $\frac{N_1}{N} = \frac{m_1/M}{m/M} = \frac{w_1}{w}$ fraction molaire = fraction massique.

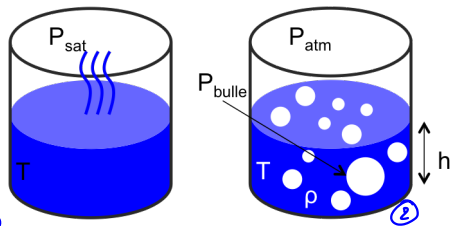
Comparaison à l'expérience : SF_6 

Comparaison à l'expérience : **Eau**. $T_C = 374\text{ °C}$, $p_C = 221\text{ bar}$



"Black smokers", sources hydrothermales atlantiques
Eau supercritique ($T_c=374\text{°C}$, $p_c=221\text{ bar}$)



Ebullition / évaporation ; définition du taux d'humidité

① becha d'eau à 20°C dans l'auditoire
 si p^{eau} pression partielle de l'eau $< P_{sat}^{\text{eau}}(20^\circ)$
 \Rightarrow évaporation de l'eau depuis le becha
 évaporation s'arrête quand $p^{\text{eau}} = p^{\text{sat}}$
 ou si becha est vide...

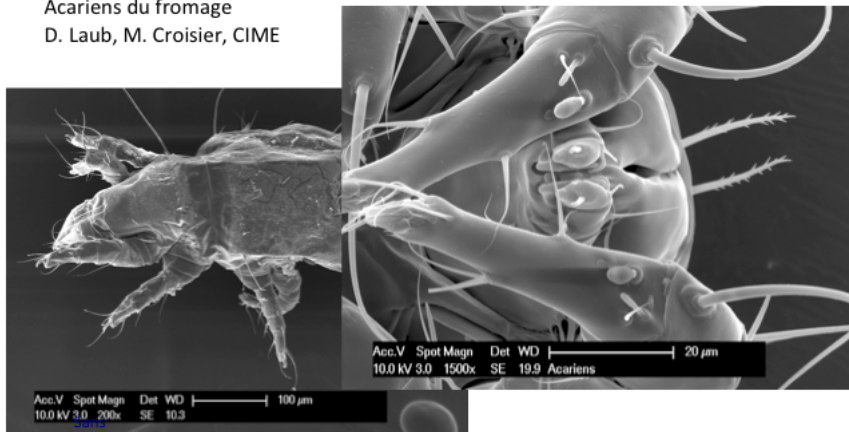
① On définit h : taux d'humidité $h = \frac{p^{\text{eau}}}{P_{sat}^{\text{eau}}} = \frac{\text{pression partielle}}{\text{pression de vap. saturante}}$
 si $p^{\text{eau}} = 10 \text{ mbar}$ à 20°C $h = 50\%$

becha ② à 100°C $p_{\text{eau}}^{\text{sat}}(100^\circ\text{C}) = 1 \text{ atm} = p^{\text{ext}} \Rightarrow$ une bulle de vapor
 qui se forme dans le liquide à $p_{\text{int}} = 1 \text{ bar}$ et peut se maintenir
 \Rightarrow phénomène d'ébullition.

Séchage supercritique d'objets biologiques pour le SEM

Acariens du fromage

D. Laub, M. Croisier, CIME



9. Diagrammes de phases

Transformation de phase du premier et second ordre

$$G(T, p, \{N_A\}) \quad dG = Vdp - SdT + \sum \mu_A dN_A$$

$$(G = U - TS + pV) \quad \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V \quad \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S$$

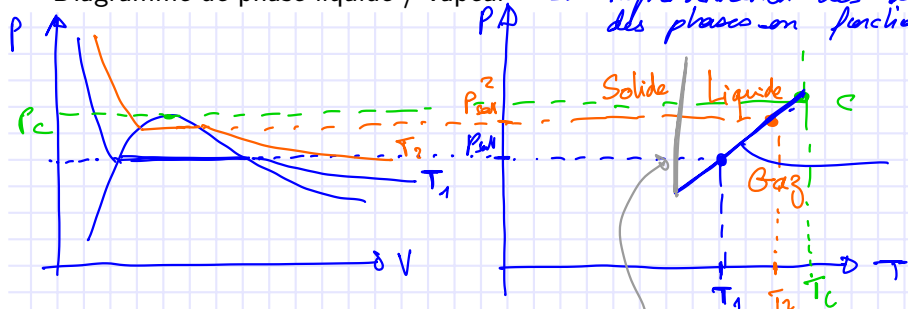
si ces dérivées partielles sont discontinues \Rightarrow transfo de phase d'ordre 1
liquide \rightarrow gaz ordre 1

Si ces dérivées sont continues ordre 2

Changements de phase d'ordre 1 sont liés à des échanges
de chaleur \rightarrow cf fusion et ébullition

VI - Changements de phases 9. Diagrammes de phases

Diagramme de phase liquide / vapeur



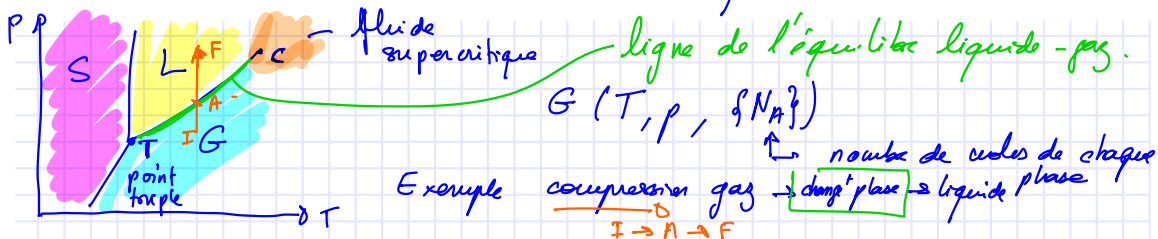
\Rightarrow représentation des domaines d'équilibre des phases en fonction de p et T

Expérimentalement Liquide \leftrightarrow solide

équilibre liquide-vap
 $P_{\text{sat}}(T)$

G et μ

N nodes de substance



On s'intéresse à la situation où A

changement de phase: p et T constants

$$d\theta = -SdT + Vdp + \sum \mu_A dN_A$$

$$\Rightarrow dG = \sum \mu_A dN_A = \mu_e dN_e + \mu_g dN_g$$

en A mélange $l + g$ si V ne change pas

alors N_g et N_e ne changent pas \Rightarrow pas de "moteur" pour changement

$\Rightarrow \mu_p = \mu_g \Rightarrow$ sur la ligne d'équilibre les potentiels chimiques sont égaux

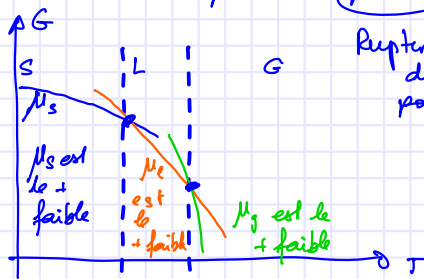
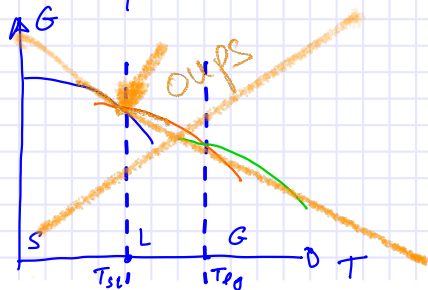
Interprétation avec l'énergie libre

en A $\mu_l = \mu_g$ $dG = \mu_l dN_l + \mu_g dN_g$ en plus $dN_l = -dN_g$
 $\Rightarrow dG = 0$ G : dG pendant changement de phase.

$$G = U - TS + pV = TS - pV + \sum \mu_A N_A - TS + pV \Rightarrow G = \sum \mu_A N_A$$

Une mole gaz $N_g = N \Rightarrow G = \mu_g$

G fonction concave de T . On se place à $(p = \text{cte})$ 1 mole



Rupture de pente \Rightarrow discontinuité de V pour 1 mole

Dans la zone d'existence stable de la phase le μ correspondant est le + faible

Energie libre, potentiel chimique et domaines d'existence de phases

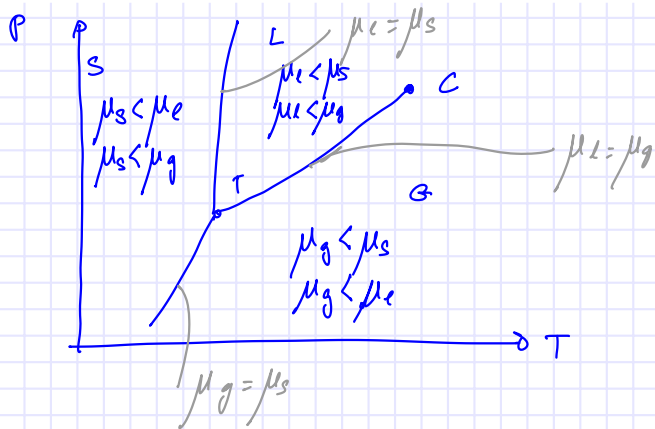
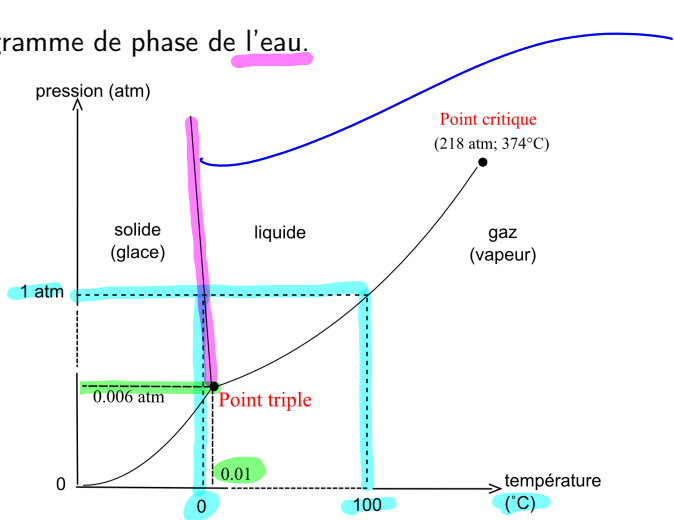


Diagramme de phase
donne les domaines
d'existence stable
des différentes phases.

Dans le domaine de
la phase le μ de
la phase correspondante
est $<$ aux μ des autres.

Diagramme de phase de l'eau.



⚠ pente $\frac{\Delta \text{solide}}{\Delta \text{liquide}}$ négative.

Diagramme de phase de l'eau, avec les différentes phases de la glace

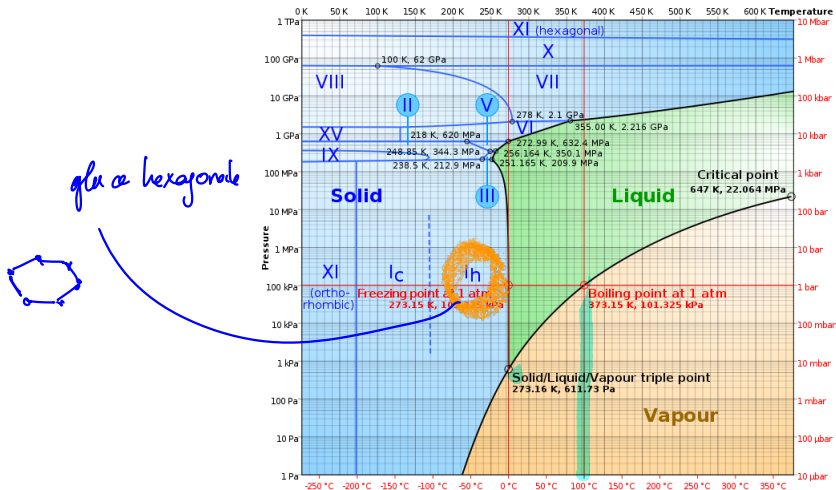


Diagramme de phase du CO₂

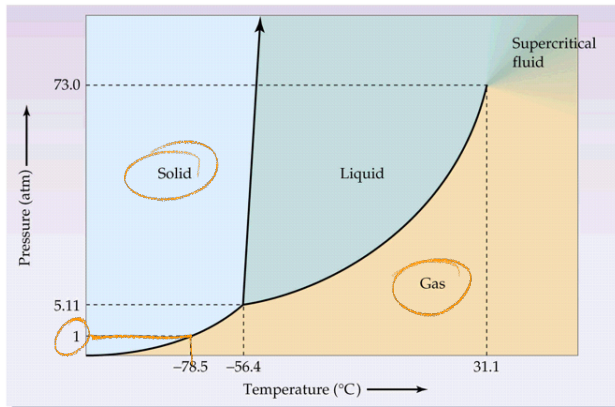
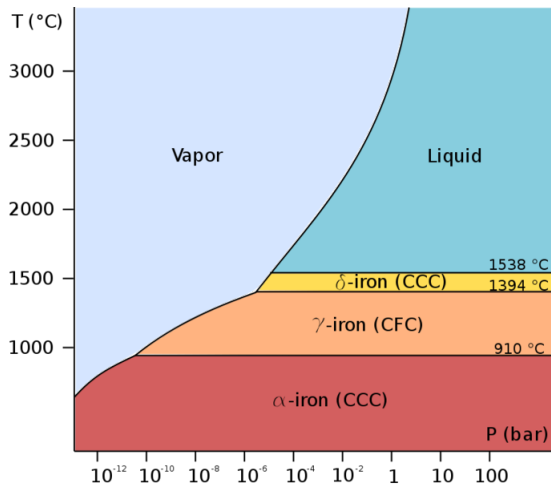
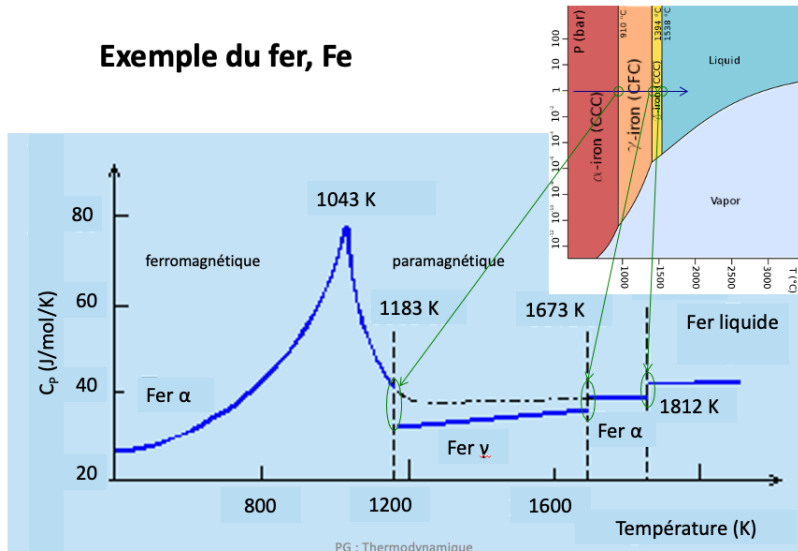


Diagramme de phase du fer



Exemple du fer, Fe

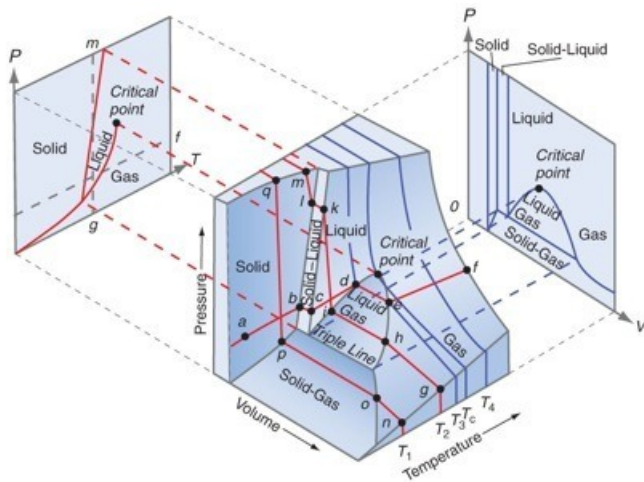


Points triples de différentes substances

Substance	Point triple (K)	Point triple (°C)	Pression (kPa)
Hydrogène H ₂	13,8033	-259.3467	7.04
Néon Ne	24,5561	-248.5939	43.2
Oxygène O ₂	54,3584	-218.7916	0.152
Argon Ar	83,8058	-189.3442	68.9
Mercure Hg	234,3156	-38.8344	1.65×10^{-7}
Eau, H ₂ O	273,16	0.01	0.6117

→ calibrer
des thermomètres

VII-3. Lien entre les diagrammes (p,V) et (p,T)



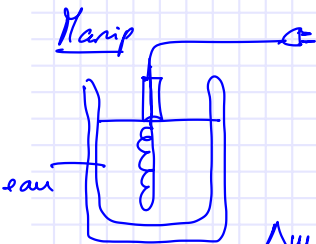
10. Chaleurs latentes de changement de phase

Changement de phase 1^{er} ordre \Rightarrow échanges de chaleur (énergie)

liquide \rightarrow vapeur pour une mole il faut apporter L_{vap} (J/mol)

solide \rightarrow liquide $\underline{\hspace{10em}}$ L_{fus} J/mol

L_{vap}^* pour vaporiser 1 kg L_{fus}^* fusion de 1 kg $\Rightarrow L_{vap}^*, L_{fus}^*$ J.kg⁻¹



$$P = 500 \text{ W}$$

pendant Δt on évapore Δm

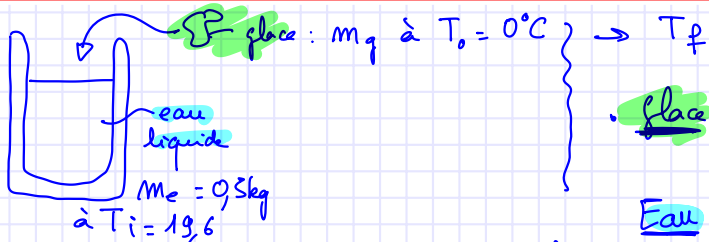
$$Q = P \Delta t = \Delta m l_{\text{vap}}$$

$$l_{\text{vap}}^* = \frac{P \Delta t}{\Delta m}$$

$$l_{\text{ray}} = \frac{500 \times 60}{15 \cdot 10^{-3}} = 2000 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1}$$

$$I_{\text{ray}} = 2250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$\Delta m = 15 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$
 $P = 500 \text{ W} \quad \Delta t = 60 \text{ s}$



• glace fond \rightarrow glace \rightarrow eau $\rightarrow 0^\circ\text{C}$
eau $\rightarrow 0^\circ\text{C} \rightarrow T_f$

Eau : passe de T_i à T_f

eau reçoit $Q_e = C_e^* m_e (T_f - T_i)$

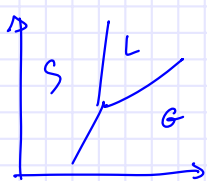
glace reçoit $Q_g = m_g l_{\text{fus}}^* + C_e^* m_g (T_f - T_0)$

$$Q_e + Q_g = 0 \Rightarrow m_g l_{\text{fus}}^* = -C_e^* m_e (T_f - T_i) - C_e^* m_g (T_f - T_0)$$

$$l_{\text{fus}}^* = \frac{1}{m_g} [C_e^* m_e (T_i - T_f) + C_e^* m_g (T_0 - T_f)] = 297 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$m_e = 0.5 \text{ kg} ; T_i = 19.6^\circ\text{C} ; T_0 = 0^\circ\text{C} ; m_g = 47 \text{ g} ; T_f = 11.8$$

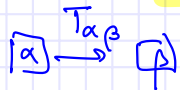
$$l_{\text{fus}}^* = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$



s, l, g $\alpha, \beta \in \{s, l, g\}$

$L_{\alpha\beta}$ chaleur latente de changement de phase
 $\alpha \rightarrow \beta$ du système

$$L_{\alpha\beta} = -L_{\beta\alpha}$$



$$Q_{\alpha\beta} = L_{\alpha\beta}$$

$$\Delta S_{\alpha\beta} = \int \frac{\delta Q}{T_{\alpha\beta}} = \frac{Q_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta}} = \frac{L_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta}}$$

$$\Delta S_{\alpha\beta} = \frac{L_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta}}$$

Variation d'enthalpie ΔH $\Delta H_{\alpha\beta}$

$$dH = TdS - \cancel{Vdp} + \underbrace{\{\cancel{\mu_A dN_A}\}}_{= \mu_A dN_A + \mu_B dN_B} \quad p = \text{cte}$$

$$dH = TdS \quad \mu_A = \mu_B \quad dN_A = -dN_B$$

$$dH = T_{\alpha\beta} dS$$

$$\Delta H_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} \Delta S_{\alpha\beta} = \cancel{T_{\alpha\beta}} \cdot \frac{L_{\alpha\beta}}{\cancel{T_{\alpha\beta}}} = L_{\alpha\beta}$$

$$\Delta H_{\alpha\beta} = L_{\alpha\beta}$$

$L_{\alpha\beta}$ "enthalpie de changement de phase"
 = "chaleur latente de changement de phase"

Résumé

On associe aux changements de phase une

chaleur latente de changement de phase

$L_{\alpha\beta}$

Pour faire passer le système de l'état α à l'état β à la température de transition $T_{\alpha\beta}$ on doit lui fournir $L_{\alpha\beta}$.

Ces grandeurs sont caractéristiques de la substance (mais pour une substance donnée dépendent a priori du couple température, pression de la transition). Elles sont donc généralement données pour une mole (ou un kilo) de substance.

$\ell_{\alpha\beta}$ chaleur latente molaire pour la transition $\alpha \rightarrow \beta$

$\ell_{\alpha\beta}^*$ molaire

$L_{\alpha\beta} = \Delta H_{\alpha\beta}$. Donc $L_{\alpha\beta}$ est aussi appelée "enthalpie de changement de phase"

$$L_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} \Delta S_{\alpha\beta}$$

Ordres de grandeurs :

1 atm

On fait passer un kg d'eau de l'état de glace à -100°C à l'état de vapeur à 200°C .

Pour l'eau à pression atm :

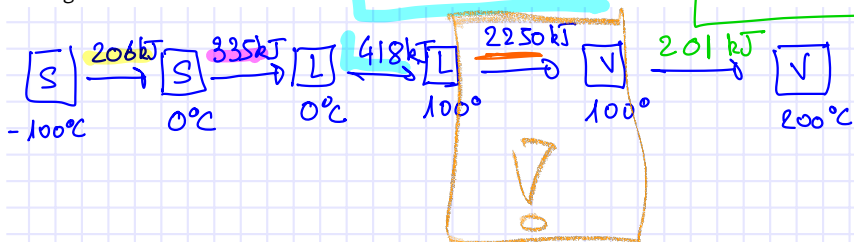
$$\ell_{sl}^* = 335 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\ell_{lv}^* = 2250 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$c_g^* = 2.06 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

$$c_e^* = 4.18 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

$$c_v^* = 2.01 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

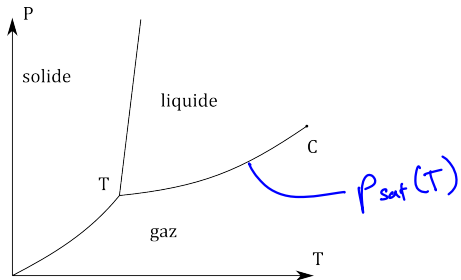


passage $L \rightarrow$ vapor est très énergivore

Ordres de grandeurs :

Substance	Chaleur latente de fusion kJ/kg	Temperature de fusion °C	Chaleur latente de vaporisation kJ/kg
Ethanol	108	-114	855
Ammoniac	339	-75	1369
Dioxyde de carbone	184	-78	574
Hydrogène	58	-259	455
Plomb	24.5	327.5	871
Azote	25.7	-210	200
Oxygène	13.9	-219	213
Eau	334	0	2260

Formule de Clapeyron (sera démontrée en exercice)



Lie la chaleur latente de changement de phase L avec la pente de la courbe de changement de phase correspondante

$$L_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} \underbrace{(V_{\beta} - V_{\alpha})}_{\text{volumes}} \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT}$$

← pente de courbe p_{sat}(T)

Expérience : bouillant de Franklin

