

2 – CHANGEMENTS D'ÉTAT DU CORPS PUR

LES CHANGEMENTS D'ÉTAT ont été étudiés à partir du 19^e siècle avec l'avènement des machines et des premiers procédés industriels. Le principe de la machine à vapeur est de créer de la vapeur d'eau dont la détente entraîne le mouvement d'une pièce mécanique; sa description passe donc nécessairement par l'étude du changement d'état liquide-vapeur. Le physicien britannique Thomas ANDREWS a été le premier à réaliser les graphiques qui portent son nom, qui permettent de décrire l'état physique d'un système en fonction de son volume et de sa pression. Ses expériences lui ont permis de mettre en évidence le point critique. L'étude de changements d'état a ensuite bénéficié des apports théoriques fondamentaux de Josiah Willard GIBBS à la thermodynamique : fonction enthalpie libre et potentiel chimique.

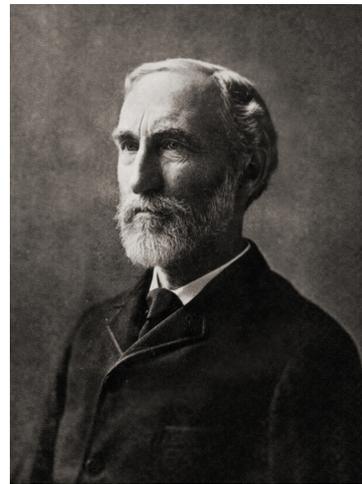
Les applications des changements d'état sont innombrables, aussi bien dans l'étude des phénomènes naturels que dans nombre de processus industriels. Les précipitations (pluie, neige) ou la fonte des glaces arctiques sont un paramètre majeur du climat et de son évolution. De nombreux systèmes naturels de régulation thermique sont basés sur un changement d'état (transpiration). Dans l'industrie, la distillation est utilisée intensivement à des fins de séparation.

En première année, on ne s'intéresse qu'aux changements d'état d'un corps pur, le cas des mélanges de deux constituants étant reporté à la deuxième année. Les mélanges plus complexes, fondamentaux en géologie, ne seront pas étudiés théoriquement dans le cours de sciences physiques.



*Yours most sincerely
Thomas Andrews.*

Thomas ANDREWS (1813 - 1885)
physicien irlandais



Josiah Willard GIBBS (1839 - 1903)
physicien américain

Vidéo sur le diagramme de phases :

<https://go.screenpal.com/watch/cY1ZQy8d8W>

Vidéo sur les courbes d'analyse thermique :

<https://go.screenpal.com/watch/cY1ZXn8KVM>

Plan du chapitre

1 Diagramme de phases d'un corps pur	3
1.1 Diagramme de phases en coordonnées (T, P)	3
1.2 Courbes de changement d'état	4
1.3 Point triple	5
1.4 Point critique et fluide supercritique	5
1.5 Diagramme de phases dans des cas plus complexes	6
2 Courbes d'analyse thermique ; variance	7
2.1 Courbes d'analyse thermique	7
2.2 Température de changement d'état	7
2.3 Enthalpie molaire de changement d'état	8
2.4 Retard au changement d'état	9
2.5 Variance	9
3 Étude de l'équilibre liquide-vapeur	10
3.1 Vapeur sèche et vapeur saturante	10
3.2 Pression de vapeur saturante	11
3.3 Cas d'une vaporisation dans l'air : évaporation et ébullition	12
3.4 Étude en coordonnées de Clapeyron	13
3.5 Détermination de la composition d'un système	15

Programme officiel – Premier semestre – **Thème E – énergie : conversion et transfert**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
E.1. Description microscopique et macroscopique d'un système Description d'un corps pur en équilibre diphasé. Corps pur en équilibre diphasé. Diagramme de phases (T, P) . Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (v, P) , pression de vapeur saturante, titre en vapeur.	Analyser un diagramme de phases (T, P) . Positionner les différentes phases d'un corps pur dans les diagrammes (T, P) et (v, P) .

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Diagramme de phases d'un corps pur

1.1 Diagramme de phases en coordonnées (T, P)

Un corps pur peut exister sous trois phases physiques usuelles, entre lesquelles il est possible de passer par des transformations appelées **changements d'état**, dont les noms sont précisés sur la figure 1.

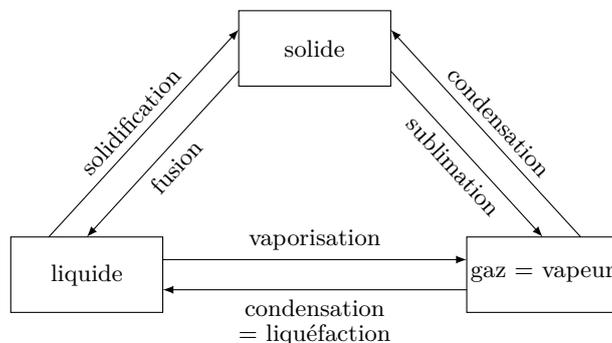
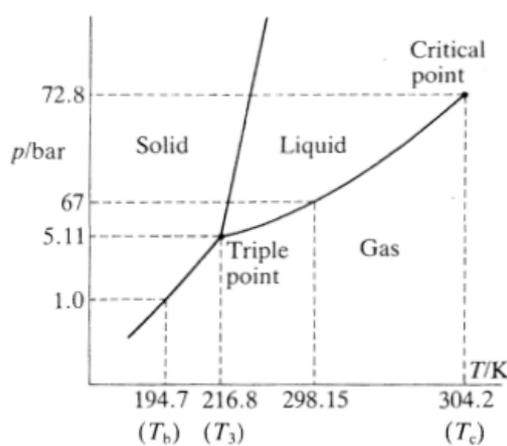


FIGURE 1 – Les différents changements d'état.

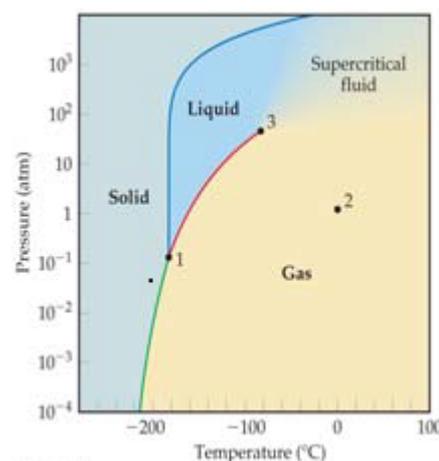
À une température et une pression données, un corps pur existe généralement sous une seule phase physique. Sur un diagramme en coordonnées (T, P) , on peut donc mettre en évidence trois domaines distincts : celui du solide, celui du liquide et celui du gaz. C'est le **diagramme de phases** du corps pur considéré. La figure 2a correspond au diagramme de phases expérimental du dioxyde de carbone¹.

Les domaines des différentes phases peuvent être retrouvés par des arguments de bon sens. D'une part, à T donnée, une augmentation de P fait évoluer le système vers des états plus condensés. En conséquence, le domaine des basses pressions (en bas) correspond à la phase la moins condensée, le gaz.

D'autre part, à P donnée, une augmentation de T fait évoluer le système vers des états plus désordonnés. Le domaine des basses températures (à gauche) est celui de la phase la moins désordonnée, le solide.



(a) dioxyde de carbone



(b) méthane

FIGURE 2 – Diagrammes de phases du dioxyde de carbone et du méthane.

Pour la totalité des corps purs connus, à l'exception de l'hélium², les domaines des trois phases solide, liquide et gaz s'organisent selon un diagramme analogue à celui de la figure 2a. L'allure apparente peut en revanche

1. L'échelle des ordonnées n'est pas linéaire. Source : P.W. Atkins, *Physical Chemistry* 4th ed., 1990, Oxford University Press.

2. Dans le cas de l'hélium, l'état solide n'est pas connu ; le diagramme de phases est donc particulier pour cet élément. Les deux isotopes principaux, ³He et ⁴He, ont en outre des propriétés très différentes à l'état liquide.

être modifiée selon la nature des échelles choisies en ordonnées (linéaire, logarithmique, etc). On donne à titre d'exemple le diagramme de phases du méthane (figure 2b), sur lequel le point 2 est représentatif des conditions régnant à la surface de la Terre : le méthane y est gazeux.

1.2 Courbes de changement d'état

Supposons qu'on parte d'un corps pur solide (point S sur la figure 3a), et qu'on augmente la température en maintenant la pression constante jusqu'à arriver au point L. Comme celui-ci est situé dans le domaine du liquide, il y a eu, à un certain moment, un changement d'état sol \rightleftharpoons liq. Celui-ci s'est déroulé au point F, situé sur la frontière entre les domaines du liquide et du solide, appelée la courbe de fusion. On met ainsi en évidence :

- la **courbe de fusion**, lieu des points où l'équilibre sol \rightleftharpoons liq est observé ;
- la **courbe de vaporisation**, lieu des points où l'équilibre liq \rightleftharpoons vap est observé ;
- la **courbe de sublimation**, lieu des points où l'équilibre sol \rightleftharpoons vap est observé.

La courbe de changement d'état est le lieu des points (T, P) pour lesquels l'équilibre physique entre les deux phases est observé.

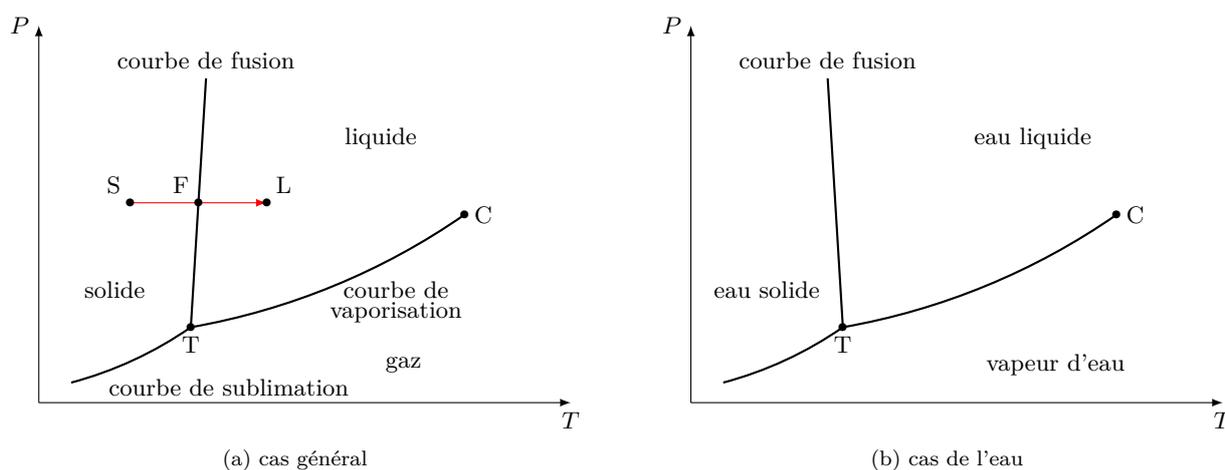


FIGURE 3 – Allure du diagramme de phases des corps purs.

Dans tous les cas, les courbes de sublimation et de vaporisation ont toujours une pente faiblement positive. Le cas de la courbe de fusion est plus compliqué ; en effet, elle est :

- toujours quasiment verticale,
- avec une pente positive très grande dans le cas général,
- avec une pente négative très grande dans certains cas particuliers, dont l'eau.

On peut montrer que la pente de la courbe de changement d'état est liée à la différence entre les volumes molaires des deux phases³. Ainsi, les courbes de sublimation et de vaporisation ont des pentes modérées toujours positives car le volume molaire du gaz est beaucoup plus grand que celui des phases condensées. En revanche, pour ce qui est de la courbe de fusion, deux situations sont observées. Dans la plupart des composés, à la température de changement d'état, le solide est plus dense que le liquide ; la pente de la courbe de fusion est alors positive, comme dans le cas de CO_2 . Il existe cependant quelques corps purs, en particulier l'eau H_2O (figure 3b) mais aussi l'argent Ag ou le bismuth Bi, pour lesquels le solide est moins dense que le liquide à la température de changement d'état ; la pente de la courbe de fusion est alors négative, et le diagramme de phases a alors l'allure⁴ présentée sur la figure 3b.

3. Il s'agit de la formule de Clapeyron, qui est totalement hors-programme.

4. L'allure du diagramme de phases de l'eau, y compris le signe de la pente de la courbe de fusion est à connaître.

1.3 Point triple

Il existe un point unique T , appelé le **point triple**, où les trois courbes de changement d'état sont concourantes. En ce point, les trois phases coexistent, c'est-à-dire que les trois équilibres entre phases sont simultanément observés : $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq} \rightleftharpoons \text{vap}$.

Si l'existence de ce point peut être montrée à l'aide d'arguments théoriques élaborés⁵, on peut simplement remarquer que si le solide est en équilibre avec le liquide, et que le liquide est en équilibre avec le gaz, alors le solide et le gaz coexistent et sont donc nécessairement en équilibre l'un avec l'autre.

Le point triple est unique, et correspond, pour un corps pur donné, à une pression P_t et une température T_t bien particulières et caractéristiques du corps considéré (tableau 1). Dans tous les cas, la pression du point triple P_t correspond à la pression la plus basse à laquelle le liquide peut exister. Si la courbe de fusion est à pente positive, la température du point triple T_t est également la plus basse température à laquelle le liquide peut exister.

corps	point triple		point critique	
	P_t	T_t	P_c	T_c
H ₂ O	610 Pa	273,16 K	$218 \cdot 10^5$ Pa	647,3 K
CO ₂	$5,11 \cdot 10^5$ Pa	216,8 K	$72,8 \cdot 10^5$ Pa	304,2 K

TABLE 1 – Coordonnées des points triple et critique.

1.4 Point critique et fluide supercritique

Il n'a été trouvé aucune limite aux courbes de fusion et de sublimation. En revanche, on constate expérimentalement que la courbe de vaporisation s'arrête en un point C , appelé le **point critique**, dont les coordonnées sont caractéristiques du corps pur considéré (tableau 1).

Les propriétés physiques à la température critique T_c sont très particulières : le mélange est opalescent et en constante agitation (avec impossibilité d'atteindre l'équilibre hydrostatique). Considérons la transformation qui fait passer de l'état gazeux (point G sur la figure 4) à l'état liquide (point L) par compression à température constante. Au passage par la courbe de vaporisation, on observe un changement d'état.

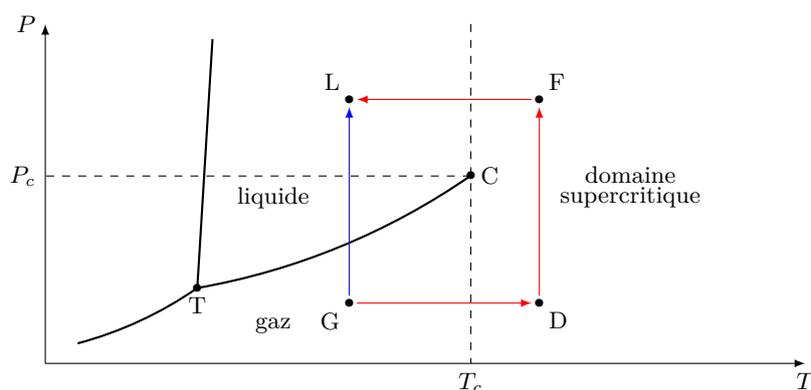


FIGURE 4 – Passage du gaz au liquide sans changement d'état.

La transformation $G \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow L$ mène du même état initial au même état final, mais en « faisant le tour » du point critique. Elle permet donc de passer de l'état gazeux à l'état liquide sans observer de changement d'état, puisqu'on ne croise jamais la courbe de vaporisation.

5. Il faut utiliser l'égalité des potentiels chimiques du corps pur dans les différentes phases à l'équilibre.

On doit en conclure que l'état liquide et l'état gazeux sont indistinguables « au-delà » du point critique ; le corps est dans un état qualifié de **fluide supercritique**. La question de savoir quelle est la frontière du domaine du liquide supercritique est délicate. On considère la plupart du temps que l'état supercritique correspond à $T > T_c$, mais on trouve également la double condition $T > T_c$ et $P > P_c$. En fait, chercher une frontière entre liquide et fluide supercritique ou entre gaz et fluide supercritique est contestable, puisque la transformation faisant le tour du point critique montre précisément que l'état liquide n'est pas fondamentalement différent de l'état gazeux. Il serait plus exact de dire qu'il existe un état fluide, qui se manifeste de deux manières différentes (liquide ou gaz) à basse pression et basse température.

Il n'en reste pas moins qu'au-delà de la température critique, certains corps ont des propriétés très intéressantes. Ainsi, le dioxyde de carbone supercritique a des applications dans l'industrie agroalimentaire, car il est un bon solvant des composés organiques. Il est par exemple utilisé pour extraire la caféine du café, opération réalisée en faisant circuler sur le café du CO_2 à température supérieure à celle du point critique (c'est assez facile avec ce composé car T_c n'est que de 31°C) et à haute pression. L'intérêt est double : d'une part CO_2 n'est pas un produit toxique⁶, et d'autre part, une fois l'extraction réalisée, il est facile de l'enlever du café à commercialiser puisqu'il suffit de revenir à température ambiante pour laquelle CO_2 est un gaz.

1.5 Diagramme de phases dans des cas plus complexes

La plupart des corps purs présentent un diagramme de phase plus compliqué que celui du dioxyde de carbone, car ils peuvent exister sous plusieurs phases solides distinctes, appelées **isomorphes** ou **variétés allotropiques**⁷. Le carbone pur à l'état solide, par exemple, peut exister sous forme de graphite (charbon) ou sous forme de diamant, sans compter des formes « exotiques »⁸.

Dans le cas où plusieurs isomorphes existent, le domaine du solide est divisé en autant de domaines que de formes solides différentes. À titre d'exemple, on donne sur la figure 5 le diagramme de phases complet de l'eau⁹. On remarque que dans les conditions observées à la surface de la Terre, un seul isomorphe de l'eau solide existe. Cependant, ceci n'est pas général : de nombreux métaux ont plusieurs formes allotropiques dans des conditions proches des conditions ambiantes. Comme elles ont des propriétés différentes, il faut veiller à utiliser la forme qui est intéressante uniquement dans le domaine (T, P) où elle est stable¹⁰. Dans certaines utilisations, au contraire, on utilise les différences de propriétés entre isomorphes¹¹.

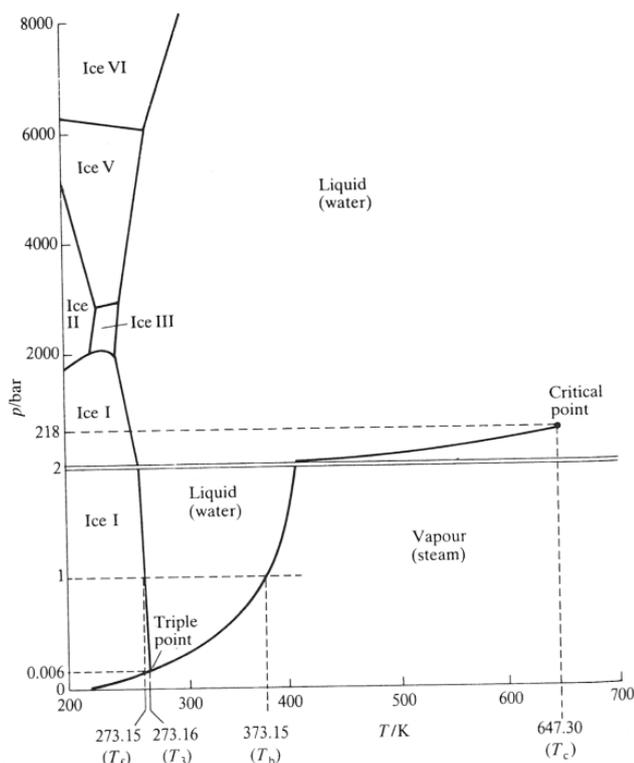


FIGURE 5 – Diagramme de phases complet de l'eau.

6. Il est sans aucune toxicité, contrairement au tétrachlorure de carbone CCl_4 qui était le solvant extracteur utilisé auparavant.

7. En toute rigueur, le terme variété allotropique est usuellement réservé au cas d'une substance composée d'un seul type d'élément. On parle des variétés allotropiques du carbone ou de l'oxygène, mais des isomorphes de l'oxyde de fer.

8. Les formes solides du carbone sont nombreuses et ont des géométries uniques : fullerènes (molécules en forme de ballon de football), nanotubes (tubes cylindriques creux), cônes, graphène (feuillelet d'épaisseur égale à un atome). Elles ont fait l'objet de plusieurs prix Nobel depuis 30 ans : prix Nobel de chimie en 1996 pour la découverte des fullerènes, prix Nobel de physique en 2010 pour les propriétés du graphène. Les propriétés physiques de ces structures sont très intéressantes et ont des applications potentielles très importantes dans le domaine de l'électronique.

9. Source : P.W. Atkins, *Physical Chemistry* 4th ed., 1990, Oxford University Press.

10. Par exemple, la structure métallique d'un pont ne doit pas changer de forme allotropique quand on passe de l'été à l'hiver : les différents isomorphes ayant des structures cristallines différentes, cela entraînerait une déformation irréversible du pont.

11. C'est le cas de certaines utilisations des alliages « à mémoire de forme ».

2 Courbes d'analyse thermique ; variance

2.1 Courbes d'analyse thermique

Considérons un changement d'état qui mène un système de l'état solide à l'état liquide, à pression constante. Il s'agit donc d'un déplacement horizontal sur le diagramme de phases (figure 6a) au cours duquel la température augmente, menant de la température initiale du solide T_1 à la température finale du liquide $T_2 > T_1$.

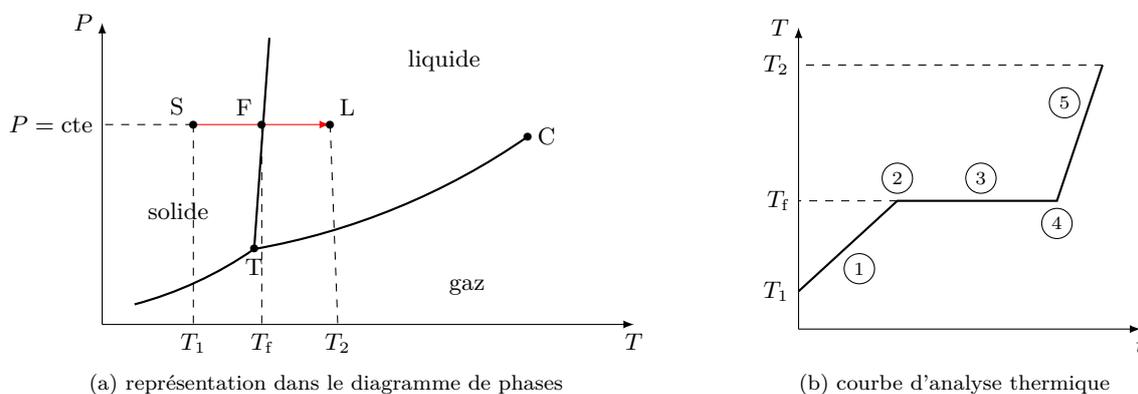


FIGURE 6 – Étude thermique de la fusion.

La **courbe d'analyse thermique** représente les variations de la température du système (le corps pur) au cours de la transformation, c'est-à-dire au cours du temps. C'est une courbe expérimentale, qui peut être réalisée en chauffant le corps pur de façon régulière, avec un dispositif délivrant une quantité d'énergie constante par unité de temps, autrement dit une puissance constante. La température est mesurée en continu au cours de l'expérience, et conduit typiquement au résultat de la figure 6b. La courbe d'analyse thermique fait apparaître 3 zones différentes, et 2 points particuliers.

- Dans la zone ①, on observe un échauffement du solide ; sa température augmente (de façon linéaire si on chauffe avec une puissance constante). Sur le diagramme de phases, on se déplace du point S au point F.
- En ②, on arrive au point F. La première goutte de liquide apparaît, l'équilibre physique $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$ est réalisé.
- Dans la zone ③, le solide se transforme petit à petit en liquide : la quantité de solide diminue et celle de liquide augmente, c'est-à-dire que l'équilibre $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$ se déplace dans le sens de la formation du liquide. Sur toute cette zone, on reste sur la courbe de fusion, c'est-à-dire au point F. La température du système reste donc constante, égale à celle du point F.
- En ④, le dernier grain de solide fond. C'est la **rupture de l'équilibre** $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$.
- Dans la zone ⑤, le système est entièrement liquide, et sa température augmente (linéairement si on chauffe à puissance constante). Sur le diagramme de phases, on se déplace du point F au point L dans le domaine du liquide.

Des courbes similaires peuvent être tracées pour les autres changements d'état passant d'un état ordonné à un état moins ordonné. Par ailleurs, lors du changement d'état inverse (du liquide au solide dans notre exemple), on observe la même courbe, mais parcourue dans l'autre sens.

2.2 Température de changement d'état

La température à laquelle le système se maintient pendant le changement d'état à pression constante (zone ③ dans la courbe d'analyse thermique) s'appelle la **température de changement d'état**. On distingue :

- la **température de fusion**, relative à l'équilibre $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$,
- la **température de vaporisation** ou **température d'ébullition**, relative à l'équilibre $\text{liq} \rightleftharpoons \text{gaz}$,
- la **température de sublimation**, relative à l'équilibre $\text{sol} \rightleftharpoons \text{gaz}$.

Les températures de changement d'état correspondent à la température du point représentatif du système sur une des courbes de changement d'état. Comme ces courbes ne sont pas verticales, il est évident que les températures de changement d'état **dépendent de la pression**. Par exemple, la courbe d'ébullition étant croissante, la température d'ébullition augmente avec la pression¹². Le cas de la fusion est cependant un peu différent : puisque la courbe de changement d'état est quasiment verticale, la température de fusion varie peu avec la pression, et reste proche de la température du point triple.

2.3 Enthalpie molaire de changement d'état

Une première évidence doit être rappelée : le passage d'un état plus condensé à un état moins condensé nécessite un apport d'énergie, ce qui signifie que cette transformation consomme de l'énergie. *A contrario*, le passage d'un état moins condensé à un état plus condensé nécessite d'extraire de l'énergie (comme dans une machine frigorifique), ce qui signifie que cette transformation libère de l'énergie.

Dans l'expérience précédente, on observe un **palier de température** lors du changement d'état. L'opérateur fournit de l'énergie et cependant, le système ne s'échauffe pas. Dès lors, que devient l'énergie fournie au système ? En fait, le passage de l'état solide à l'état liquide correspond au passage d'un système dans lequel les molécules sont ordonnées à un système dans lequel elles sont désordonnées. Ceci implique la rupture de liaisons intermoléculaires, ce qui nécessite de l'énergie. Dans le cas d'un corps pur, l'énergie fournie est intégralement utilisée à la dissociation des molécules, lors du passage d'un état ordonné à un état moins ordonné à pression constante.

On appelle **enthalpie molaire de changement d'état** ΔH_m ou **chaleur latente molaire** L_m en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, l'énergie à apporter au système pour faire passer 1 mol de corps pur d'un état ordonné à un état moins ordonné **à pression constante**.

On appelle **enthalpie massique de changement d'état** (h_f , h_v ou h_s) ou **chaleur latente massique** en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$, qui correspond à l'énergie à fournir pour faire passer 1 kg de corps pur d'un état ordonné à un état moins ordonné **à pression constante**.

Ainsi définie, une enthalpie molaire ou massique de changement d'état est une grandeur **toujours positive**, puisque le changement d'état considéré nécessite un apport d'énergie. On distingue :

- l'**enthalpie molaire de fusion** ΔH_{fm} ou chaleur latente molaire de fusion L_{fm} (passage de l'état solide à l'état liquide),
- l'**enthalpie molaire de vaporisation** ΔH_{vm} ou chaleur latente molaire de vaporisation L_{vm} (passage de l'état liquide à l'état gazeux),
- l'**enthalpie molaire de sublimation** ΔH_{sm} ou chaleur latente molaire de sublimation L_{sm} (passage de l'état solide à l'état gazeux).

Les grandeurs massiques correspondantes (Δh_f , Δh_v et Δh_s , encore notés ℓ_f , ℓ_v et ℓ_s) leur sont reliées selon : $L_m = M \ell$, avec M la masse molaire du corps pur étudié. Pour une application numérique, il ne faut pas oublier de convertir la masse molaire en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Lors du passage d'un état plus condensé à un état moins condensé d'une quantité de matière n ou d'une masse m d'un corps pur, l'opérateur fournit une énergie égale à $n \times \Delta H_m = m \times \Delta h$. Par exemple l'énergie à fournir pour vaporiser $V = 1 \text{ L}$ d'éthanol, sachant que l'enthalpie massique de vaporisation de l'éthanol vaut $\ell_v = 840 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, est : $m \times \ell_v = \rho V \ell_v = d \rho_{\text{eau}} V \ell_v = 655 \text{ kJ}$.

À l'inverse, lors du passage d'une quantité de matière n ou d'une masse m d'un état moins condensé à un état plus condensé, l'opérateur fournit une énergie égale à $-n \times \Delta H_m = -m \times \Delta h$. Cette énergie à fournir est négative, ce qui signifie que le système restitue de l'énergie à l'opérateur. Par exemple, l'énergie dégagée par la solidification de 1 kg d'étain (enthalpie massique de fusion : $\ell_f = 59,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) vaut $m \ell_f = 59,6 \text{ kJ}$.

12. L'eau bout nettement en-dessous de 100°C au sommet de l'Everest. Inversement, dans un autocuiseur (« cocotte-minute »), on maintient le système sous pression, ce qui a pour effet de faire bouillir l'eau au-dessus de 100°C ; la température maximale atteinte par le mélange en cours de cuisson est donc supérieure à celle qui est atteinte lorsque le système est à la pression atmosphérique, d'où une diminution du temps de cuisson.

2.4 Retard au changement d'état

Lorsqu'on effectue un refroidissement d'une masse d'eau sous pression atmosphérique, en opérant très lentement et en veillant à garder bien immobile le récipient, on peut observer la courbe d'analyse thermique de la figure 7.

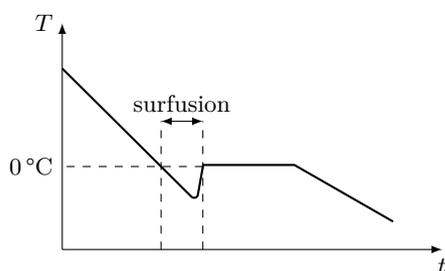


FIGURE 7 – Surfusion de l'eau.

On constate qu'il existe un moment pendant lequel le système contient de l'eau liquide sous pression atmosphérique à $T < 0^\circ\text{C}$, c'est-à-dire sous la température de fusion à la pression de l'expérience. Le changement d'état n'est donc pas intervenu lorsque le système est parvenu dans les conditions où il aurait dû avoir lieu ; on parle de **retard au changement d'état**. Dans ce cas particulier, il s'agit de **surfusion** (retard à la solidification d'un liquide), mais il existe aussi la **surchauffe** (retard à la vaporisation d'un liquide) et la **sursaturation** (retard à la condensation d'un gaz).

Le retard au changement d'état ne subsiste que si on n'a pas dépassé la température de changement d'état de façon trop importante (jusqu'à -39°C tout de même pour la surfusion de l'eau !). Une quelconque perturbation du système (choc, poussière, compression sonore, etc) suffit à déclencher le changement d'état, de façon alors très brusque. Lors d'un retard au changement d'état, le système n'est pas dans son état le plus stable (en-dessous de 0°C par exemple, l'état stable de l'eau est le solide, pas le liquide) pour des raisons cinétiques ; on dit que le système est dans un **état métastable**.

Les retards au changement d'état surviennent dans la nature. Il peut y avoir sursaturation dans l'atmosphère lorsque de la vapeur d'eau ne se liquéfie pas ou ne se solifie pas ; on peut provoquer le changement d'état en faisant exploser une fusée dans l'atmosphère. Il peut aussi y avoir surfusion lorsque l'eau d'un lac ou de la mer descend en-dessous de 0°C par temps calme ¹³.

2.5 Variance

Un corps pur est un système divariant ; les deux paramètres intensifs les plus pertinents pour décrire le système sont la température T et la pression P . En fonction du nombre de phases présentes dans le système, la variance peut être inférieure à 2.

Dans le cas d'une seule phase, combien peut-on choisir de paramètres pour fixer l'état du système ? Prenons le cas d'un système solide. L'opérateur peut choisir un nombre infini de températures, par exemple toutes les températures $T < T_t$ (si la pente de la courbe de fusion est positive). On choisit T_1 . Il reste une infinité de

13. Un exemple célèbre est celui des chevaux du Lac Ladoga, magnifiquement raconté par l'écrivain italien Curzio MALAPARTE. Son récit est tenu pour plausible par l'astrophysicien Hubert REEVES, mais certains le tiennent pour sorti de l'imagination de son auteur. Le doute est d'autant plus grand qu'il n'existe aucune photographie de l'événement. Le récit de MALAPARTE se situe en octobre 1941 lorsque de violents combats opposèrent les armées soviétique et allemande à la frontière finno-soviétique près de la ville de Léninegrad (actuellement Saint-Petersbourg). Des centaines de chevaux de l'artillerie soviétique, pris au piège d'une forêt en flamme, se réfugièrent dans le lac.

« Le lac, à cet endroit, est peu profond : pas plus de deux mètres, mais à une centaine de mètres du rivage, le fond tombe à pic. Serrés dans cet espace réduit [...] entre l'eau profonde et la muraille de feu, tout tremblant de froid et de peur, les chevaux se groupèrent en tendant la tête hors de l'eau. Les plus proches de la rive, assaillis dans le dos par les flammes, se cabraient, montaient les uns sur les autres [...]. Dans la fureur de la mêlée, ils furent pris par le gel. Pendant la nuit, ce fut le vent du Nord [...]. Le froid devint terrible. Tout à coup, avec un son vibrant de verre qu'on frappe, l'eau gela. La mer, les lacs, les fleuves gèlent brusquement, l'équilibre thermique se brisant d'un moment à l'autre. Même l'eau de mer s'arrête au milieu de l'air, devient une vague de glace courbée et suspendue dans le vide. Le jour suivant, lorsque les premières patrouilles [...] arrivèrent au bord du lac, un effroyable et merveilleux spectacle s'offrit à leurs yeux. Le lac était comme une immense plaque de marbre blanc sur laquelle étaient posées des centaines et des centaines de têtes de chevaux. Les têtes semblaient coupées net au couperet. Seules elles émergeaient de la croûte de glace. Toutes les têtes étaient tournées vers le rivage. Dans les yeux dilatés, on voyait encore briller la terreur comme une flamme blanche. Près du rivage, un enchevêtrement de chevaux féroce ment cabrés émergeait de la prison de glace. »

Curzio MALAPARTE, *Kaputt*, 1946
trad. Juliette Bertrand, éd. Gallimard

pressions P_1 possibles pour être dans le domaine du solide. L'opérateur a donc pu choisir deux paramètres intensifs ; la variance du corps pur monophasique est 2.

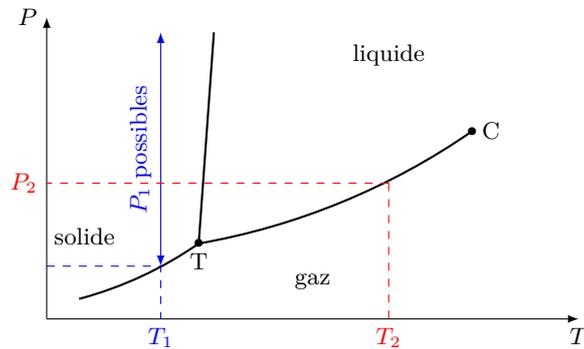


FIGURE 8 – Variance dans les différentes zones du diagramme de phases.

Supposons maintenant qu'on veuille un système dans lequel le gaz et le liquide sont en équilibre, c'est-à-dire un système biphasique. L'opérateur peut choisir n'importe quelle température T_2 entre le point triple et le point critique $T_t < T_2 < T_c$. Cependant, à l'équilibre sol \rightleftharpoons liq, le point représentatif du système est sur la courbe de fusion. À température T_2 fixée, la pression P_2 est unique. L'opérateur ne peut donc choisir qu'un seul paramètre intensif ; la variance du corps pur biphasique est 1.

Ceci peut aussi se voir sur la courbe d'analyse thermique (figure 6b), réalisée à P constante (la pression est donc choisie). Dans la partie ① du système monophasique, la température peut varier tout en restant dans le domaine du solide. En revanche, dans la partie ③, où le solide et le liquide sont à l'équilibre, la température prise par le système est unique.

Dans le cas d'un corps pur, si φ est le nombre de phases du système, la variance vérifie¹⁴ : $v = 3 - \varphi$, formule qui n'est pas à connaître.

3 Étude de l'équilibre liquide-vapeur

L'équilibre liquide-vapeur revêt une importance particulière à plus d'un titre. Il est responsable de phénomènes météorologiques courant comme la pluie. Il est également utilisé dans de nombreuses applications technologiques : centrales électriques, machines frigorifiques, moteurs thermiques, sur lesquels nous reviendrons ultérieurement.

3.1 Vapeur sèche et vapeur saturante

Dans un récipient initialement vide et maintenu à une température constante, on injecte petit-à-petit un liquide (par exemple de l'éthanol). On observe alors la vaporisation spontanée du liquide. En effet, amener un liquide à pression très faible revient à l'amener dans le domaine du gaz dans le diagramme de phases ; par conséquent, il subit une transformation qui le fait passer dans son état le plus stable sous les conditions ambiantes.

Placé dans du vide, un liquide se vaporise spontanément.

14. Cette formule est un cas particulier de la formule de Gibbs, également connue sous le nom de règle des phases, qui donne la variance d'un système polyphasique dans le cas général.

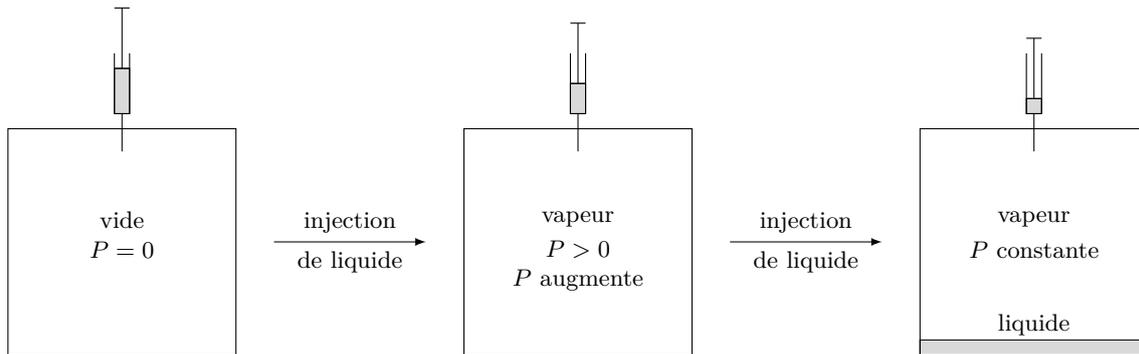


FIGURE 9 – Injection progressive de liquide dans une enceinte vide.

Si on poursuit l'injection du liquide, la quantité de vapeur augmente progressivement, et la pression augmente. À un certain moment, le liquide introduit ne se vaporise plus et s'accumule au fond du récipient, tandis que la pression reste constante (figure 9). L'injection de davantage de liquide augmente le niveau de celui-ci au fond du récipient et diminue le volume de la phase vapeur ; comme la pression reste constante, de la vapeur se liquéfie donc progressivement lorsqu'on rajoute du liquide. Sur le diagramme de phases, la vaporisation du liquide entraîne un déplacement vertical vers le haut (augmentation de pression à température constante, indiqué sur la figure 10), jusqu'à atteindre la courbe de vaporisation. La pression ne peut alors plus augmenter tant qu'il y a de la vapeur.

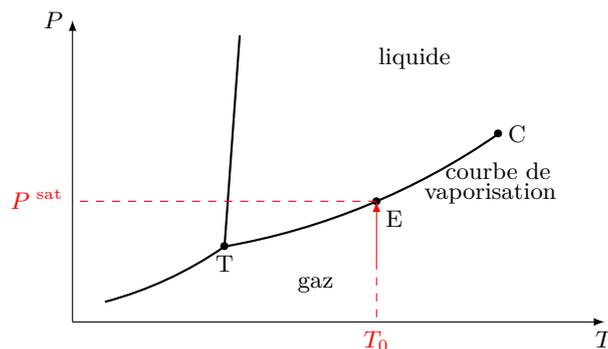


FIGURE 10 – Vapeur sèche et vapeur saturante.

Il ressort de ce qui précède que la vapeur peut exister sous deux conditions différentes : seule ou en équilibre avec le liquide.

- En l'absence de liquide, le gaz est qualifié de **vapeur sèche**.
- En équilibre avec le liquide, le gaz est qualifié de **vapeur saturante**.

Pour certains corps, comme le diiode I_2 , pour lesquels la température du point triple est supérieure à la température ambiante, on observe la formation du solide et non du liquide au-delà d'une certaine pression. Les deux types de situations, vapeur sèche ou saturante, existent de la même façon en l'absence ou en présence du solide.

3.2 Pression de vapeur saturante

On a ainsi mis en évidence que, pour un corps pur, il existe une limite supérieure de la pression de la phase vapeur, appelée la **pression de vapeur saturante** P^{sat} , mise en évidence sur le diagramme de phases de la figure 10.

- $P < P^{\text{sat}}$ \Leftrightarrow la vapeur est sèche.
- $P = P^{\text{sat}}$ \Leftrightarrow la vapeur est saturante.

Le diagramme de phases met en évidence que la pression de la vapeur ne peut jamais excéder la pression de vapeur saturante, sans quoi elle se trouverait dans le domaine du liquide !

Puisque la courbe de vaporisation est de pente non nulle, la **pression de vapeur saturante dépend de la température**, parfois de façon très importante, comme dans le cas de l'eau (tableau 2).

T (K)	273,16 (pt triple)	373,15	647,3 (pt critique)
P^{sat} (bar)	$6,1 \cdot 10^{-3}$	1,013	218

TABLE 2 – Pression de vapeur saturante de l'eau à différentes températures.

D'autre part, la pression de vapeur saturante à pression donnée est variable d'un corps à l'autre. On donne à titre d'exemple dans le tableau 3 sa valeur pour différentes substances à 20 °C. La pression de vapeur saturante est un indicateur de l'aptitude d'un composé à se vaporiser, c'est-à-dire de sa **volatilité**. Plus un corps a une pression de vapeur saturante faible, moins la quantité de vapeur en équilibre avec le liquide est grande (corps pur peu volatil). Inversement un liquide de pression de vapeur saturante élevée (corps très volatil) est surmonté d'une quantité importante de vapeur.

substance	éther	éthanol	eau	mercure
P^{sat} (bar)	$5,86 \cdot 10^{-1}$	$5,86 \cdot 10^{-2}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$

TABLE 3 – Pression de vapeur saturante de quelques corps à 20 °C.

La pression de vapeur saturante est un critère de pureté d'un liquide. En effet, la pression de vapeur saturante d'une substance donnée dépend de la composition du liquide avec lequel la vapeur est en équilibre¹⁵.

3.3 Cas d'une vaporisation dans l'air : évaporation et ébullition

Dans le cas où on réalise l'ébullition d'un liquide pur dans l'air, ce qui est un cas très fréquent, le liquide est bien un corps pur, mais le gaz est un mélange d'air et de la substance vaporisée. Que représente alors la pression de vapeur saturante ? Dans la suite, on raisonne sur l'exemple de l'eau, mais le raisonnement est valable pour n'importe quel corps pur.

3.3.1 Évaporation et ébullition

Considérons un verre ou une bouteille partiellement remplis d'eau et fermée. Abandonnés assez longtemps à température ambiante (autour de 20 °C), on peut facilement remarquer que des gouttes d'eau apparaissent sur les parois au-dessus du niveau du liquide. Ces gouttes n'ont pu que se former à partir de vapeur d'eau qui s'est condensée, et par voie de conséquence, de la vapeur d'eau s'est formée au-dessus du liquide. Pourtant la température d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique habituelle est de 100 °C : la **vaporisation d'un liquide se produit même à une température inférieure à sa température d'ébullition**. Quelle est alors la différence avec une ébullition ?

15. Cette dépendance est quantifiable ; c'est la loi de Raoult, qui est hors programme. Connaissant la pression de vapeur saturante d'un liquide pur, il est possible de déterminer la quantité d'une impureté connue en mesurant la pression de vapeur saturante du liquide impur. De même, si on connaît la quantité d'impureté, la mesure de la pression de vapeur saturante du liquide impur permet de déterminer la masse molaire de l'impureté, et donc de l'identifier. Cette technique est appelée la tonométrie.

En réalité, deux phénomènes différents se produisent. À pression donnée, tant que la température est inférieure à la température d'ébullition, la vaporisation se fait selon le processus d'**évaporation** ; ceci correspond à un passage des molécules de la phase liquide à la phase vapeur au niveau de la surface du liquide. Sous l'action de chocs de molécules gazeuses sur la surface du liquide, certaines molécules du liquide passent en phase vapeur.

À la température d'ébullition, l'énergie disponible dans le liquide est suffisante pour que le passage en phase vapeur se fasse au sein même du liquide : des bulles de gaz sont formées dans le volume du liquide, et remontent jusqu'à la surface libre ; c'est l'**ébullition** proprement dite.

3.3.2 Interprétation en terme de pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante de l'eau à 20 °C est $P^{\text{sat}} = 2,34 \cdot 10^{-2}$ bar, ce qui signifie que de l'eau liquide est en équilibre avec de l'eau vapeur sous la pression $2,34 \cdot 10^{-2}$ bar à 20 °C ; la vapeur est formée par un processus d'évaporation. Si on considère que les gaz sont parfaits, ils sont sans interaction les uns avec les autres, et la présence de la vapeur d'eau est indépendante de la présence des autres gaz de l'air ; la pression de vapeur saturante correspond alors à la pression partielle de la vapeur d'eau à l'équilibre¹⁶.

Dans un mélange d'espèces gazeuses, P^{sat} est la limite supérieure de la pression partielle de la vapeur du corps pur en équilibre avec son liquide.

Imaginons qu'on chauffe de l'eau contenue dans une casserole fermée par un couvercle non hermétique, de sorte que la pression reste constante, égale à la pression atmosphérique de 1 bar. Comme P^{sat} augmente avec la température, au fur et à mesure du chauffage, la proportion de vapeur d'eau dans le gaz présent entre le liquide et le couvercle augmente : la vapeur d'eau chasse progressivement l'air présent. À une certaine température, précisément 100 °C, la pression de vapeur saturante de l'eau vaut 1 bar, autrement dit le gaz qui surmonte le liquide n'est plus constitué que de vapeur d'eau (tout l'air a été chassé). La température d'ébullition correspond donc à la température à laquelle la pression de vapeur saturante de l'eau est égale à la pression totale du gaz. Ceci est logique : le gaz n'est plus un mélange puisqu'il est constitué uniquement de vapeur d'eau, et on retrouve le cas du corps pur.

3.4 Étude en coordonnées de Clapeyron

L'étude d'un changement d'état peut difficilement se faire à l'aide du diagramme de phases en coordonnées (T, P) . En effet, durant tout le changement d'état, le système est représenté par un unique point, ce qui ne permet pas de rendre compte de la variation des quantités des deux phases. Il est en revanche très commode pour beaucoup d'applications, en particulier les calculs d'échange d'énergie au cours des changements d'état, de connaître la variation du volume du système en fonction de la pression. Il est dès lors intéressant de représenter l'évolution du système en **coordonnées de Clapeyron**, donnant la pression P en fonction du volume molaire V_m ou du volume massique v , ou en fonction du volume, ce qui revient au même pour un système fermé.

Par des expériences de compression, ANDREWS a mesuré les évolutions de la pression d'un système fluide en fonction de son volume molaire V_m , pour différentes températures gardées constantes au cours de chaque expérience. Les courbes suivies par le système dans le diagramme (V_m, P) sont appelées les **isothermes d'Andrews**. Pour le dioxyde de carbone, on obtient le faisceau de courbes de la figure 11, qui met en évidence deux comportements très différents en fonction de la température¹⁷.

Dans le cas où la température du système est supérieure à la température critique ($T > T_c$), comme pour l'isotherme à 50 °C sur la figure 11, on observe une variation de P en fonction de V_m sans point particulier. On reste dans le domaine du fluide supercritique ; aucun changement d'état n'est observé¹⁸.

16. En revanche, les choses sont beaucoup plus compliquées si on a un mélange de deux ou plusieurs liquides qu'on vaporise. Cela sera étudié en seconde année.

17. Source : P.W. Atkins, *Physical Chemistry* 4th ed., 1990, Oxford University Press.

18. L'isotherme a d'ailleurs une forme d'hyperbole, ce qui est interprétable en première approximation à l'aide de l'équation des gaz parfaits : $P = nRT/V$, avec n et T constants sur une isotherme et pour une quantité de corps donnée.

En-dessous de la température critique, soit pour $T < T_c$, le comportement est plus complexe. Considérons de la vapeur en l'absence de liquide, initialement à 20 °C (point A sur la figure 11), et effectuons une compression isotherme (soit à T constante)¹⁹.

- Entre A et V, la vapeur est sèche ; sa pression augmente à température constante. On remonte donc l'isotherme.
- En V, la pression atteint P^{sat} ; la vapeur devient saturante, et la première goutte de liquide apparaît.
- Entre V et L, le changement d'état se produit ; la quantité de vapeur diminue au profit du liquide. La vapeur restant saturante, la pression reste constante égale à P^{sat} .
- En L, la dernière bulle de gaz disparaît. Le système ne contient plus que du liquide.
- Entre L et F, la compression entraîne l'augmentation de la pression du liquide, son volume restant quasiment constant puisqu'il est quasiment incompressible.

Partant du liquide (point F) et opérant une détente à température constante, on parcourt la même courbe dans le sens inverse.

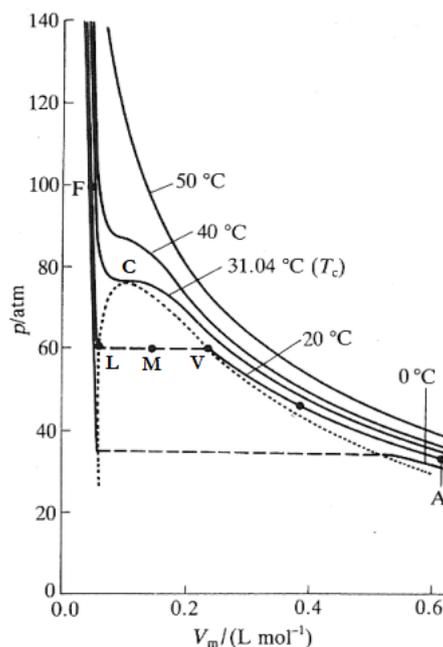


FIGURE 11 – Isothermes d'Andr es de CO₂.

Le lieu des points où la première goutte de liquide apparait (ou le lieu des points où la dernière goutte de liquide disparaît, cela dépend du sens dans lequel on réalise le changement d'état) est appelé la **courbe de rosée**. Le lieu des points où la première bulle de vapeur apparait (ou le lieu des points où la dernière bulle de vapeur disparaît) est la **courbe d'ébullition**. Ces deux courbes se rejoignent au niveau du point critique, où elles sont tangentes à l'isotherme critique (figure 12a).

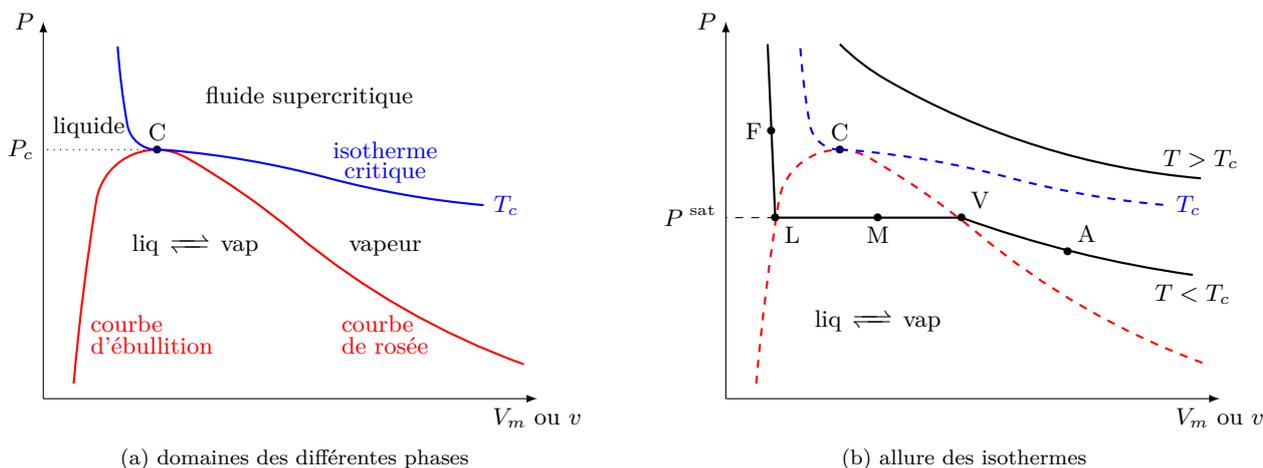


FIGURE 12 – Diagramme d'Andr es d'un corps pur.

Pour un corps pur quelconque le diagramme d'Andr es présente 4 domaines distincts (figure 12), délimités par l'isotherme critique et les courbes de rosée et d'ébullition.

- Au-dessus de l'isotherme critique, c'est le domaine du fluide supercritique. Les isothermes sont proches de branches d'hyperboles.

19. L'isotherme critique, correspondant à $T = T_c$, présente une forme particulière, avec un point d'inflexion et une tangente horizontale au niveau du point critique C. Son étude n'est pas au programme.

- Entre l'isotherme critique et la courbe de rosée, on est dans le domaine de la vapeur sèche. Les isothermes sont approximativement des portions d'hyperbole.
- Entre l'isotherme critique et la courbe d'ébullition se trouve le domaine du liquide. Celui-ci étant un état condensé, son volume ne peut pas diminuer beaucoup, et la pente des isothermes est très grande (ils sont quasiment verticaux).
- En-dessous des courbes de rosée et d'ébullition, c'est le domaine de l'équilibre liq \rightleftharpoons vap. La vapeur saturante est au contact du liquide. La pression est alors égale à P^{sat} , et les isothermes sont horizontaux.

Pour tracer à la main un diagramme avec les isothermes d'Andrews, on veillera à deux points si on veut disposer d'un diagramme schématisé mais réaliste. Concernant les courbes de changement d'état, elles sont très disymétriques :

- la courbe d'ébullition est presque verticale,
- la courbe de rosée est beaucoup moins pentue.

D'autre part, concernant une isotherme $T < T_c$, le tracé doit :

- avoir une allure hyperbolique dans le domaine de la vapeur,
- être parfaitement horizontal dans le domaine biphasique,
- être quasiment vertical dans le domaine du liquide.

Terminons en précisant que les isothermes d'Andrews tracées dans un diagramme en coordonnées de Clapeyron sont des données expérimentales. Les valeurs numériques lues sur ces diagrammes sont donc des valeurs exactes (aux incertitudes de mesure près), et non des valeurs issues d'un modèle.

3.5 Détermination de la composition d'un système

3.5.1 Le système est-il monophasique ou biphasique ?

Des questions classiques portent sur la nature monophasique ou biphasique d'un système qu'on soumet à certaines conditions, comme dans les énoncés suivants.

- Dans une enceinte de volume V initialement vide et maintenue à la température constante T_0 , on introduit une quantité de matière n d'une substance. Le système est-il vapeur, liquide ou biphasique ?
- À partir d'une quantité de matière n de vapeur, initialement sèche dans un volume V_0 , on comprime de façon isotherme à la température T_0 jusqu'à parvenir à un volume V . Le système final est-il vapeur, liquide ou biphasique ?

Une première méthode consiste à utiliser deux propriétés vues précédemment : d'une part le fait qu'un liquide introduit dans du vide se vaporise, et d'autre part que la pression de la vapeur formée ne peut pas excéder la pression de vapeur saturante. Autrement dit, si tout le liquide se vaporise et que la pression est inférieure à P^{sat} , alors l'état obtenu est bien l'état final (vapeur sèche). S'il y a trop de liquide, alors il ne peut pas entièrement se vaporiser, sans quoi la pression finale sera supérieure à P^{sat} , ce qui est impossible ; on a alors un reste de liquide et la vapeur est saturante. On peut alors faire un raisonnement par l'absurde.

Méthode 1 pour déterminer si un système est monophasique ou biphasique.

Dans l'hypothèse où on assimile la vapeur à un gaz parfait et sachant qu'un liquide en présence de vide se vaporise.

- On suppose que toute la substance se vaporise et on calcule la pression de la vapeur.
- Si $P < P^{\text{sat}}$, toute la substance est sous forme de vapeur sèche, et sa pression est celle calculée précédemment.
- Si $P > P^{\text{sat}}$, c'est impossible et l'hypothèse est fautive. La vapeur est donc saturante et $P = P^{\text{sat}}$.

Prenons l'exemple d'une enceinte initialement vide de volume V , dans laquelle on introduit un volume $V_0 = 100\text{ mL}$ de chloroforme (CHCl_3) liquide en maintenant la température à $T_0 = 20^\circ\text{C}$. On cherche à déterminer sous quel état physique le chloroforme se trouve dans les deux cas suivants : $V = 500\text{ L}$ et $V = 50\text{ L}$. On dispose des données du tableau 4.

Pression de vapeur saturante	$P^{\text{sat}} = 0,213 \text{ bar}$
Masse molaire	$M = 119,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique du liquide	$\rho = 1,45 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

TABLE 4 – Données relatives au chloroforme à 20 °C.

La quantité de matière de chloroforme introduit est : $n = m/M = V_0\rho/M$. On sait que du liquide placé dans le vide se vaporise ; on est donc certain que de la vapeur se forme. Supposons que la totalité du liquide passe en phase vapeur, dont le volume est alors celui de l'enceinte. L'équation des gaz parfaits permet d'évaluer la pression atteinte, en faisant attention à ne pas confondre le volume du système étudié (le volume V de l'enceinte) et le volume V_0 de liquide introduit :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{V_0\rho RT}{MV}$$

Si $V = 500 \text{ L} = 0,5 \text{ m}^3$, on obtient $P = 0,059 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,059 \text{ bar}$. Cette valeur est inférieure à la pression de vapeur saturante ; la totalité du chloroforme s'est donc vaporisé et le système est monophasique, constitué de vapeur sèche sous la pression 0,059 bar.

Si $V = 50 \text{ L} = 0,05 \text{ m}^3$, la pression calculée est $P = 0,59 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, qui est supérieure à P^{sat} , ce qui est impossible. L'hypothèse d'une vaporisation totale du liquide est donc fautive ; il reste du liquide non vaporisé et le système est biphasique. La vapeur surmontant le liquide est saturante et sa pression est P^{sat} .

Cette méthode a l'avantage de la simplicité, puisqu'on n'a besoin que de l'équation des gaz parfaits. Elle est cependant approximative, car le modèle du gaz parfait n'est pas très bon pour de la vapeur saturante. La réponse obtenue n'est donc fiable que si le résultat obtenu est nettement différent de la pression de vapeur saturante.

Il est possible d'avoir une réponse plus rigoureuse en utilisant le diagramme en coordonnées de Clapeyron, à condition d'en disposer pour le corps pur étudié. Commençons par préciser ce qu'on lit sur les points particulier de ces diagrammes.

Imaginons qu'on parte d'une masse m de vapeur sèche dans une enceinte de volume V et maintenue à la température T_0 , de sorte que le volume massique du système $v_A = V/m$ soit celui du point A. On se trouve dans le domaine de la vapeur sèche qui est l'état physique du système. Par compression à température constante, on augmente la pression du système en suivant l'isotherme T_0 . Le volume massique du système diminue car le volume du gaz diminue pour une masse constante.

Lorsqu'on arrive au point V, le système est composé uniquement de vapeur mais elle est maintenant à la pression de vapeur saturante. L'abscisse du point V correspond donc au volume massique de la vapeur saturante, soit la vapeur sous la pression P^{sat} à la température T_0 . Tout système ou sous-système constitué de vapeur saturante à T_0 a ce volume molaire.

Si on comprime encore, le volume massique du système continue de diminuer, et la vapeur se liquéfie progressivement. Au point L, le système ne contient plus que du liquide à la pression P^{sat} , liquide parfois qualifié de saturant. L'abscisse du point L est donc le volume massique du liquide saturant à la température T_0 . Comme le liquide est quasiment incompressible, son volume massique est presque constant, et il n'est pas besoin de préciser que le liquide est ou non saturant. Finalement, l'abscisse du point L est le volume massique du liquide à T_0 , soit : $v_{\text{liq}} = 1/\rho_{\text{liq}}$.

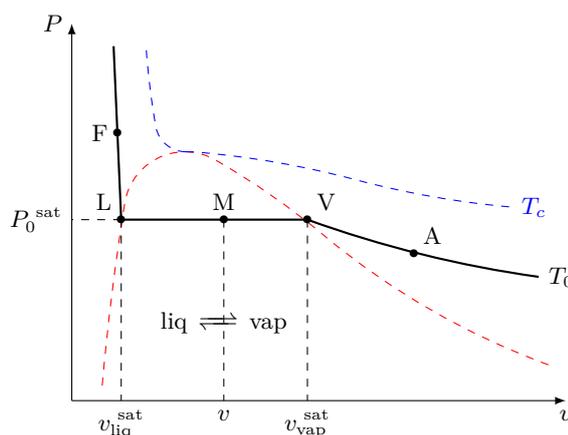


FIGURE 13 – Volumes massiques du liquide et de la vapeur saturants.

Les volumes massique du liquide et de la vapeur saturante à T_0 sont des données expérimentales, car elles sont lues sur le diagramme d'Andrews, qui est un diagramme expérimental. Pour une température fixée T_0 , le point représentatif du système se trouve sur l'isotherme correspondant, et peut être placé en calculant son volume massique qui donne la valeur de l'abscisse sur le diagramme. On peut alors déterminer dans quel domaine le point représentatif du système se trouve.

Méthode 2 pour déterminer si un système est monophasique ou biphasique.

On suppose qu'on connaît la masse m (ou la quantité de matière n) de la substance, le volume V de l'enceinte et la température T .

- On calcule le volume massique $v = V/m$ (ou le volume molaire $V_m = V/n$) du système.
- On place le point représentatif du système sur le diagramme en coordonnées de Clapeyron sur l'isotherme à T et à l'abscisse v (ou V_m).
- On détermine dans quel domaine on se trouve.

Prenons l'exemple d'une enceinte initialement vide de volume V , dans laquelle on introduit 1 mol de chloroforme (CHCl_3) liquide en maintenant la température à 20°C . On cherche l'état physique du système dans les trois cas suivants : $V = 500\text{ L}$, $V = 50\text{ L}$ et $V = 50\text{ mL}$.

Volume massique de la vapeur saturante	$v_{\text{vap}}^{\text{sat}} = 0,96\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
Masse molaire	$M = 119,4\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique du liquide	$\rho = 1,45\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

TABLE 5 – Données relatives au chloroforme à 20°C .

Commençons par déterminer le volume massique du chloroforme liquide : $v_{\text{liq}} = 1/\rho_{\text{liq}} = 6,9 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Calculons le volume massique du système dans les trois cas. On a introduit une masse $m = nM = 119,4\text{ g} = 119,4 \cdot 10^{-3}\text{ kg}$ de chloroforme.

Si le volume de l'enceinte vaut $500\text{ L} = 0,5\text{ m}^3$, alors le volume massique du système vaut $v = V/m = 4,19\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Comme $v > v_{\text{vap}}^{\text{sat}}$, on se trouve dans le domaine de la vapeur sèche sur l'isotherme à 20°C (point A) ; le système est monophasique.

Si le volume de l'enceinte vaut $50\text{ L} = 0,05\text{ m}^3$, alors le volume massique du système vaut $v = V/m = 0,419\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Comme $v_{\text{liq}} < v < v_{\text{vap}}^{\text{sat}}$, on se trouve dans le domaine biphasique sur l'isotherme à 20°C (point M). Le système est constitué d'un mélange de liquide et de vapeur saturante ; sa pression est P^{sat} à la température de l'enceinte, soit $0,213\text{ bar}$.

Si le volume de l'enceinte vaut 50 mL , le volume massique du système est $v = V/m = 4,19 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Comme $v < v_{\text{liq}}$, on se trouve sur l'isotherme à 20°C dans le domaine du liquide (point F). Le système est monophasique.

3.5.2 Composition d'un système biphasique

Considérons une masse m (ou une quantité de matière n) de substance dans une enceinte de volume V à la température T . Sachant que le système est biphasique, on cherche à déterminer la composition du système, c'est-à-dire la proportion de vapeur et de liquide, et par conséquent les quantités de chacune des deux phases.

On appelle **titre molaire** en vapeur (en liquide), la fraction molaire de la vapeur (du liquide) dans le mélange biphasique. C'est la grandeur qu'on obtient naturellement si on raisonne à partir d'un diagramme dont l'abscisse est le volume molaire V_m .

$$x_{\text{vap}} = \frac{n_{\text{vap}}}{n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}}} \quad \text{et} \quad x_{\text{liq}} = \frac{n_{\text{liq}}}{n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}}} = 1 - x_{\text{vap}}$$

On appelle **titre massique** en vapeur (en liquide), la fraction massique de la vapeur (du liquide) dans le mélange biphasique. C'est la grandeur qu'on obtient à partir d'un diagramme dont l'abscisse est le volume massique v .

$$w_{\text{vap}} = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{liq}} + m_{\text{vap}}} \quad \text{et} \quad w_{\text{liq}} = \frac{m_{\text{liq}}}{m_{\text{liq}} + m_{\text{vap}}} = 1 - w_{\text{vap}}$$

Il est facile de se convaincre que, pour un corps pur sous deux phases, la fraction massique de vapeur est égal à la fraction molaire de la vapeur : si 30% de la quantité de matière est de la vapeur, alors 30% de la masse est de la vapeur²⁰.

On va montrer qu'il est possible de déterminer la fraction de chacune des phases par lecture du diagramme. Soit m la masse totale du corps pur dans le système, et V le volume total du système. La masse et le volume étant des grandeurs additives ; si m_{liq} et m_{vap} sont les masses de chaque phase, et V_{liq} et V_{vap} les volumes de chaque phase, alors :

$$m = m_{\text{liq}} + m_{\text{vap}} \\ V = V_{\text{liq}} + V_{\text{vap}}$$

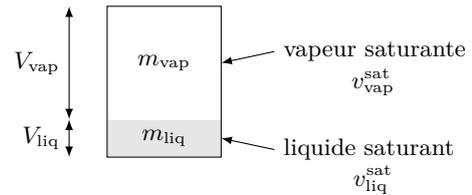


FIGURE 14 – Système biphasique.

Comme le système est biphasique, le liquide et la vapeur sont saturant, et le volume massique de chaque phase est connu : il s'agit de $v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ et $v_{\text{vap}}^{\text{sat}}$ définis sur le diagramme de la figure 13. Les volumes des deux phases sont alors donnés par :

$$V_{\text{liq}} = m_{\text{liq}} \times v_{\text{liq}}^{\text{sat}} \quad \text{et} \quad V_{\text{vap}} = m_{\text{vap}} \times v_{\text{vap}}^{\text{sat}}$$

Introduisons ces expressions dans celle du volume, puis exprimons la masse de liquide en fonction de la masse de vapeur :

$$V = V_{\text{liq}} + V_{\text{vap}} = m_{\text{liq}} \times v_{\text{liq}}^{\text{sat}} + m_{\text{vap}} \times v_{\text{vap}}^{\text{sat}} = (m - m_{\text{vap}}) \times v_{\text{liq}}^{\text{sat}} + m_{\text{vap}} \times v_{\text{vap}}^{\text{sat}}$$

En divisant par la masse totale, on fait apparaître à gauche le volume massique du système et dans le membre de droite la fraction massique de la vapeur :

$$\frac{V}{m} = \left(1 - \frac{m_{\text{vap}}}{m}\right) \times v_{\text{liq}}^{\text{sat}} + \frac{m_{\text{vap}}}{m} \times v_{\text{vap}}^{\text{sat}} \Rightarrow v = v_{\text{liq}}^{\text{sat}} + w_{\text{vap}} \times (v_{\text{vap}}^{\text{sat}} - v_{\text{liq}}^{\text{sat}})$$

En réarrangeant, on isole la fraction massique de la vapeur :

$$w_{\text{vap}} = \frac{v - v_{\text{liq}}^{\text{sat}}}{v_{\text{vap}}^{\text{sat}} - v_{\text{liq}}^{\text{sat}}}$$

Sur le diagramme 13, les grandeurs $v_{\text{liq}}^{\text{sat}}$, v et $v_{\text{vap}}^{\text{sat}}$ sont les abscisses respectives des points L, M et V. Par conséquent, le numérateur dans w_{vap} est la longueur du segment LM, et le dénominateur celle du segment LV. On calcule sans peine que la fraction massique du liquide est :

$$w_{\text{liq}} = 1 - w_{\text{vap}} = \frac{v_{\text{vap}}^{\text{sat}} - v}{v_{\text{vap}}^{\text{sat}} - v_{\text{liq}}^{\text{sat}}}$$

expression dans la quelle le numérateur est la longueur du segment MV. Notons que ces segments au numérateur peuvent se justifier facilement : plus le point M se rapproche de V, plus il y a de vapeur et plus le titre en vapeur augmente. Il est donc logique que le titre en vapeur soit relié à la longueur du segment LM qui est d'autant plus grand que M se rapproche de V.

20. Attention ! ceci n'est pas vrai lorsqu'on étudie le changement d'état d'un mélange de deux substances ou plus. On se reportera au cours sur les diagrammes binaires de seconde année.

Théorème des moments

Pour un système constitué d'un corps pur à la température T et de volume massique v , le titre massique en chacune des phases est :

$$w_{\text{vap}} = \frac{v - v_{\text{liq}}^{\text{sat}}}{v_{\text{vap}}^{\text{sat}} - v_{\text{liq}}^{\text{sat}}} = \frac{\text{ML}}{\text{LV}} \quad \text{et} \quad w_{\text{liq}} = \frac{v_{\text{vap}}^{\text{sat}} - v}{v_{\text{vap}}^{\text{sat}} - v_{\text{liq}}^{\text{sat}}} = \frac{\text{MV}}{\text{LV}}$$

Des expressions analogues sont obtenues pour un raisonnement en volume molaire. Pour un système constitué d'un corps pur à la température T et de volume molaire V_m , le titre molaire en chacune des phases est :

$$x_{\text{vap}} = \frac{V_m - V_{\text{liq}}^{\text{sat}}}{V_{\text{vap}}^{\text{sat}} - V_{\text{liq}}^{\text{sat}}} = \frac{\text{ML}}{\text{LV}} \quad \text{et} \quad x_{\text{liq}} = \frac{V_{\text{vap}}^{\text{sat}} - V_m}{V_{\text{vap}}^{\text{sat}} - V_{\text{liq}}^{\text{sat}}} = \frac{\text{MV}}{\text{LV}}$$

Prenons l'exemple d'une enceinte initialement vide de volume $V = 10 \text{ L}$, dans laquelle on introduit 100 g de chloroforme (CHCl_3) liquide en maintenant la température à 20°C . On cherche à déterminer la composition du système.

Volume massique de la vapeur saturante	$v_{\text{vap}}^{\text{sat}} = 0,96 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
Volumique massique du liquide	$v_{\text{liq}}^{\text{sat}} = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

TABLE 6 – Données relatives au chloroforme à 20°C .

Calculons le volume massique du système : $v = V/m = 10 \cdot 10^{-3} / 0,1 = 0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Comme $v_{\text{liq}}^{\text{sat}} < v < v_{\text{vap}}^{\text{sat}}$ le système est biphasique. Utilisons le théorème des moments pour déterminer le titre massique en vapeur :

$$w_{\text{vap}} = \frac{v - v_{\text{liq}}^{\text{sat}}}{v_{\text{vap}}^{\text{sat}} - v_{\text{liq}}^{\text{sat}}} = \frac{0,96 - 0,1}{0,96 - 6,9 \cdot 10^{-4}} = 0,10$$

Le système contient donc 10% de vapeur en masse, c'est-à-dire que la masse de chloroforme vapeur est $m_{\text{vap}} = w_{\text{vap}} m = 0,1 \times 100 = 10 \text{ g}$, et par conséquent une masse de chloroforme liquide $m_{\text{liq}} = 90 \text{ g}$.

Il est intéressant de calculer le volume de chacune des phases. Le volume occupé par le liquide est $V_{\text{liq}} = m_{\text{liq}} \times v_{\text{liq}}^{\text{sat}} = 62 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 62 \text{ mL}$. Le volume de l'enceinte étant de 10 L, on constate que le liquide, quoique représentant 90% de la masse n'occupe même pas 1% du volume. Ceci est naturellement compatible avec le fait qu'un liquide est une phase condensée.

Cette constatation amène à envisager un moyen alternatif de calculer la composition du système si on ne dispose pas des valeurs des volumes massiques du liquide et surtout de la vapeur saturante. Dans le cas où on est certain que le volume du liquide est négligeable, alors on peut considérer que le volume occupé par la vapeur est quasiment le volume de l'enceinte. Comme par ailleurs, on connaît la température de travail et qu'on sait que la pression de la vapeur est P^{sat} puisque la vapeur est saturante, on peut évaluer la quantité de vapeur avec l'équation des gaz parfaits.

Considérons par exemple une enceinte initialement vide de volume $V = 10 \text{ L}$, dans laquelle on introduit 1 mol de chloroforme (CHCl_3) liquide en maintenant la température à 20°C . On cherche à évaluer la composition du système sans disposer de $v_{\text{vap}}^{\text{sat}}$.

Pression de vapeur saturante	$P^{\text{sat}} = 0,213 \text{ bar}$
Masse molaire	$M = 119,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique du liquide	$\rho = 1,45 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

TABLE 7 – Données relatives au chloroforme à 20°C .

On a introduit une masse de chloroforme $m = n \times M = 119,4 \text{ g}$. Si tout ce chloroforme était liquide, il occuperait un volume $V_{\text{liq max}} = m/\rho_{\text{liq}} = 82 \text{ mL}$. Comme il y a de la vapeur, la quantité de liquide est en fait moindre, et le volume de liquide est inférieur à cette valeur, il est évident que le volume de liquide est négligeable devant le volume de l'enceinte, et par conséquent que le volume de la vapeur est assimilable au volume de l'enceinte : $V_{\text{vap}} = V$. Appliquons l'équation des gaz parfaits connaissant la température et sachant que la pression est la pression de vapeur saturante :

$$n_{\text{vap}} = \frac{P^{\text{sat}} V}{RT} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

soit un titre molaire en vapeur de 8,7%, et un titre molaire en liquide identique. Le même calcul par le théorème des moments donne : $w_{\text{vap}} = 8,65\%$; l'accord est très bon.