

Chapitre 25 : Changements d'état d'un corps pur

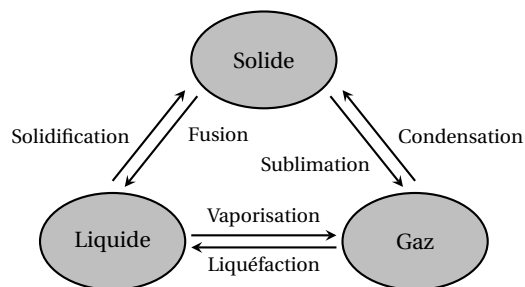
1 États d'équilibre d'un corps pur

1.1 État solide, liquide, gazeux

Un corps pur est un corps constitué d'une seule espèce chimique : il peut exister à l'état liquide, solide ou gazeux. Il existe d'autres états (état plasma, état superfluide, etc...). On reconnaît un état de la matière :

- à son aspect macroscopique (il est indéformable, il peut s'écouler, il occupe tout le volume disponible, etc...),
- à la valeur de ses variables d'états intensives (volume massique, densité particulière, capacité thermique, indice de réfraction, pouvoir rotatoire, conductivité thermique, conductivité électrique, etc...)

Sous certaines conditions, un corps pur peut changer d'état. On associe aux changements d'état {solide ↔ liquide ↔ gaz} les noms suivants :



1.2 Notion de phase et de transition de phase

La seule distinction entre état solide, liquide et gazeux est insuffisante pour décrire les différentes propriétés de la matière. Par exemple certains corps purs, à l'état solide, peuvent exister sous différentes structures cristallines qui possèdent chacune des propriétés physico-chimiques particulières. On parle d'**allotropie** et les différentes structures sont appelées **variétés allotropiques**.

- À la pression atmosphérique, le fer possède une structure cristalline de type cubique centré (variété α) à une température inférieure à 906°C. Au-dessus de cette température, la variété stable est appelée γ et correspond à une structure cubique faces centrées.
- Le carbone présente plusieurs structures solides différentes : amorphe, graphite, diamant, fullerène, nanotube, etc...

En faisant chauffer du fer au-delà de 906°C, on change ses propriétés physico-chimiques (la variété α est notamment moins dense que la variété γ) sans changement d'état (il reste à l'état solide). Pour élargir le concept d'état de la matière, on introduit la notion de phase :

Def : Une phase est une portion de l'espace dans laquelle toutes les variables d'état intensives sont des fonctions continues de l'espace.

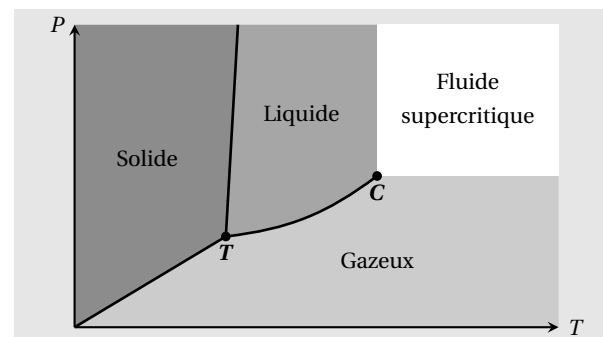
Sous certaines conditions, un corps pur peut changer de phase, on parle alors de **transition de phase**.

Def : Une transition de phase est une transformation au cours de laquelle au moins l'une des propriétés d'un corps pur (mécanique, optique, électrique, ...) subit une discontinuité.

Par exemple, lors de la vaporisation de l'eau liquide à $P = 1$ bar et $\theta = 100$ °C, le volume massique de l'eau varie brutalement ($V_m \sim 18.10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'eau liquide, $V_m \sim 20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la vapeur d'eau).

1.3 Diagramme (P, T)

Pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur, on peut se référer à un diagramme d'état. On prend l'exemple du diagramme pression/température (P, T).

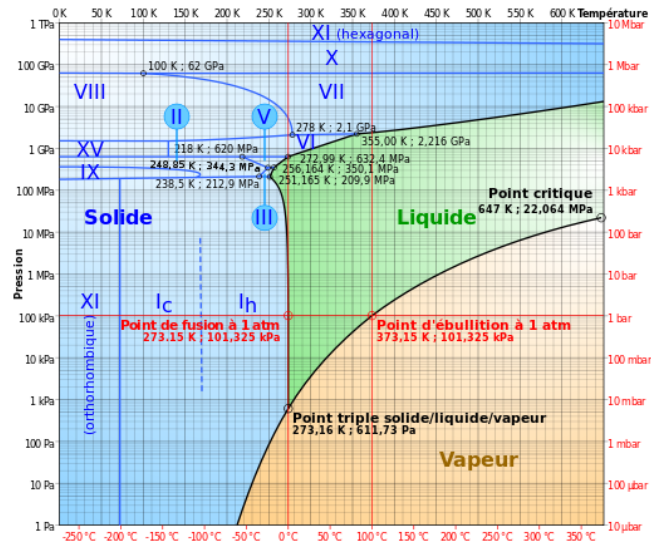


Le diagramme (P, T) représente l'état d'un système composé d'un seul corps pur, en fonction des valeurs de pression et de température imposées :

- Si le système se trouve dans l'une des zones 2D du diagramme, alors il est en équilibre *monophasé* : il ne peut exister qu'une seule phase à l'équilibre.
- Si le système se trouve sur l'une des frontières, alors il est en équilibre *diphasé* : deux phases peuvent coexister à l'équilibre.
- Si le système se trouve au niveau du point triple T , alors il est en équilibre *triphasé* : trois phases peuvent coexister à l'équilibre. Il existe un seul couple (P_t, T_t) pour lequel l'état solide, liquide et vapeur d'un corps pur coexistent à l'équilibre. Les coordonnées du point triple de l'eau sont ($P_t = 611 \text{ Pa}$, $T_t = 273,16 \text{ K}$).

Le point C est appelé **point critique**. Au-delà du point critique, il est délicat de faire la distinction entre état liquide et état vapeur. On parle en alors d'état "fluide" ou "supercritique". Pour l'eau $T_c = 647\text{ K}$ et $P_c = 221\text{ bar}$.

La frontière correspondant à l'équilibre solide/liquide a une pente très forte car les propriétés des solides et des liquides dépendent très peu de la pression. La pente de cette frontière est proportionnelle à la différence ($v_\ell - v_s$) entre les volumes massiques de la phase liquide et de la phase solide. Pour la majorité des corps purs, cette pente est positive. Un contre-exemple notable est celui de l'eau, pour lequel la phase liquide est plus dense que la phase solide (glace) : sa pente est négative (voir son diagramme (P, T) ci-dessous).



2 Équilibre liquide-vapeur

2.1 Variable de composition

On considère un corps pur de masse m en équilibre diphasé liquide-vapeur, dans une enceinte de volume V , à la pression P et à la température T . La phase liquide occupe un volume V_L , sa masse vaut m_L , la phase vapeur occupe un volume V_V , sa masse vaut m_V . On cherche à déterminer le nombre minimal de paramètres intensifs nécessaires pour caractériser l'état d'équilibre du système.

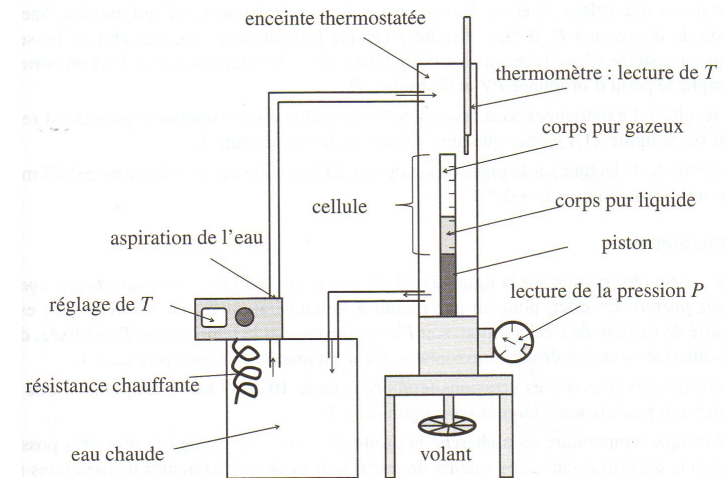
- L'équilibre étant diphasé, la pression et la température ne sont pas indépendantes l'une de l'autre, elles sont reliées par une équation $P = P_{\text{sat}}(T)$. Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur, la pression qui règne dans le système est appelée **pression de vapeur saturante**, elle dépend de la température.
- Pour connaître la composition du système, il faut connaître la masse de la phase liquide et de la phase vapeur, mais ces deux masses ne sont pas non plus indépendantes. Par conservation de la masse, elles sont reliées par $m = m_L + m_V$. Il suffit d'en connaître une pour connaître l'autre. En général, on choisit plutôt une variable intensive pour caractériser un système, car cela permet de généraliser l'étude, indépendamment de la taille du système. Comme variable de composition, on préfère à la masse le **titre massique** (ou **fraction massique**).

Def : La fraction massique d'une phase i de masse m_i dans un système polyphasé de masse totale m est définie par :

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

Pour caractériser entièrement l'état d'équilibre diphasé d'un corps pur, il suffit de connaître deux variables d'état intensives : une variable physique (P ou T) et une variable de composition (x_V ou x_L dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur).

2.2 Compression isotherme d'un corps pur

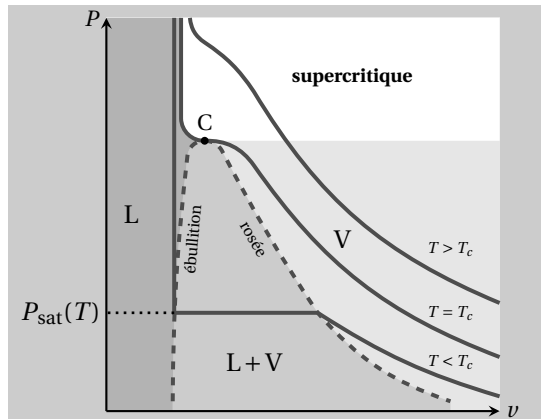


On place un corps pur en phase vapeur dans un récipient dont les parois sont diathermes et en contact thermique avec un thermostat de température T . On comprime très lentement le gaz, de manière à pouvoir considérer la transformation isotherme et on mesure pas à pas la pression et le volume du système. On constate qu'au cours de l'expérience apparaissent les phénomènes suivants :

- Dans un premier temps, la phase vapeur est comprimée à température constante, ce qui s'accompagne d'une augmentation de la pression.
- Lorsque la pression est égale à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$, il apparaît une première goutte de phase liquide dans le système.
- Si l'on continue de comprimer le corps pur, la liquéfaction se poursuit, la pression restant toujours égale à $P_{\text{sat}}(T)$.
- Au bout d'un certain temps, la dernière bulle de phase vapeur disparaît et la pression se remet à augmenter lorsqu'on poursuit la compression.

2.3 Diagramme de Clapeyron (P, v) d'un corps pur

L'expérience précédente, répétée avec plusieurs thermostats de températures différentes, permet de tracer un réseau d'isothermes sur un diagramme (P, v) où v est le volume massique.

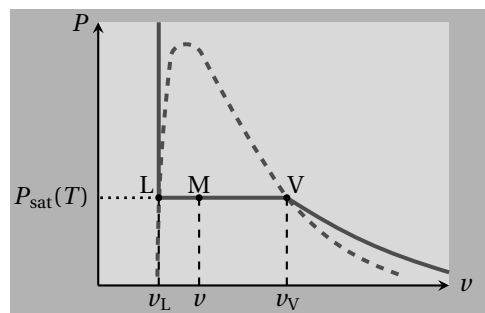


Au cours d'un changement d'état isotherme d'un corps pur, la pression reste également constante, égale à la pression de vapeur saturante. Sur un diagramme de Clapeyron, on observe un *palier de changement d'état*. On parle alors de **changement d'état isobare et isotherme**.

Au-delà du point critique, il n'y a plus de changement d'état. Le système est dans un état supercritique.

La zone du diagramme de Clapeyron correspondant à une coexistence de phase liquide et vapeur à l'équilibre est située sous la **courbe de saturation**. Cette courbe est constituée de la **courbe d'ébullition** et de la **courbe de rosée**.

2.4 Mélange diphasé à l'équilibre : théorème des moments



On considère une masse m de corps pur, placée dans une enceinte de volume V et dans des conditions de température et de pression telles que l'équilibre soit diphasé. Pour déterminer entièrement l'état du système, il est nécessaire de connaître les fractions massiques en phase liquide et vapeur. Pour cela, le diagramme de Clapeyron offre une méthode de résolution graphique très pratique.

Si M représente l'état d'équilibre du système diphasé sur un diagramme de Clapeyron, on note respectivement L et V les intersections du palier de changement d'état correspondant avec les courbes d'ébullition et de rosée. On montre alors que les fractions massiques en phase liquide et vapeur dans l'équilibre M sont données par les relations :

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{ML}{LV}$$

$$x_V = \frac{v_V - v}{v_V - v_L} = \frac{MV}{LV}$$

2.5 Équilibre L/V de l'eau en présence d'une atmosphère inerte

À température ambiante ($T \sim 293\text{K}$), la pression de vapeur saturante de l'eau vaut $P_{\text{sat}}(293) = 2337\text{Pa}$. La pression atmosphérique étant égale à 10^5Pa , on pourrait penser que l'eau ne peut exister qu'à l'état liquide et ne doit pas se vaporiser. Pourtant, de l'eau peut se vaporiser dans l'atmosphère même à température ambiante (linge qui sèche par exemple). Cette observation n'est pas en contradiction avec ce que l'on a vu précédemment car nous n'avions considéré que l'équilibre d'une phase liquide pure avec sa vapeur saturante pure.

Def : On appelle **pression partielle** d'un constituant A d'un mélange gazeux la pression P_A qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul l'ensemble du volume disponible.

La condition d'équilibre d'une phase liquide pure avec sa vapeur saturante, en présence d'une atmosphère inerte, à la température T , est la suivante :

- À l'équilibre, la pression partielle $P_A = P_{\text{sat}}(T)$.
- Si $P_A < P_{\text{sat}}(T)$, alors la phase liquide se vaporise spontanément, jusqu'à ce que la pression partielle atteigne $P_{\text{sat}}(T)$ ou bien que la phase liquide disparaisse entièrement (rupture d'équilibre).
- Si $P_A > P_{\text{sat}}(T)$, alors la phase vapeur se liquéfie spontanément, jusqu'à ce que la pression partielle atteigne $P_{\text{sat}}(T)$.

Def : On définit l'**humidité relative** H de l'atmosphère par le rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère par la pression de vapeur saturante de l'eau, à la température de l'atmosphère :

$$H = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{sat},\text{H}_2\text{O}}(T)}$$

H est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1. Il quantifie le taux d'humidité de l'air. De l'eau, en contact avec l'air atmosphérique, s'évapore tant que $H < 1$.

- Dans une bouteille fermée remplie d'eau (mais pas entièrement), l'eau s'évapore jusqu'à ce que la vapeur d'eau à l'intérieur de la bouteille soit saturante.
- Lorsqu'on laisse du linge sécher au soleil, le renouvellement de l'air empêche la saturation de l'eau et l'eau s'évapore entièrement dans l'atmosphère.

3 Bilan thermodynamique d'un changement d'état isobare et isotherme

3.1 Enthalpie de changement d'état

Def : Un corps pur subit un changement d'état isobare et isotherme, à la température T et la pression P , d'un état 1 vers un état 2. On définit l'enthalpie (ou **chaleur latente**) de changement d'état $L_{1\rightarrow 2}(T)$ par la différence entre les enthalpies massiques dans l'état final et l'état initial :

$$L_{1\rightarrow 2}(T) = \Delta h_{12}(T) = h_2(T) - h_1(T)$$

- Une enthalpie de changement d'état s'exprime en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- C'est une fonction de la température.
- **L'enthalpie de changement d'état est égale à la chaleur (algébrique) qu'il faut apporter à une unité de masse du corps pur pour le faire changer d'état de manière isobare et isotherme.**

Si $L_{1\rightarrow 2}(T) > 0$, il faut apporter de la chaleur pour effectuer le changement d'état isobare isotherme. On dit que le changement d'état est **endothermique**.

Si $L_{1\rightarrow 2}(T) < 0$, le changement d'état isobare isotherme s'accompagne d'une libération de chaleur vers le milieu extérieur. On dit que le changement d'état est **exothermique**.

Une vaporisation, une fusion ou une sublimation sont des phénomènes endothermiques :

$$L_{\text{vap}} > 0, L_{\text{fus}} > 0, L_{\text{subl}} > 0$$

Une liquéfaction, une solidification ou une condensation sont des phénomènes exothermiques:

$$L_{\text{liq}} < 0, L_{\text{sol}} < 0, L_{\text{cond}} < 0$$

Rq : Par définition, $L_{2\rightarrow 1}(T) = -L_{1\rightarrow 2}(T)$

$$\begin{cases} L_{\text{vap}} = -L_{\text{liq}} \\ L_{\text{fus}} = -L_{\text{sol}} \\ L_{\text{subl}} = -L_{\text{cond}} \end{cases}$$

À $T = 373 \text{ K}$, l'enthalpie de vaporisation de l'eau vaut $L_{\text{vap}}(373) = 2250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

À retenir : En général, un changement d'état s'accompagne d'un transfert thermique plus important qu'un échauffement ou qu'un refroidissement.

3.2 Entropie de changement d'état

Def : Un corps pur subit un changement d'état isobare et isotherme, à la température T et la pression P , d'un état 1 vers un état 2. On définit l'entropie de changement d'état par la différence entre les entropies massiques dans l'état final et l'état initial :

$$\Delta s_{12}(T) = s_2(T) - s_1(T) = \frac{L_{1\rightarrow 2}(T)}{T}$$

- Une entropie massique s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- C'est une fonction de la température.

3.3 Changement d'état partiel isobare isotherme

On prend comme exemple le cas d'un système en équilibre liquide-vapeur. Au cours d'un changement d'état partiel isobare isotherme, à la température T et la pression $P_{\text{sat}}(T)$, les variations d'enthalpie et d'entropie sont données par :

$$\Delta h = (x_{V2} - x_{V1})L_{\text{vap}}(T)$$

$$\Delta s = (x_{V2} - x_{V1})\frac{L_{\text{vap}}(T)}{T}$$