

## V11. Le Corps pur sous plusieurs phases : changements d'état

### Définitions

- ✓ **Corps pur** : système thermodynamique constitué d'une seule espèce chimique. Exemple : l'eau, contre-exemple : l'air.
- ✓ **Phase homogène (ou uniforme)** : système thermodynamique dont tous les paramètres d'état intensifs (Température, Pression) ont même valeur en tout point de l'espace. Un corps pur dans un seul état physique constitue une phase homogène. Il y a trois phases de la matière : gaz, liquide et solide.

**Remarque** : il faut distinguer gaz et vapeur: les deux dénominations réfèrent strictement au même état physique, l'état gazeux. On nomme gaz un corps pur existant seulement à l'état gazeux sous 1 atm à 20 °C: le dioxygène et le dioxyde de carbone sont des gaz et non des vapeurs. On parle par contre de la vapeur d'éthanol (état toujours gazeux) car dans les conditions citées l'éthanol existe sous un état liquide (coexistant avec les vapeurs d'éthanol).

- ✓ Le passage d'un état physique à un autre est appelé « transition de phase » ou « changement d'état ». Le passage d'une phase à une autre s'appelle changement de phase (ou changement d'état) qui s'accompagne, pour un corps pur, d'un échange de chaleur sans variation de pression et de température. La figure 3.2 regroupe les différents changements de phase de la matière.

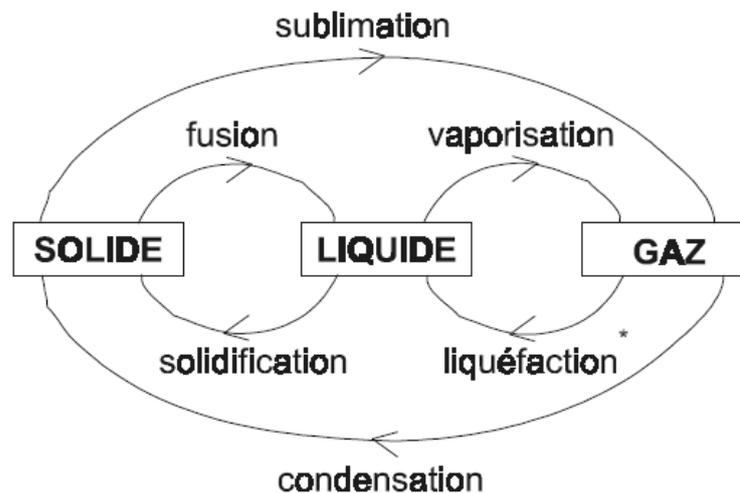


Figure 1 : changements de phase de la matière

- ✓ **équilibre d'un système**: dans cet état toutes les variables intensives décrivant le système sont constantes dans le temps.

- ✓ **phase:** région de l'espace où les variables intensives ont des valeurs indépendantes des points considérés (identité des propriétés physiques et chimiques).
- ✓ **variance:** la variance d'un système à l'équilibre est le nombre minimum de variables intensives indépendantes que l'expérimentateur utilise pour décrire totalement un état d'équilibre de ce système. Les autres variables intensives s'obtiennent à partir de celles fixées par l'expérimentateur.
- ✓ **règle des phases:** elle fixe la variance  $v$  d'un système.

$$v = c + 2 - \varphi$$

$c$  : nombre de corps purs en présence (dans ce chapitre  $c = 1$ )

$\varphi$ : Nombre de phases en équilibre (au maximum égal à 3).

Nombre de paramètres intensifs (la pression et température) = 2

### Exemples :

- Un corps pur ( $c=1$ ) sous 3 phases en équilibre (domaine triphasé:  $\varphi = 3$ ) a  $v=0$  : il s'agit d'un équilibre invariant.
- Un corps pur ( $c=1$ ) sous 2 phases en équilibre (domaine biphasé :  $\varphi = 2$  ) a une variance  $v=1$ . Il s'agit d'un équilibre monovariant. La connaissance d'une variable intensive (P ou T par exemple) caractérise totalement l'état du système (fermé).
- pour un gaz seul en équilibre thermodynamique ( $c=1$ ), (domaine monophasé :  $\varphi = 1$ ) a  $v=2$ . Il s'agit d'un équilibre divariant. La connaissance de deux variables intensives (P et T par exemple) caractérise totalement l'état du système (fermé).

## VII.1. Diagramme (P, T) d'un corps pur

La figure ci-dessous donne les deux types d'allures de diagramme de phase d'un corps pur : dans le cas général et le cas particulier de l'eau.

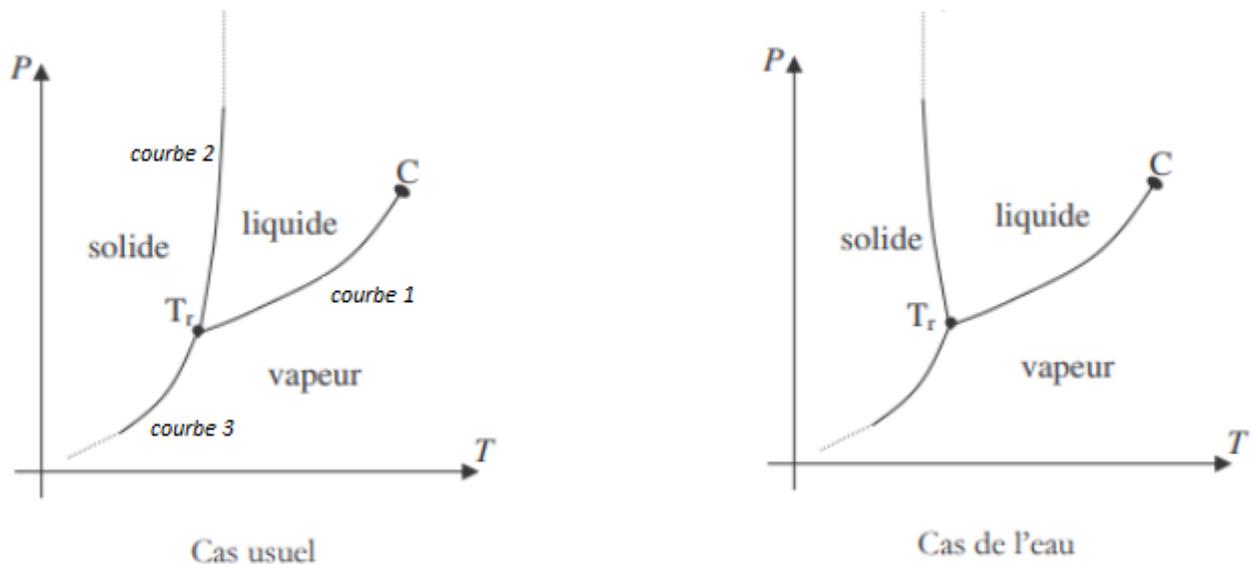


Figure 2 : Allure de diagramme de phase d'un corps pur dans le cas usuel (général) et le cas particulier de l'eau

### VII.1.1. Courbe de vaporisation (équilibre liquide/vapeur)

On observe sur cet équilibre qui est représenté par la courbe 1 de la figure 2 :

- ✓ La pression  $P$  est une fonction croissante de la température  $T$ .
- ✓ La courbe de vaporisation est limitée vers les hautes températures par le point critique.
- ✓ Le point critique est défini par la température critique et la pression critique. Au-delà de ce point critique, il n'y a pas de distinction entre un liquide et un gaz. Le gaz ne peut plus être liquéfié, quel que soit la pression appliquée. On peut dire aussi qu'au-delà de la température critique, il n'est jamais possible d'obtenir un liquide quel que soit la pression imposée.
- ✓ En fait, lorsque l'on s'approche de ce point critique le long de la courbe de vaporisation, la différence entre la phase liquide et la phase gazeuse diminue de plus en plus et disparaît totalement au point critique. La phase liquide et la phase fluide convergent tout simplement vers une phase fluide unique.

- ✓ La courbe de vaporisation est limitée vers les basses températures par le **point  $T_r$** , appelé **point triple**. Le point triple est le point pour lequel les 3 phases (liquide, gaz et solide) sont à l'équilibre. En ce point, d'après la règle des phases, la variance est nulle ( $v=0$ ) et P et T sont parfaitement déterminées. En ce point triple, coexistent donc les trois phases en équilibre. Cet équilibre ne peut s'établir qu'en ce point unique, les coordonnées du point triple étant imposées par la nature.

### Exemple

Tableau 3.1. Les coordonnées du point triple et du point critique pour H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>

Corps pur	Cordonnés du point triple		Cordonnées du point critique	
	Température (K)	Pression (bar)	Température (K)	Pression (bar)
H <sub>2</sub> O	273,16	0,00615	374	221
CO <sub>2</sub>	216,60	5,17	304,2	73,8

### VII.1.2. Courbe de fusion (équilibre solide/liquide)

L'équilibre solide/liquide, représentée par la courbe 2 de la figure 2, a lieu entre phases condensées. La pression a très peu d'influence et la courbe  $P_{\text{fus}} = f(T)$  est presque verticale.

Selon le cas, la **pente peut être positive** (cas le plus fréquent) ou **négative** (cas de l'eau et du bismuth (Bi), le Silicium (Si), le Gallium (Ga) et l'Antimoine (Sb)). La courbe de fusion est limitée pour les basses pressions par le point triple mais pas pour les hautes pressions.

### VII.1.3. Courbe de sublimation (équilibre solide/vapeur)

L'équilibre solide/vapeur, représenté par la courbe 3 de la figure 2, concerne les faibles valeurs de pression et de température :

- ✓ La pression P est aussi une fonction croissante de la température T.
- ✓ La courbe de vaporisation est limitée vers les hautes températures par le point triple.

La pression de la vapeur en équilibre avec le solide est appelée encore **pression de vapeur saturante**. La courbe de sublimation est limitée au niveau supérieur par le point triple.

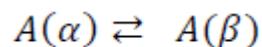
## VII.2. cas de l'eau

Notons que le diagramme de phase de l'eau a une allure inhabituelle (fig.2. cas de l'eau). En effet, l'eau a cette propriété qui fait que son point de fusion diminue quand la pression augmente. Ce comportement est mis en évidence sur le diagramme par la pente de la courbe coexistence solide-liquide, qui est négative. La raison pour laquelle le point de fusion de l'eau diminue lorsque la pression augmente est que le volume molaire de la glace est supérieur à celui de l'eau liquide : l'eau se dilate en se solidifiant, comme le font aussi le bismuth et l'antimoine. Cependant, la plupart des autres substances se contractent en se solidifiant et la pente de la courbe de l'équilibre solide-liquide est négative.

## VII.3. Étude thermodynamique d'un changement d'état –relation de Clapeyron-

### VII.3.1. Relation de Clapeyron

On présente l'équilibre d'un changement d'état d'une quantité de substance d'une quantité d'une mole de corps pur par l'équation-bilan :



$\alpha$  et  $\beta$  représentent les phases uniformes du corps pur A qui coexistent à la température  $T$  sous la pression  $P_{eq}$ . L'état d'équilibre du système entraîne :

$$\Delta G = G(\alpha) - G(\beta) = 0$$

Soit,

$$G(\alpha) = G(\beta)$$

Si on fait subir à ce système une variation élémentaire de température  $dT$  et de pression  $dP_{eq}$  selon un processus réversible, on aura :

$$G(\alpha) + dG(\alpha) = G(\beta) + dG(\beta) \quad \text{Soit} \quad dG(\alpha) = dG(\beta)$$

La variation élémentaire d'enthalpie libre d'un système au cours d'une transformation réversible, est exprimée en fonction de la pression et de température, elle est donnée par la relation suivante:

$$dG = VdP - SdT$$

$$V(\alpha)dP - S(\alpha)dT = V(\beta)dP - S(\beta)dT$$

$$(V(\beta) - V(\alpha))dP = (S(\beta) - S(\alpha))dT$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{S(\beta) - S(\alpha)}{V(\beta) - V(\alpha)} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

$\Delta V_m$  et  $\Delta S_m$  présentent les variations de volume molaire et d'entropie molaire du corps pur au cours de la transition de phase  $\alpha \rightarrow \beta$ .

$\Delta S_m$  est donnée en fonction de la variation d'enthalpie molaire du corps pur au cours du changement d'état  $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H$  effectuée sous la pression  $P$  à la température  $T$ ,  $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H$  Sous la forme :

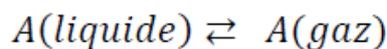
$$\Delta S_m = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{T}$$

Nous obtenons la relation de Clapeyron :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{T \Delta V_m}$$

### VII.3.2. Application de la relation de Clapeyron à l'équilibre de vaporisation

La réaction de vaporisation d'un corps pur A est, par définition, représentée par l'équation :



En général, le volume molaire du gaz  $V_m^g$  est considéré très supérieur au volume molaire du liquide  $V_m^{\text{liquide}}$ . Dans cette hypothèse, la relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre de vaporisation s'écrit :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T (V_m^{\text{gaz}} - V_m^{\text{liquide}})} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T V_m^{\text{gaz}}}$$

Si le gaz obéit au modèle du gaz parfait :

$$V_m^{gaz} = \frac{RT}{P_{eq}}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{P} = \Delta_{vap}H \frac{dT}{RT^2}$$

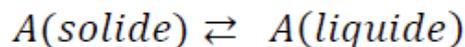
L'enthalpie molaire de vaporisation  $\Delta_{vap}H$  varie peu avec la température. En la supposant constante dans le domaine de température  $T_1 \rightarrow T$ . On peut donc calculer la pression d'équilibre  $P(T)$  à  $T$ , connaissant  $P_1(T_1)$  par l'intégration:

$$\int_{P_1(T_1)}^{P(T)} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{P(T)}{P_1(T_1)} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

Cette relation est aussi connue sous le nom de la relation de Clausius-Clapeyron.

### VII.3.3. Application de la relation de Clapeyron à l'équilibre de fusion

La réaction de fusion d'un corps pur A est représentée par l'équation:



Sous une pression donnée, la coexistence entre la phase solide et la phase liquide d'un corps pur a lieu à une température d'équilibre appelée température de fusion  $T_{fus}$ . La représentation graphique de la variation de la pression d'équilibre  $P_{eq}$  avec la température de fusion est la courbe de fusion. La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre de fusion s'écrit :

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{fus} = \frac{\Delta_{fus}S}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})} = \frac{\Delta_{fus}H}{T (V_m^{liq} - V_m^{sol})}$$

La relation de Clapeyron, relative à l'équilibre de fusion, s'écrit sous la forme :

$$dP = \frac{\Delta_{fus}H}{(V_m^{liquide} - V_m^{solide})} \frac{dT}{T}$$

Si on suppose  $\Delta_{fus}H$ ,  $V_m^{liq}$  et  $V_m^{sol}$  peu dépendants de la température dans l'intervalle  $T_1-T$ , On calculera donc la pression d'équilibre  $P(T)$  à  $T$ , connaissant  $P(T_1)$  par l'intégration:

$$\int_{P(T_1)}^{P(T)} dP = \frac{\Delta_{fus}H}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} \Rightarrow P(T) = P(T_1) + \frac{\Delta_{fus}H}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})} \ln \frac{T}{T_1}$$

$$P(T) = P(T_1) + \frac{\Delta_{fus}H}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})} \ln \frac{T}{T_1}$$

$$\frac{T}{T_1} = \frac{T + T_1 - T_1}{T_1} = 1 + \frac{T - T_1}{T_1}$$

Si T est proche de T<sub>1</sub>, T-T<sub>1</sub> est très faible.

$$\ln \frac{T}{T_1} = \ln \left( 1 + \frac{T - T_1}{T_1} \right) \approx \frac{T - T_1}{T_1} \quad \text{Car} \quad \lim_{x \rightarrow 0} \ln(1 + x) \approx x$$

$$P(T) = P(T_1) + \frac{\Delta_{fus}H}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})T_1} (T - T_1)$$

L'équation de la courbe de fusion est une équation d'une droite de la forme :

$$P(T) = a + bT$$

Où b est la pente de cette droite :

$$b = \frac{\Delta_{fus}H}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})T_1}$$

Et le terme a est :

$$a = P(T_1) + \frac{\Delta_{fus}H}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})}$$

### VII.3.4. Application de la relation de Clapeyron à l'équilibre de sublimation

Le traitement de l'équilibre de sublimation d'un corps pur est identique à ceux pour la vaporisation, des molécules solide homogène peuvent passer à l'état

gazeux : le solide se sublime. Le volume molaire du gaz est considéré très supérieur au volume molaire du solide ( $V_m^g \gg V_m^{sol}$ ). La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre de sublimation s'écrit donc :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} = \frac{\Delta_{sub}H}{T (V_m^{gaz} - V_m^{liquide})} = \frac{\Delta_{sub}H}{T V_m^{gaz}}$$

### **Remarques :**

- ✓ Au point triple  $T$ , le passage de l'état solide à l'état gazeux peut être effectué soit directement ou indirectement par sublimation, soit indirectement en procédant successivement une fusion puis à une vaporisation.

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H \quad \text{Soit} \quad \Delta_{sub}H > \Delta_{vap}H$$

- ✓ Les pentes de la courbe de sublimation  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub}$  et de vaporisation  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap}$  sont toujours positives :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} > 0 \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} > 0$$

- ✓ La pente de la courbe de sublimation  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub}$  au point triple est supérieure à celle de la courbe de fusion  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap}$  :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap}$$

- ✓ La formule de Clapeyron permet aussi de préciser le signe de la pente de la courbe de fusion :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} = \frac{\Delta_{fus}H}{T \Delta V_m}$$

$$\Delta_{fus}H = T_{Tr} \Delta V_m \left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus}$$

Comme  $\Delta_{fus}H > 0$ ,  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus}$  et  $(\Delta V_m)_{fus}$  sont de même signe :

- $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} > 0$  si  $(\Delta V_m)_{fus} > 0$  : Dans ce cas, on a dilatation augmentation ou expansion du volume molaire du corps purs (cas général) :  $V_m^{liq} > V_m^{sol}$
- $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} < 0$  si  $(\Delta V_m)_{fus} < 0$  : Dans ce cas, on a contraction ou (cas général) du volume molaire du corps purs (cas de l'eau) :  $V_m^{liq} < V_m^{sol}$

### Exemples :

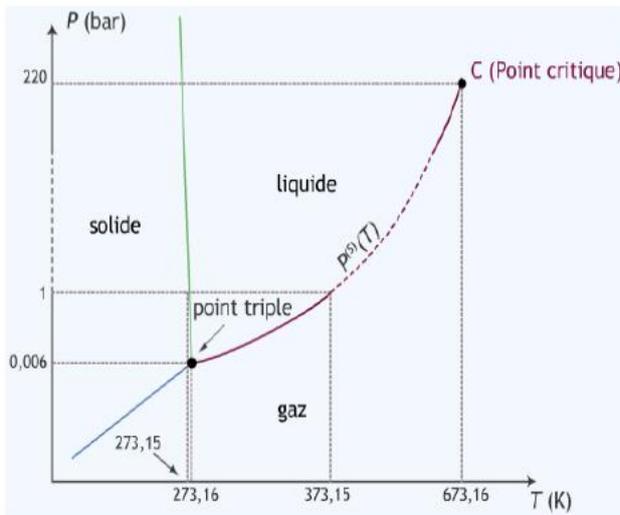


Diagramme d'état pour l'eau

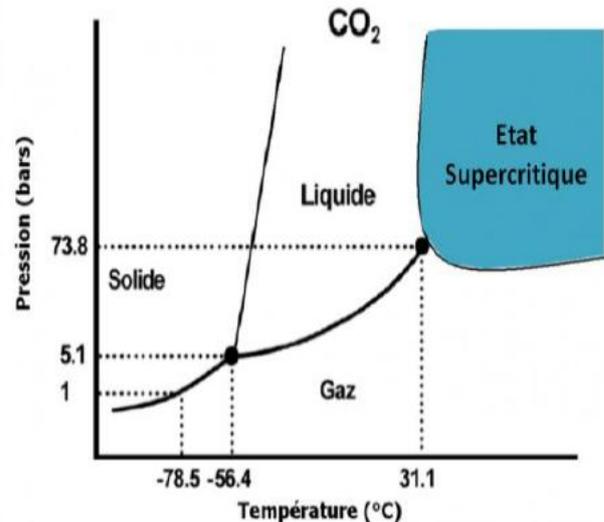


Diagramme d'état pour le dioxyde de carbone

**Figure 3.** Diagramme d'état pour l'eau et le dioxyde de Carbone

Notons de sur le diagramme de phase de l'eau a une allure inhabituelle. En effet, l'eau a cette propriété qui fait que son point de fusion diminue quand la pression augmente. Ce comportement est mis en évidence sur le diagramme par la pente de la courbe coexistence solide/liquide, qui est négative ( $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{fus} < 0$ ). La raison pour laquelle le point de fusion de l'eau diminue lorsque la pression augmente est que le volume molaire de la glace  $V_m^{sol}$  est supérieur à celui de l'eau liquide  $V_m^{liq}$  ( $V_m^{liq} - V_m^{sol} < 0$ ). Cela s'explique par la dilatation de l'eau en se solidifiant, comme le font aussi le **bismuth** et l'**antimoine**. Cependant, la plupart des autres substances se contractent en se solidifiant.