

Thermodynamique – Chapitre 2 : Description d'un corps pur en équilibre diphasé

I. Phénomènes de changements de phase

1. Les différents changements d'état physique
2. Expérience de changement de phase à pression constante
3. Expérience de changement de phase à température constante
4. Notion de vapeur saturante
5. Évaporation et ébullition
6. Aspects énergétiques
7. Retard à la solidification et à l'ébullition

II. Diagramme de phase température – pression

1. Allure du diagramme de phases pression – température dans la majorité des cas : exemple du diagramme du dioxyde de carbone
2. Cas particulier du diagramme de l'eau
3. Notion de variance
4. Cas particulier de l'allotropie

III. Intervention du paramètre volume : diagramme de Clapeyron volume – pression

1. Allure des diagrammes de phase (p, V)
2. Courbes de rosée et d'ébullition
3. Diagramme 3D (V, p, T) (pour information)

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
Corps pur en équilibre diphasé. Diagramme de phases (p, T) . Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (p, v) , pression de vapeur saturante, titre en vapeur	Analyser un diagramme de phases expérimental (p, T) Positionner les différentes phases d'un corps pur dans les diagrammes (p, T) et (p, v)

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Savoirs	Savoir-faire
Allure du diagramme de phase des corps purs et cas particulier de l'eau (noms des courbes, points particuliers, etc.). Notion de pression de vapeur saturante. Allure des isothermes d'un corps pur dans le diagramme de Clapeyron et noms des courbes de saturation.	Tracer un diagramme de phase (p, T) et (p, V) . Déterminer la où les phases stables de chaque domaine d'un diagramme de phase (p, T) et d'un diagramme de phase de Clapeyron. Tracer une courbe d'analyse thermique à partir du diagramme de phase. Tracer une courbe de variation de pression à température constante à partir du diagramme de phase. Utiliser la notion de pression de vapeur saturante pour déterminer l'état de vapeur sèche ou de vapeur saturante d'un système.

Liens internet intéressants :

Mise en évidence du fluide supercritique avec explications :

<http://www.youtube.com/watch?v=V5juRhh1XaQ>

<http://www.youtube.com/watch?v=yBRdBmIITQ>

Expérience de retard à l'ébullition :

http://www.dailymotion.com/video/x6zrf_attention-a-vos-micro-onde_news

Expérience de surfusion : <http://www.youtube.com/watch?v=rzmDJTGHaj8>

Le bouillant de Franklin : https://www.youtube.com/watch?v=nxAdQ_8tC1U

Expérience du regel de l'eau : <https://www.youtube.com/watch?v=XpVD2Y0d-Nk>

Introduction :

Dans le chapitre précédent, nous avons posé les bases de la description de l'état d'équilibre d'un système thermodynamique dans une seule phase. Il est important maintenant d'analyser les propriétés de systèmes en équilibre diphasé. Nous nous restreindrons à l'étude des corps pur.

I. Phénomènes de changements de phase

1. Les différents changements d'état physique

Les principaux changements de phase sont des changements d'état physique du corps pur :

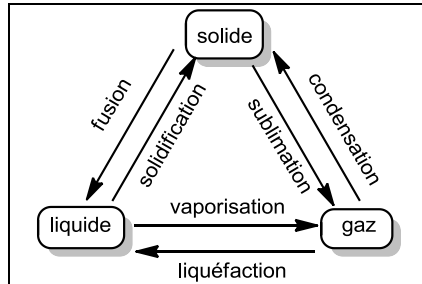


Figure 1 : Noms des différents changements d'état

On utilise indifféremment le terme liquéfaction et condensation pour le passage du gaz vers le liquide.

2. Expérience de changement de phase d'un corps pur à pression constante

Analysons l'exemple du changement de phase liquide-solide d'un corps pur par modification de la température extérieure à pression constante ($p = p_{\text{ext}} = \text{cste}$, transformation isobare). On représente dans chaque cas l'évolution de la température en fonction du temps (courbe d'analyse thermique).

Expérience 1 : le corps pur liquide à la température T_1 est placé dans un milieu à la température T_2 (solidification du liquide à la température de solidification T_{sol}), le corps pur perd de l'énergie thermique.

Pour $T > T_{\text{sol}}$: la température du liquide diminue

Point A : apparition du premier cristal de solide.

Sur le palier : coexistence de l'état solide et liquide, la température reste constante égale à T_{sol}

Point B : disparition de la dernière goutte de liquide.

Pour $T < T_{\text{sol}}$: la température du solide diminue

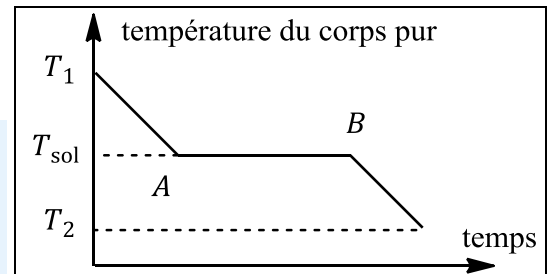


Figure 2 : Courbe d'analyse thermique

L'allure des courbes est qualitative : l'évolution de la température n'est sûrement pas linéaire, avant et après le palier.

Expérience 2 : le corps pur solide à la température T_2 est placé dans un milieu à la température T_2 (fusion du solide à la température de fusion T_{fus}), le corps pur gagne de l'énergie thermique.

Pour $T < T_{\text{fus}}$: la température du solide augmente

Point A : apparition de la première goutte de liquide

Sur le palier : coexistence de l'état solide et liquide, la température reste constante égale à T_{fus}

Point B : disparition du dernier cristal de solide.

Pour $T > T_{\text{fus}}$: la température du liquide augmente

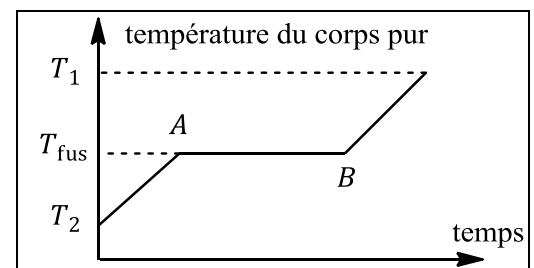


Figure 3 : Courbe d'analyse thermique

L'allure des courbes est qualitative : l'évolution de la température n'est sûrement pas linéaire, avant et après le palier.

Propriétés des changements de phase à pression constante

3. Expérience de changement de phase d'un corps pur à température constante

Analysons l'exemple du changement de phase liquide-gaz d'un corps pur par modification de la pression extérieure à température constante ($T = T_{\text{ext}} = \text{cste}$, transformation isotherme). On représente dans chaque cas l'évolution de la pression en fonction du temps.

Expérience 1 : le corps pur liquide est placé dans un cylindre, on tire sur le piston en contact avec le liquide.

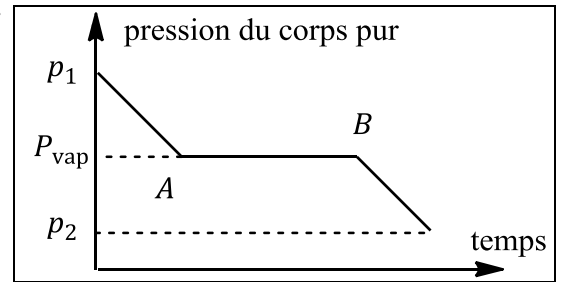
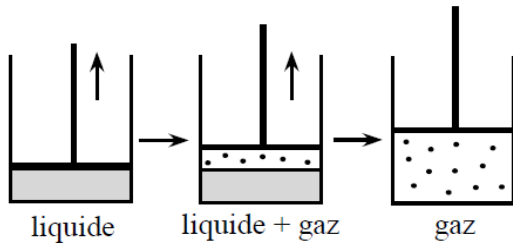


Figure 4 : Courbe d'analyse de pression

Pour $p > p_{\text{vap}}$: la pression du liquide diminue.

Point A : apparition de la première bulle de gaz.

Sur le palier : coexistence de l'état liquide et gazeux, la pression reste constante égale à p_{vap}

Point B : disparition de la dernière goutte de liquide.

Pour $p < p_{\text{vap}}$: la pression du gaz diminue.

L'allure des courbes est qualitative : l'évolution de la pression n'est sûrement pas linéaire, avant et après le palier.

Expérience 2 : le corps pur gazeux est placé dans un cylindre, on appuie sur le piston en contact avec le gaz.

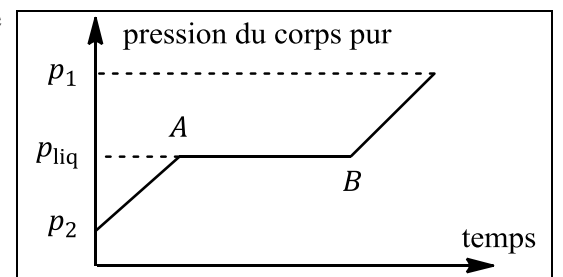
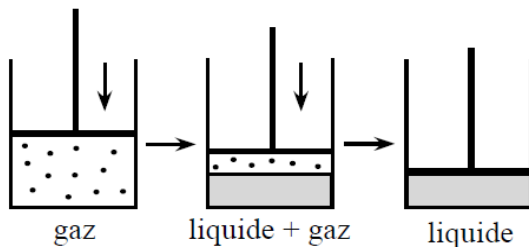


Figure 5 : Courbe d'analyse pression

Pour $p < p_{\text{liq}}$: la pression du gaz augmente.

Point A : apparition de la première goutte de liquide.

Sur le palier : coexistence de l'état liquide et gazeux, la pression reste constante égale à p_{liq} .

Point B : disparition de la dernière bulle de gaz.

Pour $p > p_{\text{liq}}$: la pression du liquide augmente.

L'allure des courbes est qualitative : l'évolution de la température n'est sûrement pas linéaire, avant et après le palier.

Propriétés des changements de phase à température constante

4. Notion de pression de vapeur saturante

Dans le cas particulier du changement de phase liquide-gaz (ou vapeur) à température constante, la pression de changement de phase s'appelle la pression de vapeur saturante (notée p_{sat}^*).

Définition

On parle aussi de pression de vapeur saturante dans le cas de l'équilibre solide-gaz.

Voici quelques valeurs de pression de vapeur saturante de l'eau liquide à différentes températures.

Température (°C)	20	40	60	80	100
p_{sat}^* (bar)	0,023	0,074	0,20	0,47	1,013

Tableau 1 : Pression de vapeur saturante de l'eau pour différentes températures



Ex. d'application 1

Selon les conditions initiales, plusieurs évolutions peuvent avoir lieu, prenons quelques exemples.

- De l'eau sous forme de vapeur à 20 °C, est placée dans une enceinte fermée, à une pression de $p = 0,05$ bar :

- De l'eau liquide à 20 °C est placée dans une enceinte fermée où règne initialement le vide :

- De l'eau liquide à 20 °C est placée dans une enceinte fermée en présence d'air sec à la pression p_{air} :

5. Évaporation et ébullition

a. Phénomène d'évaporation

Un linge humide peut sécher par vaporisation de l'eau à l'air libre même si la température n'est pas celle du changement d'état à la pression atmosphérique. Il sèche d'autant mieux à l'extérieur (pour une température identique) et le vent accélère le processus que l'on nomme **évaporation**.

Si le liquide n'est pas placé dans une enceinte fermée mais est en contact avec l'**atmosphère** (considéré comme **infiniment grand** par rapport au volume de liquide) :

b. Phénomène d'ébullition

Si la pression de vapeur saturante est égale à la pression dans laquelle est plongé le liquide, alors le phénomène de **vaporisation** devient **instantané** : formation de bulles de gaz à l'intérieur du liquide, **phénomène d'ébullition**.

Définition

6. Retard à la solidification et à l'ébullition

Dans certains cas, pour de petits volumes, on peut voir des anomalies dans les courbes d'analyse thermique.

a. Retard à la solidification : phénomène de surfusion

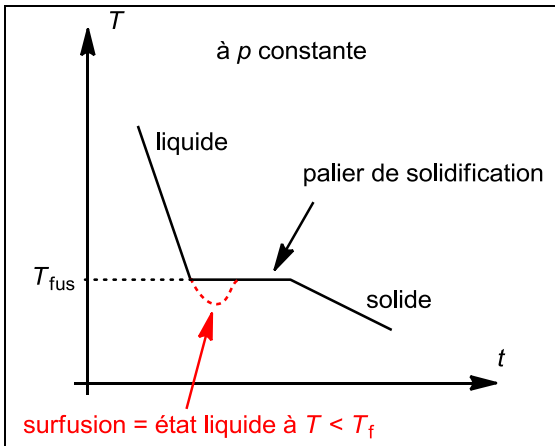


Figure 6 : courbe d'analyse thermique dans cas d'un phénomène de surfusion

Explications :

- le liquide continue de libérer de l'énergie pour faire baisser sa température au lieu de la libérer en formant des liaisons entre molécules
- la formation de liaison entre molécule doit être amorcée (barrière d'énergie à franchir)
- des impuretés ou un ajout de cristaux permettent l'amorçage de la réaction

Applications :

- en TP : pour aider la cristallisation (solidification) on frotte le fond du récipient avec une baguette en verre.
- Chaufferette : un liquide en surfusion est placé dans une pochette en plastique, en appuyant sur un bout de métal, la solidification est amorcée, le phénomène étant exothermique cela chauffe le milieu extérieur.
- A essayer chez vous : mettez une bouteille d'eau minérale neuve dans un congélateur pendant environ 2h, si vous avez de la chance l'eau restera liquide alors que sa température sera inférieure à 0°C , tapez sur la bouteille l'eau se solidifiera (ou mieux ouvrez la bouteille et versez l'eau dans un récipient, elle se solidifiera au fur et à mesure)

b. Retard à l'ébullition : phénomène de surchauffe

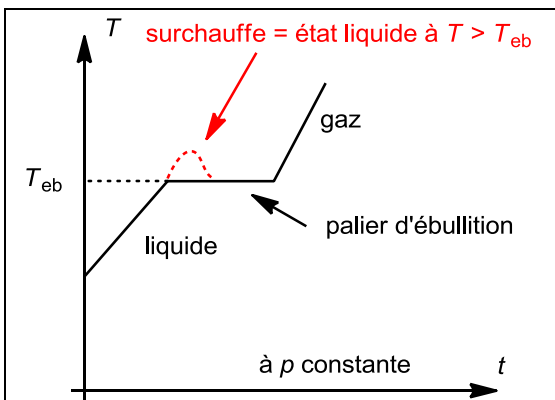


Figure 7 : courbe d'analyse thermique dans cas d'un phénomène de surchauffe

Explications :

- le liquide emmagasine de l'énergie et l'utilise pour augmenter sa température au lieu de l'utiliser pour rompre les liaisons entre molécules
- la rupture de liaison doit être amorcée
- des impuretés, un choc ou la présence d'une bulle de gaz déclenche l'ébullition instantanée et violente

Applications :

- en TP : utilisation de la pierre ponce pour réguler l'ébullition, c'est un solide poreux qui libère des micro-bulles d'air ce qui permet d'éviter tout retard à l'ébullition et donc ébullition violente par la suite
- A ne pas essayer chez vous : un récipient d'eau trop propre peut entraîner un retard à l'ébullition, l'ébullition (violente) n'a lieu qu'au moment où l'on attrape le récipient ou quand on ajoute son sachet de thé...

II. Diagramme de phase température – pression

1. Allure du diagramme de phases pression – température dans la majorité des cas : exemple du diagramme du dioxyde de carbone

a. Description du diagramme

Un diagramme de phases (p, T) est une représentation graphique permettant d'identifier la ou les phase(s) d'un corps pur en fonction de sa température et de sa pression. Dans le diagramme ci-dessous, chaque phase correspond à un état différent et trois courbes y figurent.

- **Courbe de fusion** : $p = f(T)$ d'un système biphasé solide-liquide
- **Courbe de vaporisation (ou ébullition)** : $p = f(T)$ d'un système biphasé liquide-gaz
- **Courbe de sublimation** : $p = f(T)$ d'un système biphasé solide-gaz

Remarques :

- L'équilibre solide-liquide a lieu entre phases condensées, la pression a donc peu d'influence sur cette transition de phase : pour de fortes variations de pression la température de changement de phase varie très peu (la courbe de fusion est quasi-verticale).
- La pente des différentes courbes de changement de phase est directement liée aux différences des masses volumiques des deux phases. Ainsi la masse volumique du gaz étant toujours inférieure à celle du liquide et du solide, les courbes d'ébullition et de sublimation sont toujours croissantes.
- Dans la plupart des cas le volume massique du liquide est supérieur à celui du solide, donc la courbes de fusion est croissante. Il existe une exception : le cas de l'eau (*cf.* 2.)

Les courbes de fusion et d'ébullition présentent pour la plupart des corps une limite inférieure : au dessous d'une certaine valeur de température et de pression, la phase liquide n'est plus stable. On voit donc apparaître une transition de phase possible entre le solide et le gaz : courbe de sublimation. Les trois courbes se coupent en un point appelé point triple.

Définition du point triple T :

Exemple :

$$T_T(\text{H}_2\text{O}) = 273,16 \text{ K}$$

$$p_T(\text{H}_2\text{O}) = 603 \text{ Pa}$$

Définition du point critique C :

Exemple :

$$T_C(\text{CO}_2) = 31 \text{ °C}$$

$$p_C(\text{CO}_2) = 75 \text{ bar}$$

b. Lecture des diagrammes

Zones d'existence (on se place en un point précis du diagramme)

On peut établir pour chaque couple de point (T, p) quelles sont la/les phase(s) en présence :

- Zone d'existence de deux phases : points sur les courbes de transition de phase
- Zone d'existence d'une seule phase : points en dehors des courbes de transition de phase
- Zone d'existence de trois phases : point triple



Exercices d'application 2,3

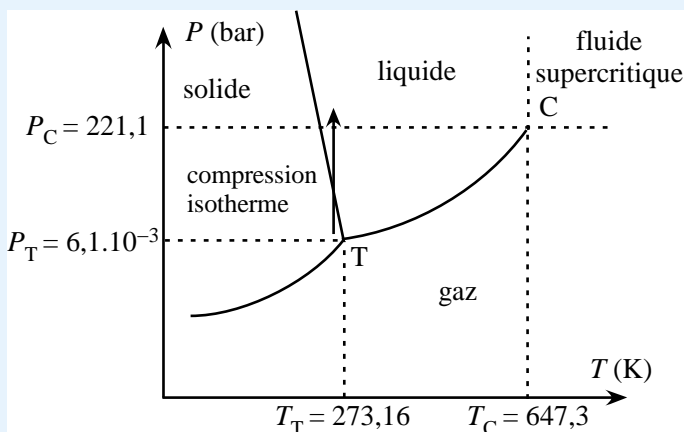
Retour aux expériences de transition de phase (on se déplace sur le diagramme)

- Expérience de transition de phase à pression constante (isobare) : déplacement horizontal
- Expérience de transition de phase à température constante (isotherme) : déplacement vertical

La rencontre avec une courbe de changement de phase nous indique la valeur de la pression ou de la température du changement de phase.

2. Cas particulier du diagramme de l'eau

Dans la plupart des cas la courbe de fusion est croissante, mais l'eau est une exception. Ceci est dû au fait que l'eau solide est moins dense que l'eau liquide. Ainsi en comprimant de l'eau solide on peut obtenir de l'eau liquide !



3. Cas particulier de l'allotropie

On parle d'allotropisme lorsque l'état solide d'un corps pur peut présenter plusieurs phases différentes.

Exemple de la glace :

Il existe plusieurs structures cristallographiques de la glace. Les molécules d'eau ne sont pas organisées de la même manière selon la phase solide considérée. La structure de la glace usuelle est très lacunaire : il existe de nombreux espaces vides dans lesquels peuvent s'insérer d'autres molécules. Si on augmente la pression, la structure est modifiée et on obtient une autre phase.

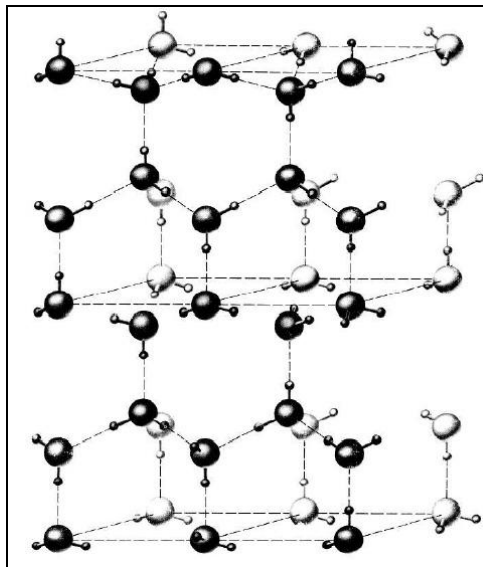


Figure 8 : Structure cristallographique de la glace usuelle

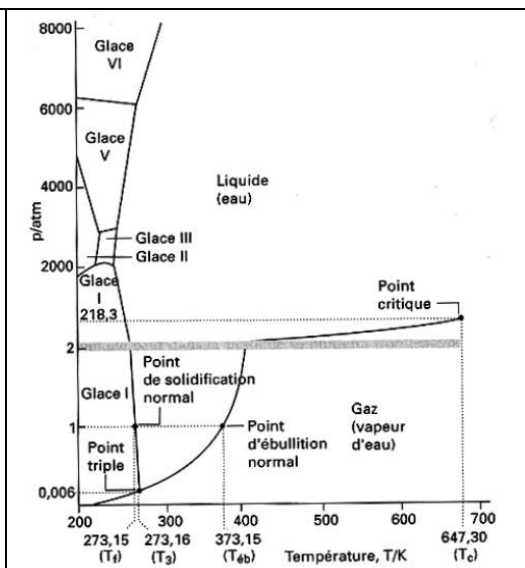


Figure 9 : Diagramme de phase plus complet de l'eau (Référence : *Chimie Physique*, Peter W. Atkins, DeBoeck)

Exemple du carbone :

Le carbone existe à l'état solide sous deux phases : le carbone pour des pressions usuelles et le diamant pour des hautes pressions.

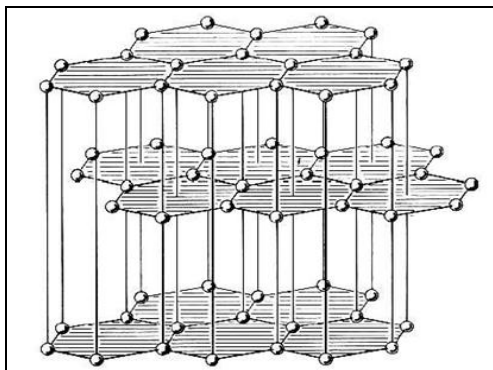


Figure 10 : Structure cristallographique du graphite : les atomes de carbone sont organisés en feuillets, les atomes étant répartis sur les sommets d'un hexagone régulier dans chaque feuillet

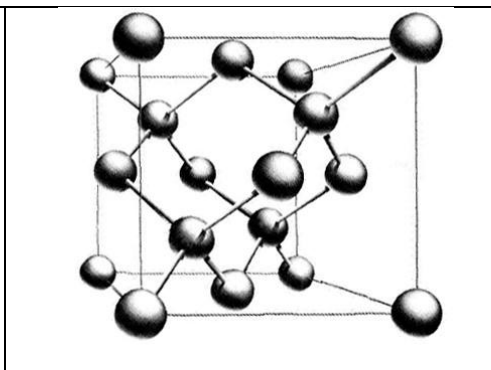


Figure 11 : Structure cristallographique du diamant : chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre autres atomes de carbone

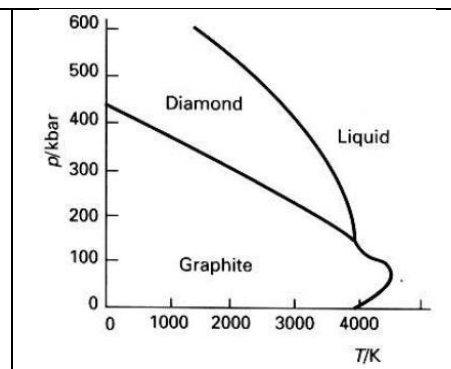


Figure 12 : Diagramme de phase du carbone (Ce diagramme est très approximatif car les données précises sont relativement peu nombreuses. Référence : *Physical Chemistry*, Peter W. Atkins, De Boeck)

III. Intervention du paramètre volume : diagramme de Clapeyron volume-pression

1. Allure des diagrammes de phase (p, V)

Un diagramme de phases (p, V) est une représentation graphique (dans le diagramme de Clapeyron) permettant d'identifier la ou les phase(s) d'un corps pur en fonction de son volume et de sa pression. On utilise surtout ce diagramme dans le cas du changement l'état liquide-gaz et on y fait figurer un réseau d'isothermes.

Mise en œuvre expérimentale : un tube de compression est rempli du gaz à étudier et on fait varier son volume à l'aide d'un piston, le tout est entouré d'une enceinte thermostatique (pour avoir une température constante). Pour différentes températures fixées on mesure la pression en fonction du volume, ce qui permet d'obtenir un ensemble de courbes $p = f(V)$ (appelée réseau s'isothermes d'Andrews)



Figure 13 : allure d'un diagramme de phase pression – volume

Analyse de chaque isotherme :

- Sur une isotherme de la droite vers la gauche pour $T < T_C$:

- Isotherme à $T \geq T_C$:

2. Courbes de rosée et d'ébullition

Courbe de saturation

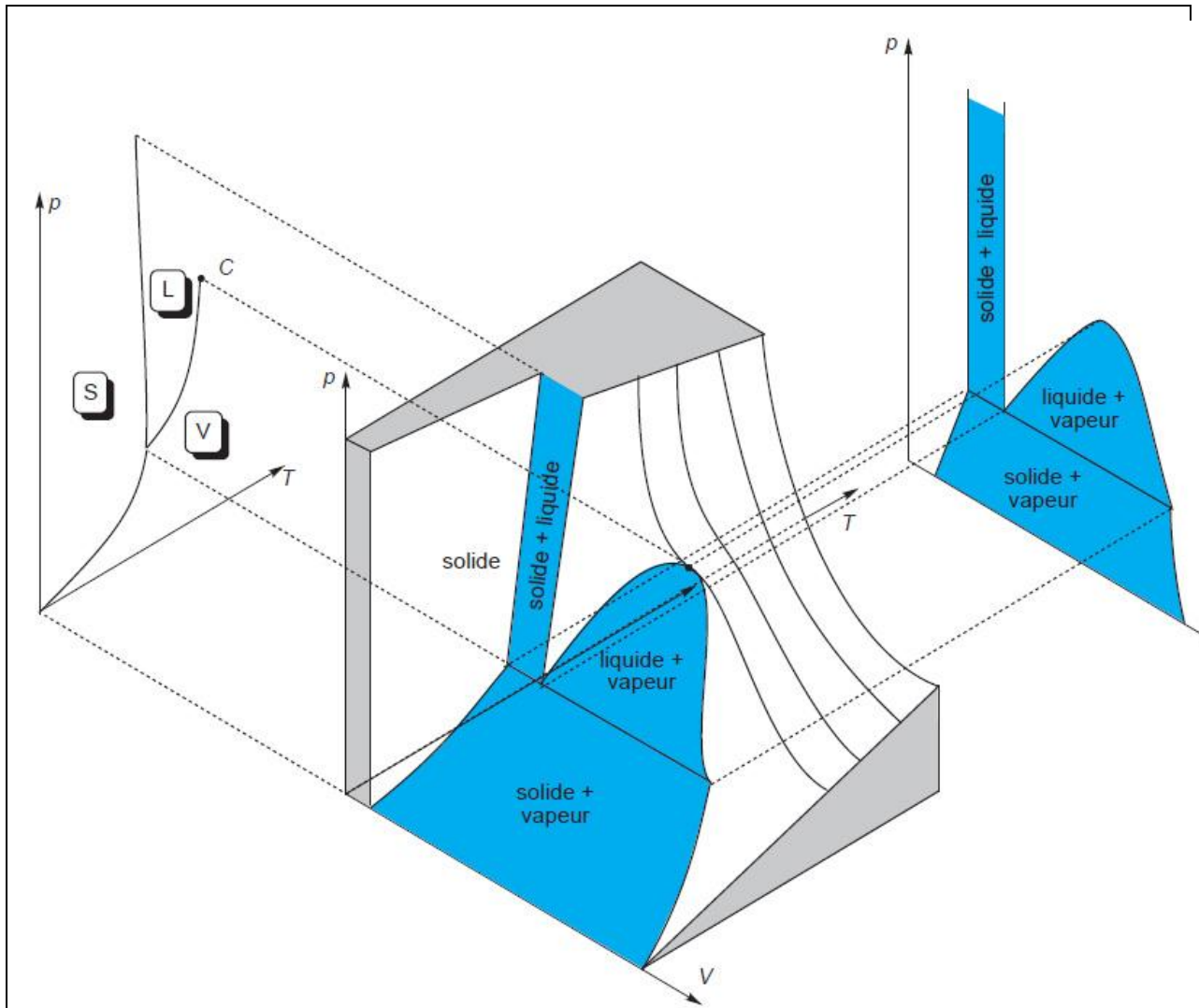
Remarques :

- Intérêt des deux courbes : elles permettent de déterminer la proportion de chaque phase d'un corps pur diphasé liquide-gaz quand p et T sont fixées.
- Pour s'affranchir de la quantité de matière totale du système on trace souvent les diagrammes en fonction du volume molaire (V_m) ou volume massique (v) : ainsi on obtient un diagramme unique pour chaque gaz quelque soit la quantité de matière étudiée

3. Composition d'un mélange liquide-gaz : notion de titre ou fraction massique

Définition :

Remarque : on peut également définir le titre en liquide $w_{\text{liq}} = m_{\text{liq}}/m_{\text{mélange}}$. Par définition $w_{\text{vap}} + w_{\text{liq}} = 1$.

4. Diagramme 3D (V, p, T) (pour information)**Figure 14 : Diagramme de phase (V, T, p) et projections**