

CHANGEMENT D'ETAT DU CORPS PUR (QUELQUES NOTIONS)

« It's a wild dance floor there at the molecular level »
Roald Hoffmann (1937-), chimiste Américain d'origine Polonaise, prix Nobel de Chimie 1981

I-GENERALITES

1-1 Les trois états physiques d'un corps pur

• Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser uniquement à un corps pur. Nous avons déjà vu dans les cours précédents qu'un corps pur peut être :

→ **simple** : $Ne_{(g)}$ (corps pur simple atomique), $O_{3(g)}$ (corps pur simple moléculaire).

→ **composé** : $NaCl_{(s)}$ (composé ionique), $H_2O_{(l)}$ (composé moléculaire).

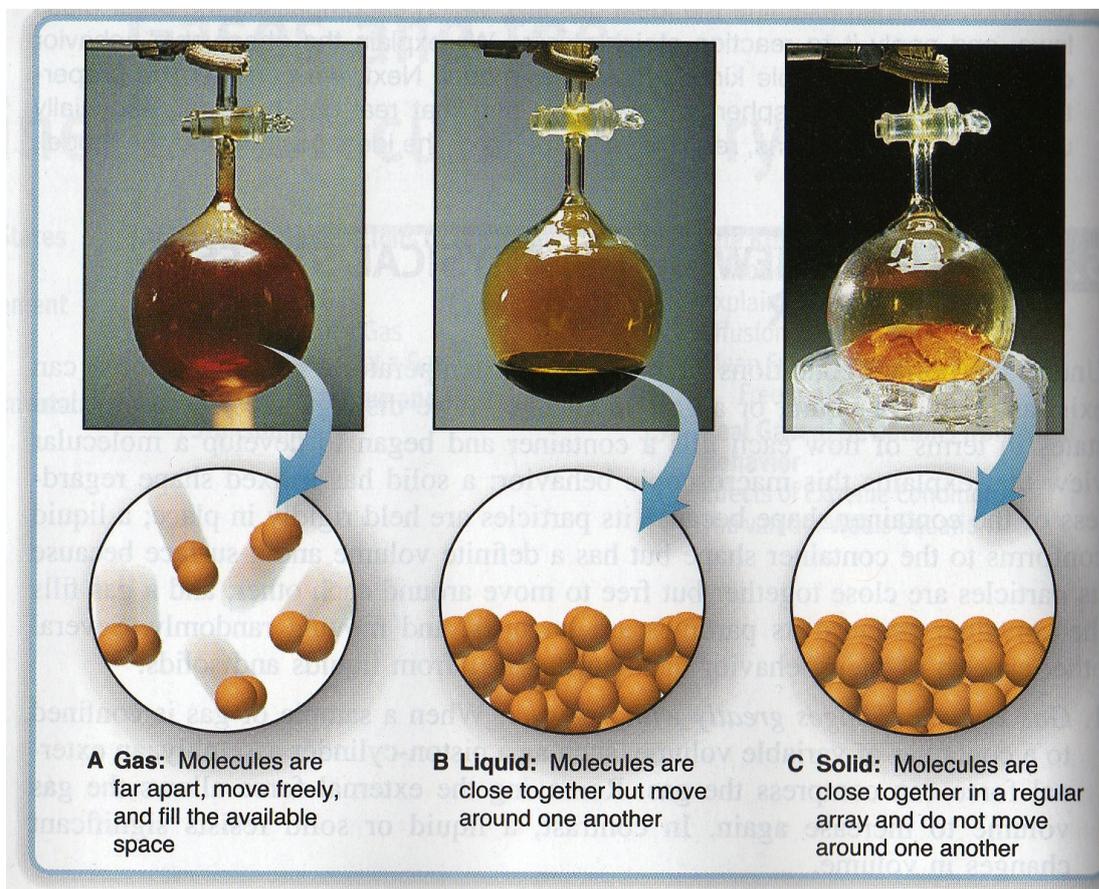
• Chaque corps pur existe, suivant les conditions de pression et de température sous, **trois états physiques** différents appelés **phases** (les composés ioniques seront laissés de côté car leur comportement est différent, voir cours sur l'équilibre de précipitation):

→ Etat ou phase **solide**.

→ Etat ou phase **liquide**.

→ Etat ou phase **gazeuse**.

La figure ci-dessous rappelle les caractéristiques essentielles, à l'échelle moléculaire, de ces trois phases (ici le dibrome).



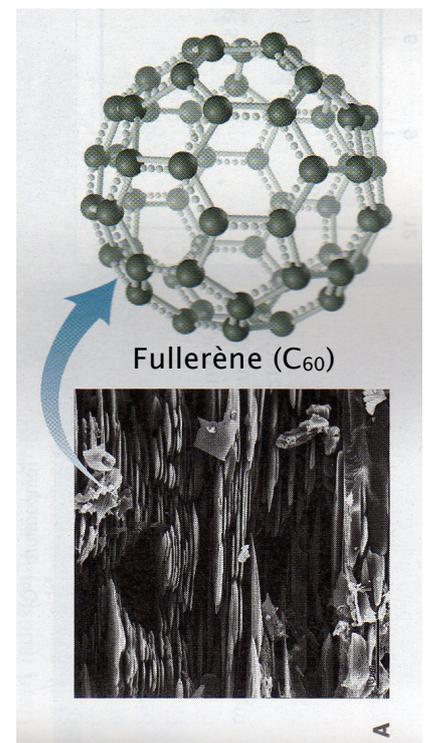
1-2 Le concept de phase

- Chaque phase est caractérisée par des propriétés physico-chimiques spécifiques (masse volumique, conductivité électrique etc...). Une phase est décrite par des **paramètres intensifs** comme la pression, la température, la masse volumique etc... Dans une phase, ces paramètres intensifs **varient toujours de façon continue** d'un point à l'autre de la phase. Par exemple dans de l'eau liquide, la température peut varier d'un point à l'autre, mais toujours de façon continue, il ne peut pas y avoir une variation brutale, un saut, de température.
- En PTSI-PT, vous étudierez essentiellement **des phases uniformes** ; les paramètres intensifs auront des valeurs constantes dans toute la phase, on parle donc aussi de **phase homogène**.
- Dans ce cours, pour décrire une phase, nous allons utiliser **la pression et la température**. En effet, ces deux paramètres intensifs sont facilement mesurables et nous allons voir dans le paragraphe suivant qu'une transition de phase (passage de la phase liquide à la phase gaz par exemple) est une transformation **isotherme et isobare**.

1-3 Variétés allotropiques

Un corps pur à l'état gazeux ne constitue qu'une seule phase de même qu'à l'état liquide (à l'exception de l'hélium). Par contre, un corps pur à l'état solide peut exister sous différentes phases ou **variétés allotropiques** avec des propriétés physico-chimiques différentes.

Par exemple, il existe sept types de glace solides. Le fer solide peut exister sous trois phases différentes (suivant les valeurs de température et de pression) : le fer α , le fer β et le fer γ . Chacune de ces variétés allotropiques présente une structure cristalline différente (voir cours sur l'architecture de la matière). Autre exemple, (voir figure ci-dessous) le carbone solide existe sous forme de diamant, de graphite mais aussi (plus rarement) de fullerène (découvert en 1980), sphère de 60 atomes de carbone. Il existe aussi des nanotubes de carbone.



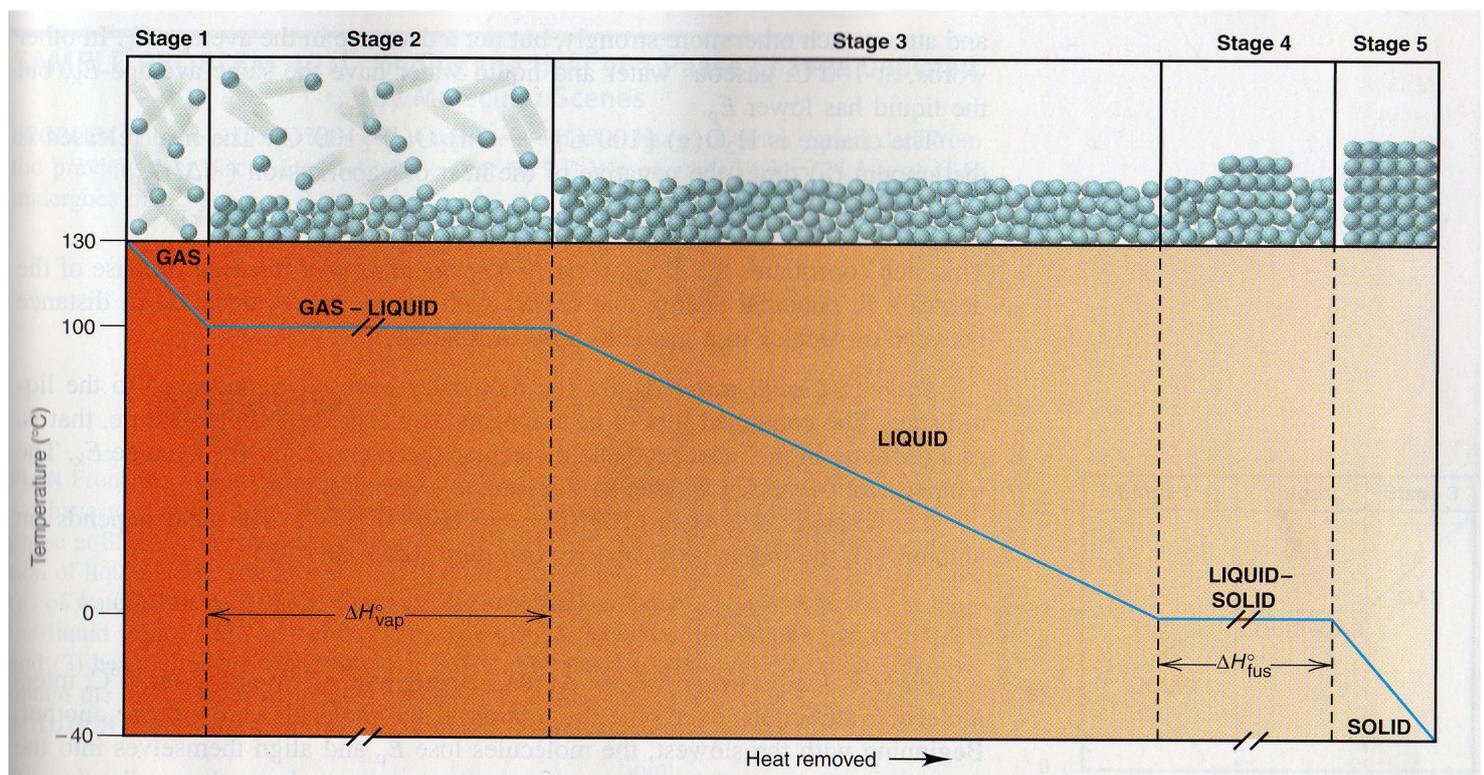
II-TRANSITIONS DE PHASE D'UN CORPS PUR, ENTHALPIE ET ENTROPIE DE

TRANSITION DE PHASE

2-1 Enthalpie de transition de phase

Dans ce paragraphe, nous allons étudier des **variations d'enthalpie** et des **variations d'entropie** pour les transformations particulières que sont **les transitions de phase** (on dit aussi changement de phase). Nous allons travailler sur l'exemple de l'eau. Nous allons regarder ce qu'il se passe quand on refroidit 2,5 moles d'eau à l'état gazeux (vapeur d'eau) initialement à la température de 130 °C jusqu'à la température finale de -40°C. Vous savez déjà que la vapeur va se liquéfier et l'eau liquide se solidifier. Ces transformations ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient sur le système (l'eau) une pression extérieure constante notée $P_0 = 1 \text{ bar}$. Ainsi les transformations seront **isobares**.

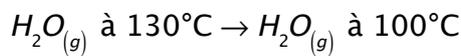
L'ensemble du processus est illustré sur la figure suivante que nous allons à présent décrire en détail.



ETAPE 1 : Refroidissement de la vapeur d'eau

A 130°C, l'énergie cinétique moyenne des molécules (agitation thermique) est importante et surpasse l'énergie potentielle d'interaction entre molécules. Quand le gaz se refroidit, l'énergie cinétique moyenne diminue et l'attraction entre les molécules augmente.

La chaleur cédée par le gaz au cours du refroidissement correspond à la variation d'enthalpie du gaz car la transformation est monobare (puisque isobare) (voir cours sur le premier principe de la thermodynamique) :



$$Q = n \left(h_{H_2O_{(g)} \text{ à } 100^\circ\text{C}} - h_{H_2O_{(g)} \text{ à } 130^\circ\text{C}} \right) = n \Delta h = n C_{P,\text{mol}}^{\text{gaz}} \Delta T$$

$$= 2,5 \text{ mol} \times 33,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times (100^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}) = -2,48 \text{ kJ} < 0$$

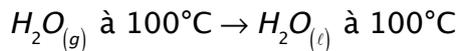
h est l'enthalpie molaire en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. On peut aussi travailler avec les enthalpies massiques en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Cela dépend des circonstances et des exercices. Le fait que de la chaleur soit cédée par le gaz se traduit par une baisse de température de la vapeur d'eau.

ETAPE 2 ; Transition de phase gaz-liquide

A 100°C , l'énergie cinétique moyenne des molécules est devenue suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent commencer à se regrouper en gouttelettes d'eau, il y a **condensation**. Il s'agit d'une transition de phase. Tant que toutes les molécules d'eau ne se sont pas agglomérées dans l'état liquide, la température reste constante, **la transition de phase est isotherme**, il y a **équilibre entre les deux phases** durant toute la transition de phase.

Ici, le fait que le système cède de la chaleur ne se traduit pas par une baisse de la température de ce dernier. L'énergie cinétique moyenne des molécules reste constante. C'est l'énergie potentielle qui diminue (algébriquement) au fur et à mesure que les molécules s'attirent de façon de plus en plus intense.

Pour le calcul de la chaleur cédée au cours de cette transition de phase, nous allons utiliser l'enthalpie molaire de vaporisation :



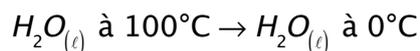
$$Q = n \left(h_{H_2O_{(l)} \text{ à } 100^\circ\text{C}} - h_{H_2O_{(g)} \text{ à } 100^\circ\text{C}} \right) = -n \left(h_{H_2O_{(g)} \text{ à } 100^\circ\text{C}} - h_{H_2O_{(l)} \text{ à } 100^\circ\text{C}} \right) = -n \Delta_{\text{vap}} h$$

$$= -2,5 \text{ mol} \times 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -102 \text{ kJ} < 0$$

$\Delta_{\text{vap}} h$ est l'**enthalpie molaire de vaporisation** (la vaporisation est le processus inverse de la condensation) qui est une grandeur tabulée (on peut aussi utiliser l'enthalpie massique de vaporisation en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ suivant les circonstances et les exercices).

ETAPE 3 : Refroidissement de l'eau liquide

Toutes les molécules sont maintenant condensées dans l'état liquide. La chaleur cédée par l'eau liquide se traduit par une baisse de la température, c'est-à-dire de l'énergie cinétique moyenne des molécules. La température décroît tant que l'eau reste dans l'état liquide. La chaleur cédée est calculée de la façon suivante :



$$Q = n \left(h_{H_2O_{(l)} \text{ à } 0^\circ\text{C}} - h_{H_2O_{(l)} \text{ à } 100^\circ\text{C}} \right) = n \Delta h = n C_{P,\text{mol}}^{\text{liq}} \Delta T$$

$$= 2,5 \text{ mol} \times 75,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times (0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}) = -18,8 \text{ kJ} < 0$$

ETAPE 4 : Transition de phase liquide-solide

A 0°C , l'énergie cinétique moyenne des molécules est devenue très faible et les molécules d'eau peuvent s'assembler en une structure cristalline organisée : la glace. Il y a une nouvelle transition de phase, **la solidification**. L'agitation thermique des molécules demeure mais seulement sous forme de vibrations des molécules autour de leur position d'équilibre dans le cristal.

Durant toute la transition de phase, la température reste constante, la transition est **isotherme**, il y a **équilibre entre les deux phases** durant toute la transition de phase. Encore une fois (comme pour la liquéfaction), le fait que le système cède de la chaleur ne se traduit pas par une baisse de la température de ce dernier. L'énergie cinétique moyenne des molécules reste constante. C'est l'énergie potentielle qui diminue (algébriquement) au fur et à mesure que les molécules s'attirent de façon de plus en plus intense.

Pour le calcul de la chaleur cédée au cours de cette transition de phase, nous allons utiliser l'enthalpie molaire de fusion:

$$\begin{aligned}
 & H_2O_{(l)} \text{ à } 0^\circ\text{C} \rightarrow H_2O_{(s)} \text{ à } 0^\circ\text{C} \\
 Q &= n \left(h_{H_2O_{(s)} \text{ à } 0^\circ\text{C}} - h_{H_2O_{(l)} \text{ à } 0^\circ\text{C}} \right) = -n \left(h_{H_2O_{(l)} \text{ à } 0^\circ\text{C}} - h_{H_2O_{(s)} \text{ à } 0^\circ\text{C}} \right) = -n \Delta_{\text{fus}} h \\
 &= -2,5 \text{ mol} \times 6,02 \text{ kJ.mol}^{-1} = -15,0 \text{ kJ} < 0
 \end{aligned}$$

$\Delta_{\text{fus}} h$ est l'**enthalpie molaire de fusion** (la fusion est le processus inverse de la solidification) qui est une grandeur tabulée (on peut aussi utiliser l'enthalpie massique de solidification en J.kg^{-1} suivant les circonstances et les exercices).

ETAPE 5 : Refroidissement de l'eau solide (la glace)

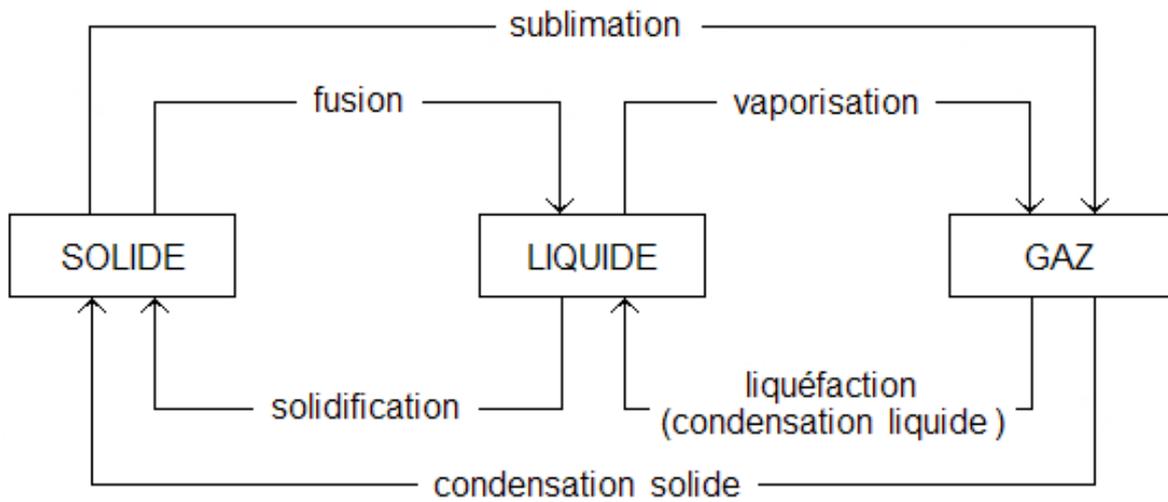
Toutes les molécules sont maintenant dans l'état solide. La chaleur cédée par l'eau solide se traduit par une baisse de la température, c'est-à-dire que les vibrations des molécules d'eau autour de leur position d'équilibre sont de plus en plus faibles. La chaleur cédée est calculée de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 & H_2O_{(s)} \text{ à } 0^\circ\text{C} \rightarrow H_2O_{(s)} \text{ à } -40^\circ\text{C} \\
 Q &= n \left(h_{H_2O_{(s)} \text{ à } -40^\circ\text{C}} - h_{H_2O_{(s)} \text{ à } 0^\circ\text{C}} \right) = n \Delta h = n C_{P,\text{mol}}^{\text{sol}} \Delta T \\
 &= 2,5 \text{ mol} \times 37,6 \text{ J.mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times (-40^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) = -3,76 \text{ kJ} < 0
 \end{aligned}$$

Nous retiendrons les deux points suivants :

- **Pour une phase**, l'échange de chaleur, à **pression constante** avec l'extérieur, se traduit par une **variation de température** de cette phase. Le gain ou la perte d'énergie thermique de la phase dépend de la quantité de matière de cette phase, de la valeur de sa capacité thermique molaire et de la différence de température.
- **Au cours d'une transition de phase**, l'échange de chaleur avec l'extérieur a lieu à **pression et température constantes**. Durant la transition de phase, **deux états physiques en équilibre sont présents**. Le gain ou la perte d'énergie thermique des deux phases en présence dépend de la quantité de matière et des enthalpies molaires de transition de phase ($\Delta_{\text{fus}} h$ et $\Delta_{\text{vap}} h$).

L'enthalpie de transition de phase est aussi appelée **chaleur latente** dans des ouvrages plus anciens. On peut définir des chaleurs latentes pour chaque type de transition de phase (représenté sur le diagramme ci-dessous).



Nous avons travaillé dans notre exemple à une pression $P_0 = 1$ bar. Si l'on travaille à une autre pression (nous allons en reparler), les températures de transition de phase vont être différentes. Les enthalpies de transition de phase auront ainsi des valeurs différentes, elles sont fonction de la température : $\Delta_{\text{fus}} h = \Delta_{\text{fus}} h(T)$, de même pour les autres transitions de phase.

2-2 Entropie de transition de phase

Une transition de phase s'accompagne d'une variation d'entropie. Considérons par exemple la transition de phase suivante à $P_0 = 1$ bar :

$$O_{2(s)} \text{ à } 55 \text{ K} \rightarrow O_{2(l)} \text{ à } 55 \text{ K}$$

$$Q = n \left(h_{O_{2(l)} \text{ à } 55 \text{ K}} - h_{O_{2(s)} \text{ à } 55 \text{ K}} \right) = n \Delta_{\text{fus}} h = n T_{\text{fus}} \left(s_{O_{2(l)} \text{ à } 55 \text{ K}} - s_{O_{2(s)} \text{ à } 55 \text{ K}} \right) = n T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} s$$

En effet, pour calculer la variation d'entropie, on prend un chemin réversible à T_{fus} et $P_0 = 1$ bar ce qui donne $Q = n T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} s$ (l'entropie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi). On voit donc apparaître **l'entropie de transition phase** (ici molaire, on peut aussi travailler avec une grandeur massique) :

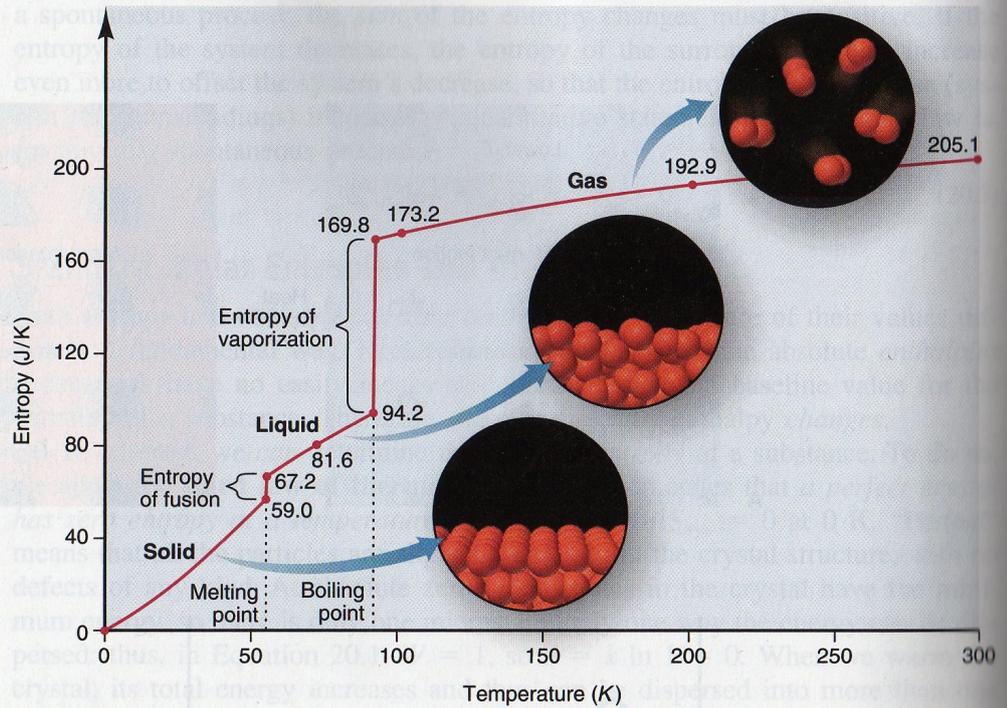
$$\Delta_{\text{fus}} s \left(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} h \left(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \right)}{T_{\text{fus}} \left(\text{K} \right)}$$

On a le même résultat pour les autres transitions de phase. Comme pour l'enthalpie de transition de phase, l'entropie de transition de phase dépend de la température.

Il faut noter que $\Delta_{\text{vap}} s > \Delta_{\text{fus}} s > 0$. En effet, les transitions solide \rightarrow liquide puis liquide \rightarrow gaz s'accompagnent d'une « augmentation » du désordre, on a des phases de moins en moins ordonnées. Par contre, $\Delta_{\text{sol}} s = s_{\text{solide}} - s_{\text{liquide}} < 0$, (transition liquide \rightarrow solide, solidification), la phase solide est plus ordonnée que la phase liquide. La figure ci-dessous illustre l'augmentation d'entropie du dioxygène en fonction de la température. Il faut noter les variations brutales de

l'entropie au cours des transitions de phase. L'entropie augmente aussi de façon régulière en fonction de la température pour une même phase (voir cours de chimie de PT).

Figure 20.7 The increase in entropy from solid to liquid to gas. A plot of entropy vs. temperature for O_2 includes selected entropy values (in $J/mol \cdot K$). Note the gradual increase in entropy within a phase and the abrupt increase at a phase change. The molecular-scale views depict the increase in freedom of motion as the solid melts and, even more so, as the liquid vaporizes.



III-DIAGRAMME D'EQUILIBRE (P,T)

3-1 Diagramme usuel

Pour décrire une phase, nous utilisons le couple de variables intensives (P, T) . Suivant la valeur de T et de P , un corps pur sera dans tel ou tel état physique. Le diagramme de la page suivante montre le domaine d'existence de chacune des trois phases à l'équilibre (cas du dioxyde de carbone).

Les domaines

Pour chacun des trois domaines principaux – solide, liquide, gaz – le diagramme représente les conditions de pression et de température pour lesquelles une **phase particulière est stable**.

Les frontières

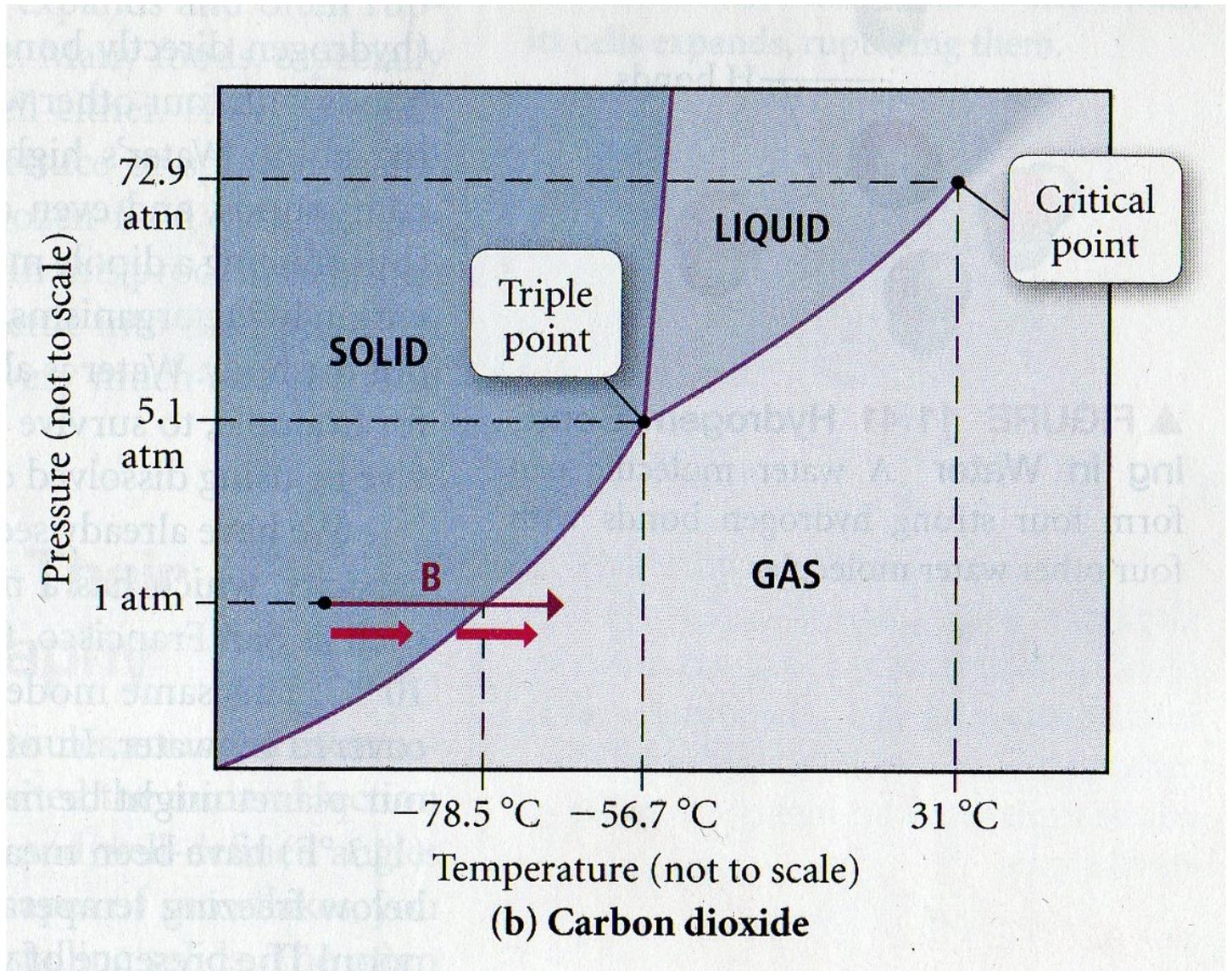
A la frontière entre deux domaines, il y a **coexistence de deux phases** pour une température et une pression données. Par exemple, sur le diagramme ci-dessous, à une pression de 1 atm (1,013 bar), le dioxyde de carbone solide (la neige carbonique) ne peut coexister avec le dioxyde de carbone gazeux uniquement à $-78,5^\circ C$.

Le point triple

Il s'agit de **l'unique point pour lequel les trois phases coexistent**. Ainsi pour chaque corps pur, il existe un unique couple (P, T) pour la coexistence des trois phases, pour le dioxyde de carbone, il s'agit du couple $(5,1 \text{ atm}; -57,7^\circ C)$.

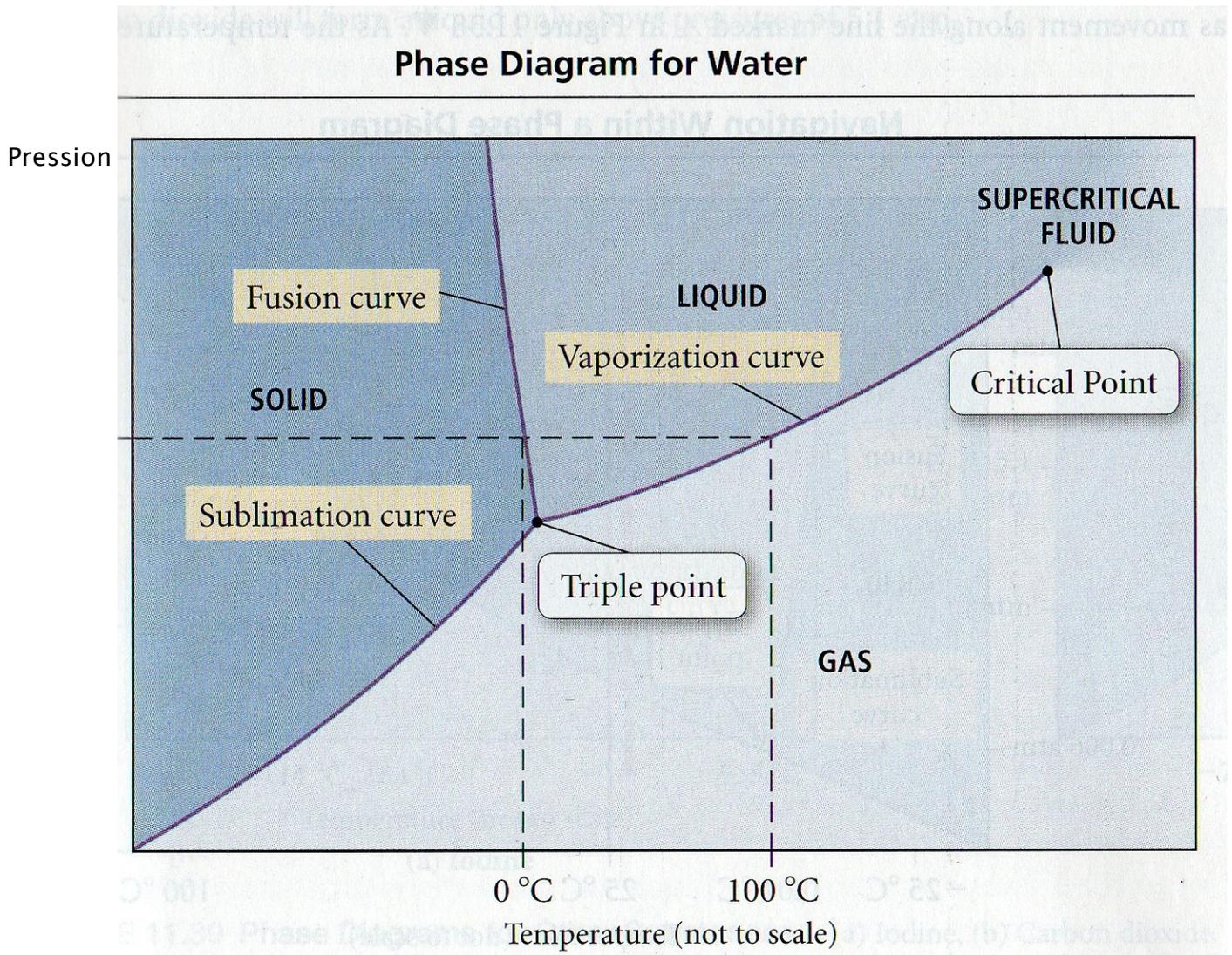
Le point critique

Au-delà de ce point, la phase liquide et la phase gazeuse ne forment plus **qu'une unique phase** pour former ce qui est appelé **un fluide supercritique**. Dans notre exemple, ce point a pour coordonnées (72,9 atm;31°C).



On peut suivre l'évolution d'un corps pur sur le diagramme d'équilibre quand on change la température et la pression. Prenons l'exemple du dioxyde de carbone que l'on va chauffer sous pression constante de 1 atm (voir le diagramme ci-dessus). La température du solide va progressivement augmenter jusqu'à -78,5°C. A partir de là, il y a une transition de phase solide-gaz (sublimation). La température reste constante jusqu'à ce que tout le solide se soit transformé en gaz. Ensuite, la température du gaz va pouvoir augmenter.

3-2 Diagramme de l'eau

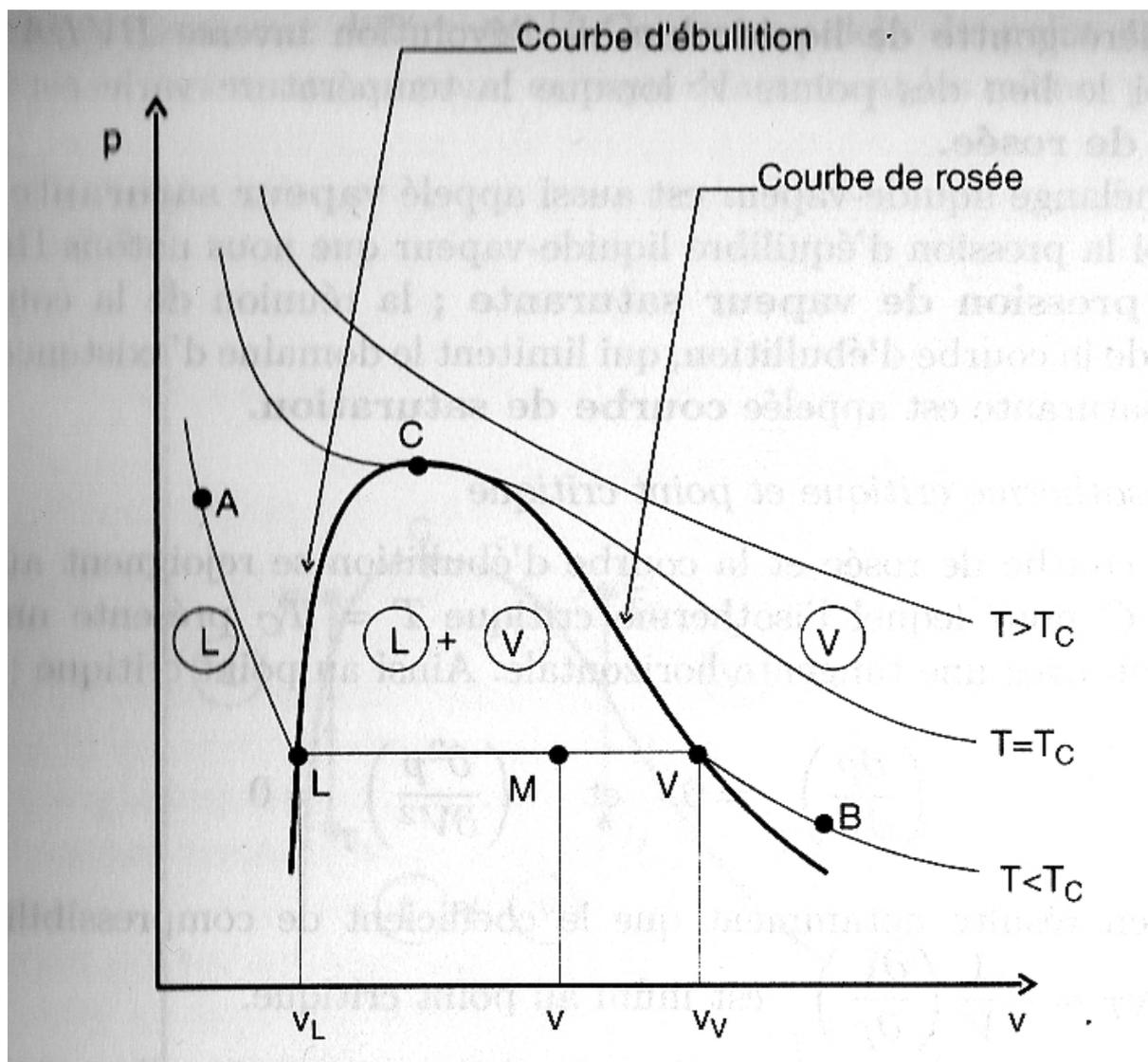


L'eau est un cas très particulier. Par rapport aux autres corps purs, la frontière entre la phase solide et la phase liquide a une pente négative. Cela se traduit par le fait que la masse volumique de l'eau solide (la glace) est plus faible que celle de l'eau liquide, les icebergs flottent sur les océans. En général, un corps solide est plus dense que le corps liquide correspondant.

Avec l'eau, seul le bismuth a une phase solide moins dense que sa phase liquide, il a donc un diagramme d'équilibre (P,T) similaire à celui de l'eau.

IV-L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR : ISOTHERMES D'ANDREWS

Cette partie sera très utile pour le cours de thermodynamique industrielle de PT. Nous allons regarder l'équilibre liquide-vapeur $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$.



Le diagramme ci-dessus est un diagramme de Clapeyron, pression en fonction du volume massique en $m^3.kg^{-1}$.

Nous allons décrire la courbe ALMVB qui constitue une **détente isotherme**, il s'agit d'une **isotherme d'Andrews**.

Parcours AL

On est dans le domaine de l'eau liquide. On diminue la pression, le volume massique de l'eau liquide augmente faiblement car cette dernière est faiblement compressible.

Point L

La pression a assez diminué pour que la première trace de vapeur d'eau puisse se former. On arrive au niveau de la **courbe d'ébullition**.

Parcours MV

Il s'agit de la transition de phase, il y a **équilibre entre les deux phases liquide et vapeur** (on parle de **vapeur saturante**). La transition de phase a lieu à **pression et température constantes**.

Point V

La dernière trace d'eau liquide disparaît, on arrive au niveau de la **courbe de rosée**.

Parcours VB

On est entièrement dans le domaine de la phase vapeur (on parle de **vapeur sèche**). La baisse de pression se traduit par une augmentation importante du volume massique car la vapeur (un gaz) est très compressible.

Nous avons suivi une isotherme à une température inférieure à la température du point critique $T < T_c$. Si nous suivons une isotherme avec $T > T_c$, nous n'allons pas observer de changement de phase puisque nous sommes dans le domaine du fluide supercritique qui ne constitue qu'une seule phase.

Ce diagramme d'équilibre est à bien comprendre. Il est très utilisé dans l'étude des machines thermiques qui font très souvent appel au changement de phase liquide-vapeur (turbines dans les centrales électriques etc..., voir cours de PT). Ce diagramme est très utilisé aussi dans les études climatiques, la météorologie etc...

1 Les différents états de la matière

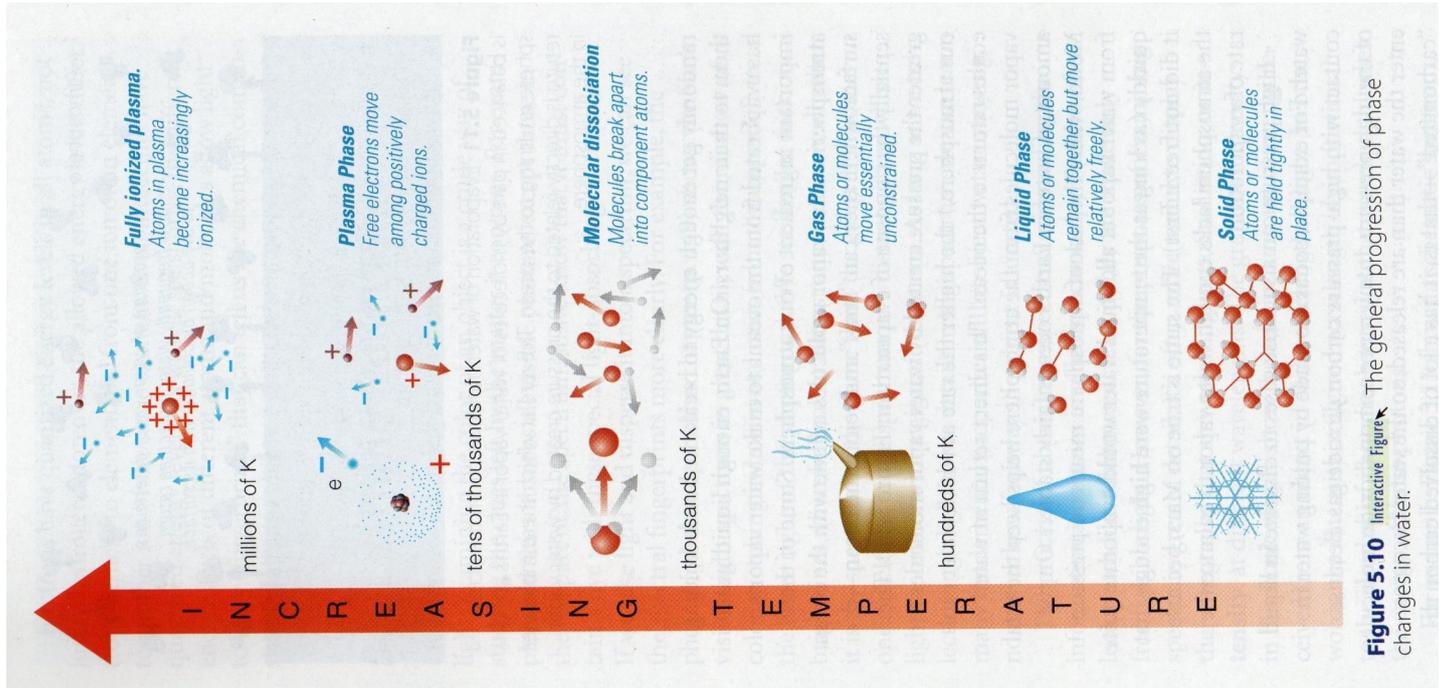


Figure 5.10 Interactive Figure The general progression of phase changes in water.

2 Diagramme d'état en 3D (hors programme pour votre culture)

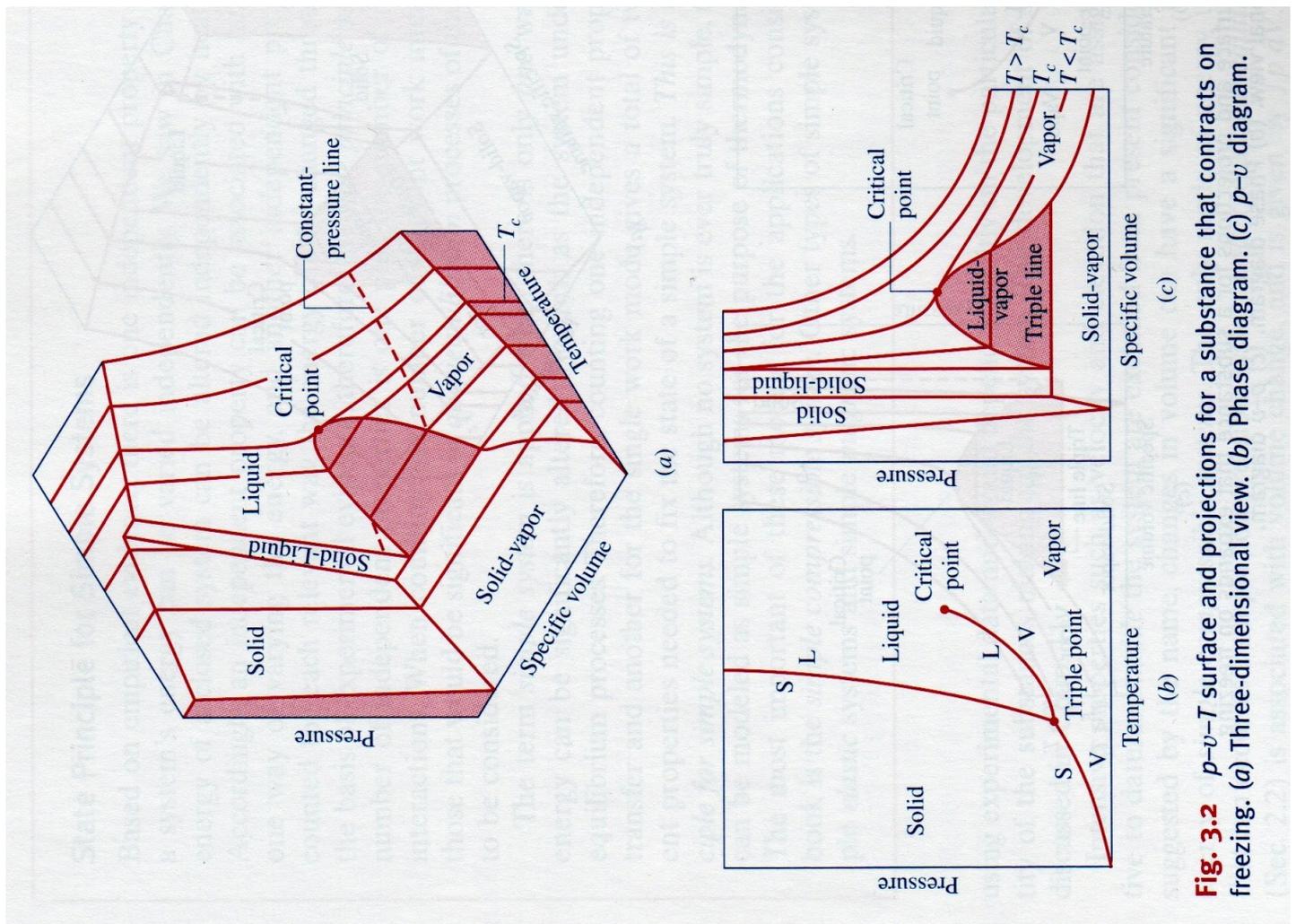


Fig. 3.2 $p-v-T$ surface and projections for a substance that contracts on freezing. (a) Three-dimensional view. (b) Phase diagram. (c) $p-v$ diagram.

Il s'agit des diagrammes d'équilibre pour les corps usuels (pas l'eau).
 v = volume massique