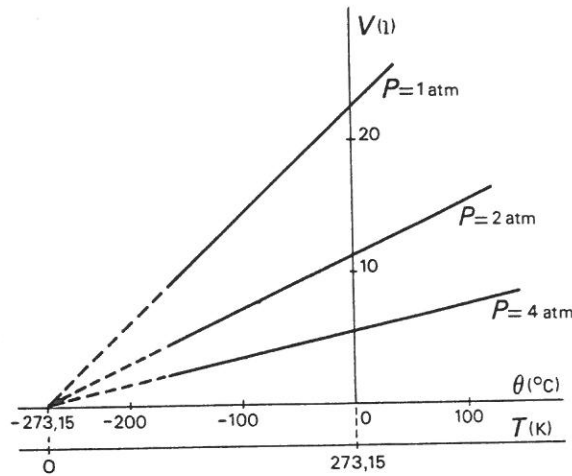


l'état gazeux:

1. Isobares de dilatation d'un gaz:

P: l'on chauffe un gaz tel que sa pression reste constante, il se dilate selon une droite dans le diagramme $V=f(T)$ de pente nR/p .



Les droites se coupent en un point de volume nul pour $T = -273,15^\circ\text{C}$ (c'est ce qu'on appelle de zéro absolu).

2. Pression partielle:

Soit un mélange de deux gaz. P_0 forment la phase gaz.

$$\text{j'ai } PV = (n_1 + n_2) RT$$

$$P = \frac{(n_1 + n_2) RT}{V} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V}$$

le terme $\frac{n_1 RT}{V}$ est homogène à une pression. c'est la pression du gaz 1 s'il occupait seul le volume total V . c'est la pression partielle du gaz 1.

$$\text{j'ai donc } P = \sum_i P_i$$

$$\text{avec } P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Pour un système à $n = \sum n_i$ gaz différents (un phase).

nous avons $P_i = n_i \frac{RT}{V}$

ou $P = n \frac{RT}{V} \Rightarrow \frac{RT}{V} = \frac{P}{n}$

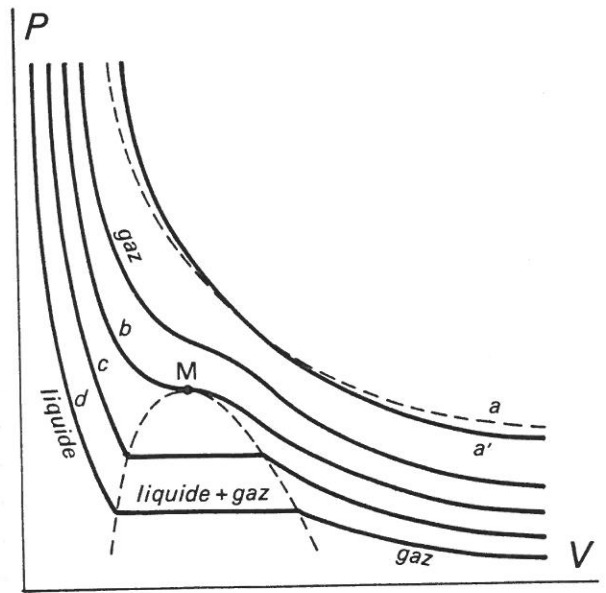
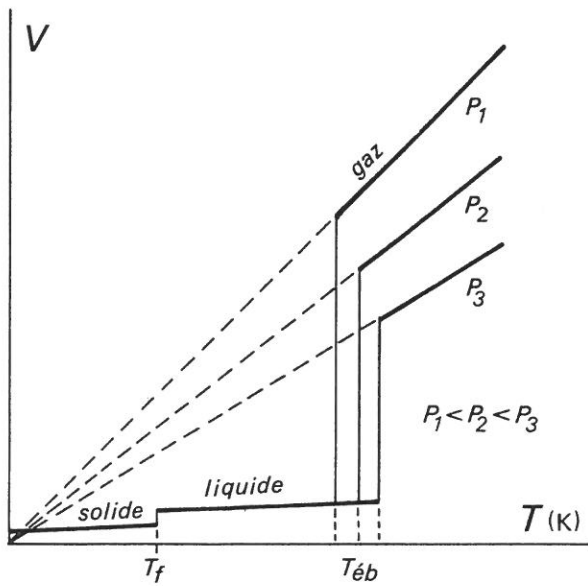
donc $P_i = \frac{n_i}{n} P$

la pression partielle d'un gaz est donc égale à sa fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{n}$ multipliée par la pression totale.

3. Diagramme $P = f(V)$ de gaz réels:

Un gaz réel par exemple peut se condenser, alors qu'un gaz parfait ne peut condenser jamais (cf. diagramme précédent).

Si l'on trace les isothermes d'évolution d'un gaz nous avons:



$V = f(T)$ gaz parfait

remarquons les comportements des solides totalement \neq .

Au dessus il n'existe qu'un état gazeux approximatif. le gaz ne se liquéfie jamais quelle que soit la température.

la température de cette isotherme est la température critique.

Normalement si le gaz était parfait, les courbes seraient des hyperboles $P = \frac{nRT}{V}$.

gaz réel.

l'isotherme b est l'isotherme critique.

En dessous de cette isotherme le gaz peut se liquéfier. La liquéfaction commence pour une valeur de la pression qui dépend de la température. Elle se fait à pression constante. ③

Sur les plateaux le gaz est en équilibre avec une quantité de liquide variable. (Les rapports relatifs sont donnés par le segment inverse.)

L'équation d'un gaz réel a été proposée par VAN DER WAALS (1873)

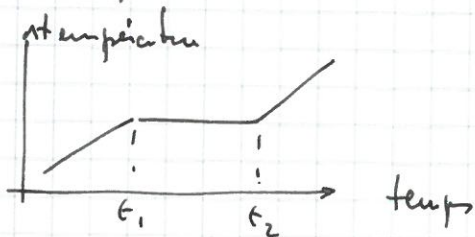
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

Les termes a et b sont des constantes caractéristiques de chaque gaz.

b : constante: volume propre de l'ensemble des molécules (contrairement à un gaz parfait les molécules ne sont pas assimilées à un point).

4) l'ébullition:

Lorsque l'on chauffe un ^{liquide} gaz il n'évapore théoriquement au dessus de sa température d'ébullition. La température reste constante tant que tout le liquide ne s'est pas volatilisé.



En fait pour un comportement réel, même en dessous de sa température d'ébullition il existe toujours une certaine quantité de gaz en équilibre au dessus du liquide.

La pression d'équilibre* de la vapeur dépend fortement de la température. Elle suit la loi de Clausius-Clapeyron:

* pression de vapeur saturante.

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

L_v : chaleur latente de vaporisation

R : 8,3 J mol⁻¹ K⁻¹

Si l'on prend pour T_2 la température d'ébullition normale, sous une pression P_2 de 1 atm, la relation devient:

$$\ln P = \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T} \right)$$

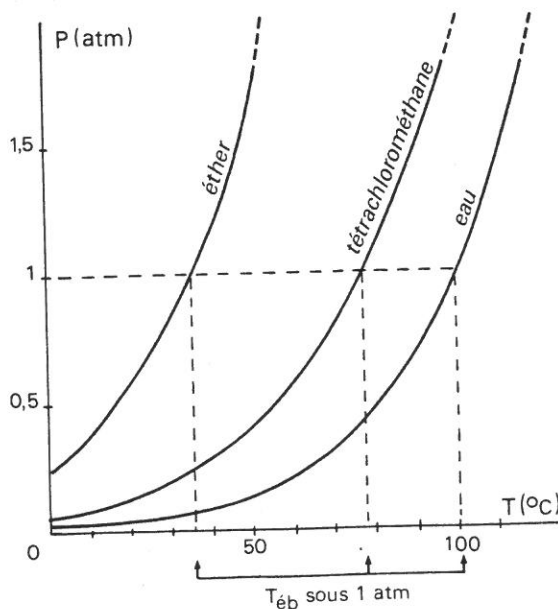
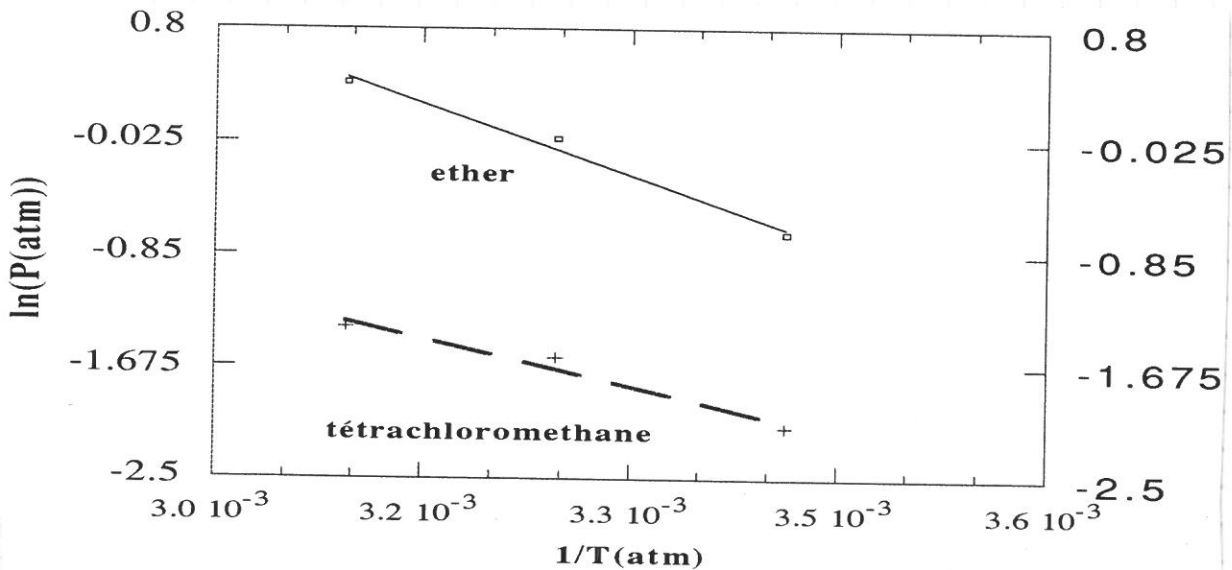
Rem: lorsque $T = T_{eb}$ $\ln P = 0 \Rightarrow P = 1 \text{ atm.}$

Autrement dit, il y a ébullition lorsque la pression de vapeur saturante est strictement égale à la pression environnante (ici 1 atm).

Dans le diagramme $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$

les courbes apparaissent comme des droites :

ordonnée à l'origine $\frac{L_v}{R} \frac{1}{T_{eb}}$
 le pente $-\frac{L_v}{R}$



↓
 On peut en extraire: L_v
 T_{eb} .

Que se passe-t-il lorsque l'on chauffe un ^{liquide} gaz en rose clos?

(5)

l'état du système est défini "quelque part" sur la palier isotherme correspondant à la température de l'expérience (diagramme $P=f(V)$). Sa position détermine le rapport phase liquide / gaz et dépend du volume offert au gaz.

Si on élève la température à volume constant, on se déplace sur une verticale.

Si au départ la quantité d'eau est faible, on se situe à la droite de la verticale passant par M. A l'intersection avec la courbe en cloche, le liquide s'évapore totalement.

Si au départ, la quantité d'eau est grande, on se situe à gauche de la verticale passant par M. A l'intersection avec la courbe en cloche, le système n'est plus formé que par le liquide. Toutefois il se vaporise totalement si l'on continue à chauffer lorsqu'il atteindra l'isotherme critique (3).

Si l'on est strictement à la verticale du point M, ainsi en M (point critique) les masses volumiques du gaz et de la phase liquide sont strictement identiques, il n'y a plus de surface de séparation entre les deux phases. On observe alors la formation d'une sorte de brouillard étant "semi-condensé".

⇒ au delà de l'isotherme critique, le fluide est entièrement gazeux. l'état liquide ne peut exister.

⇒ Un liquide chauffé en rose clos n'entre donc jamais en ébullition.

Évaporation à l'air libre:

(6)

Dans ces conditions, le volume extérieur étant infini, le système n'atteint jamais l'équilibre, la pression de vapeur saturante n'est jamais atteinte et le liquide s'évapore totalement. Sa vitesse d'évaporation dépend:

- de la surface
- du renouvellement de l'air

Les molécules gazeuses possèdent une énergie cinétique et une énergie potentielle plus importante. L'évaporation consomme de l'énergie. C'est un processus endothermique (sensation de froid).

L'ébullition est un cas particulier. A la température d'ébullition, la pression de vapeur saturante est strictement égale à la pression extérieure.

La vaporisation peut se faire au sein du liquide et génère des bulles de vapeur (la pression du liquide est approximativement de 1 atm, elle dépend évidemment de la hauteur d'eau: $P = P_0 + \rho g h$).

Ainsi, lorsque l'on distille sous vide, on abaisse artificiellement la pression extérieure. La température d'ébullition est plus faible.

Les températures d'ébullition sont données sur le graphique $P = f(T)$ à volume constant.

Conclusion: la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle (5) à sa pression dans la phase gazeuse. (loi de Henry).

Rem: la loi de Henry est plus générale que la loi de Raoult dans le sens où elle pose $P = Kx_1$ avec K constante.

Réponse à l'exercice:

l'addition d'un soluté ^{non volatil} provoque un abaissement relatif de la pression de vapeur du solvant pur:

on peut négliger la pression de vapeur du soluté!

la pression de vapeur de la solution est donc $P = x_1 P_{S_1}$ avec x_1 fraction molaire du solvant.

sans soluté, la pression d'équilibre est donc P_{S_1}

l'abaissement relatif de pression de vapeur est donc:

$$\frac{P_{S_1} - x_1 P_{S_1}}{P_{S_1}} = 1 - x_1 = x_2 \quad \text{fraction molaire du soluté!}$$

Influence sur la température d'ébullition:

la température d'ébullition d'une solution (soluté non volatil) est supérieure à celle de la solution pure (car dans le premier cas la pression de vapeur à l'équilibre est plus faible pour une température donnée).

la formule de Clapeyron donne la pente de la courbe liquide-vapeur.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T(V_2 - V_1)}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T V_{g_2}}$$

$$\text{or } V = \frac{RT}{P} \text{ pour 1 mole}$$

donc

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{RT^2} P$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{L_v}{RT^2} P$$

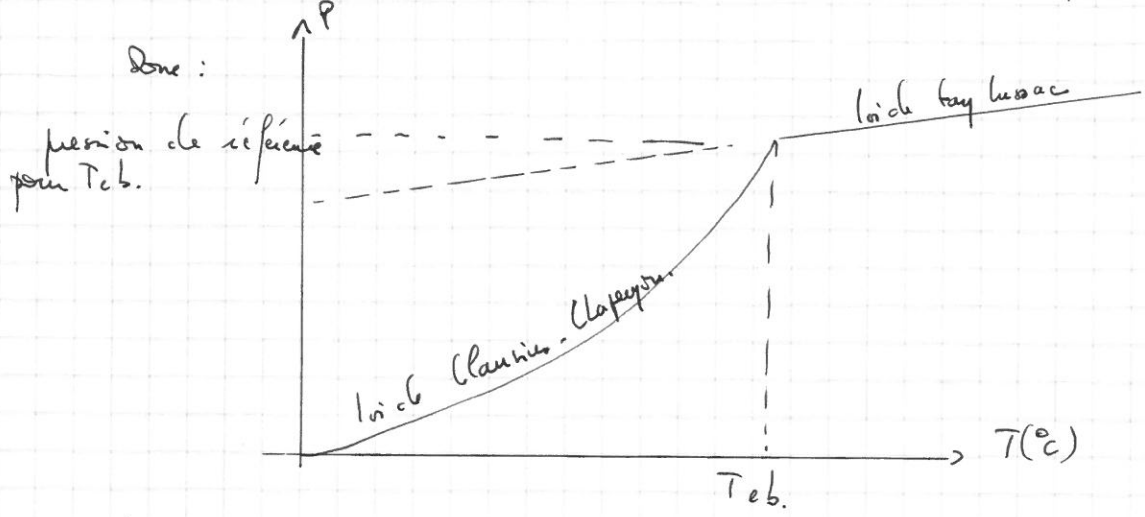
$$\Delta P = x_2 P_{S_1}$$

$$\text{et } P = P_{S_1}$$

$$\Rightarrow \Delta T = \frac{RT_1^2}{L_v} x_2$$

5.1. Nous avons $\ln P_1 = \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T_1} \right)$

loi de Gay Lussac : $PV = nRT$; pour 1 mole $PV = RT$.



Conclusion : Tout liquide s'évapore avant sa température d'ébullition. A à la température d'ébullition, seule la phase gaz est stable. Avant il y a équilibre liquide-vapeur. la température d'ébullition correspond au point où la pression partielle de la vapeur en équilibre est strictement égale à la pression extérieure.

- Démontrons la loi de CLAUSIUS-CLAPEYRON:

La relation de Clapeyron donne les pentes des courbes de changement d'état d'un corps pur dans le diagramme $P=f(T)$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$$

pour une vaporisation:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T(v_g - v_l)}$$

en négligeant le volume du liquide devant celui de la vapeur,
en faisant l'hypothèse que la vapeur se comporte comme un gaz parfait:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T \frac{RT}{P}}$$

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

d'où, pour 1 mole

$$\frac{dP}{P} = \frac{L_v}{RT^2} dT$$

en supposant L_v constant, et en intégrant:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

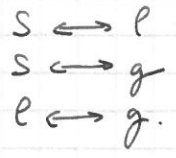
Si l'on prend $T_2 = T_{eb}$, dans ce cas $P_2 = P_{extérieure}$

Si $P_{extérieure} = 1 \text{ atm}$.

$$\ln \frac{1}{P_1} = - \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow \ln P_2 = + \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON.}$$

On définit ainsi le point triple pour lequel il y a un triple équilibre:



variance: $U = C + 2 - \varphi$ (aucune réaction.)

$$V = 1 + 2 - 3 = 0$$

la variance est nulle \rightarrow cet équilibre est défini par une pression et une température déterminées.

* le point critique (ou plutôt point supercritique).

Au delà de T_c, P_c , il existe un état fluide, intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux appelé fluide supercritique. Sur la courbe $P = f(v)$ on n'a aucune discontinuité (comme pour le gaz).

Les fluides ont des propriétés remarquables:

- ils présentent les caractéristiques de transport
- ils ont une masse volumique plus faible que celle des liquides

proches des liquides correspondants.

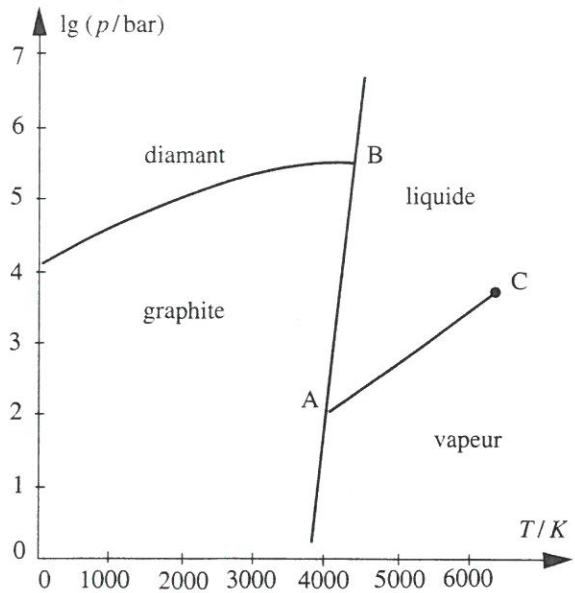
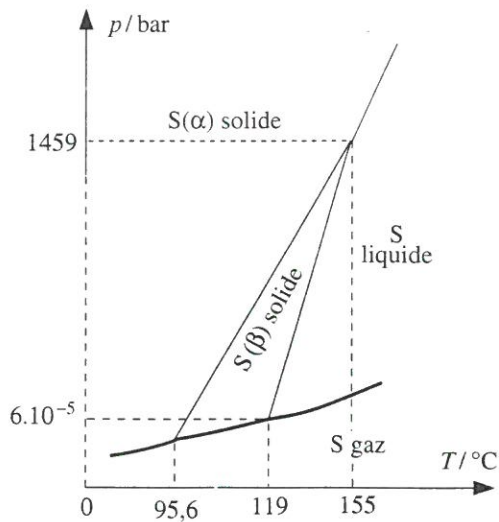
constituant chimique	masse volumique / g cm ⁻³		
	gaz	liquide	fluide supercritique
CO ₂	2 · 10 ⁻³	1,1	0,45
NH ₃	7,7 · 10 ⁻⁴	0,77	0,24
H ₂ O	8 · 10 ⁻⁴	1,000	0,34
C ₆ H ₁₂		0,66	0,23

Coordonnées du point critique

T (K)	P (bar)
304,2	73,8
405,6	114,0
647,3	221,1
507,3	30,3

- ils ont des viscosités beaucoup plus faibles que celles des liquides correspondants.
- ils ont un fort pouvoir solvant très supérieur à celui de leur liquide

Influence du polymorphisme de la phase solide sur le diagramme de stabilité: 66



4) Relation de Clapeyron:

Soit un point d'équilibre A entre une phase 1 et une phase 2, de coordonnées P et T et un point B d'équilibre entre ces deux phases de coordonnées P+dP et T+dT.

$$\left. \begin{array}{l} \text{en A: } g_1 = g_2 \\ \text{en B: } g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2 \end{array} \right\} \Rightarrow dg_1 = dg_2$$

$$dg_1 = -s_1 dT + v_1 dP \quad \text{et} \quad dg_2 = -s_2 dT + v_2 dP$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}$$

de même puisque $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ $\frac{dP}{dT} = \frac{h_1 - h_2}{T(v_1 - v_2)}$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{h_1 - h_2}{T(v_1 - v_2)}} \quad \text{Pente de la courbe.}$$

Cela permet de calculer en tous points les courbes de transitions dans le diagramme (P,T).