

Changements d'état des Corps Purs

1. Définitions

Toute substance composée d'une seule espèce est dite corps pur, telle que le gaz d'hydrogène, le fer, etc. Le corps pur peut exister sous trois phases : liquide, solide ou gazeuse.

Tout système constitué d'une seule phase est système monophasique et donc homogène. Par contre, un système poly-phasique est constitué de plusieurs phases, donc il est hétérogène.

A titre d'exemple, un système formé de l'eau bouillante et de la vapeur d'eau, est un système diphasique, une phase liquide, et une autre de vapeur.

Chaque phase d'un système thermodynamique est caractérisée par des variables thermodynamiques indépendantes, volume, pression et température.

Ces variables thermodynamiques indépendantes peuvent être déterminées par la **règle de Gibbs**.

1.1 Règle de Gibbs

La règle de Gibbs a pour but la détermination du nombre de variables d'états indépendantes d'un système thermodynamique dit **variance du système** par la formule suivante,

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

Avec

v : Variance du système thermodynamique.

c : Nombre des constituants chimiques différents.

φ : Nombre de phases (solide, liquide et vapeur).

Exemple 1 :

Pour un gaz parfait (ou réel), on a un seul constituant ($c = 1$) et une seule phase ($\varphi = 1$).

Donc

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

$$v = 1 + 2 - 1 = 2$$

Le système est dit bivariant, i.e. on a deux variables indépendantes, telles que (P, V), (P, T) ou (T, V) avec une fonction d'état telle que ;

$$f(P, T, V) = 0$$

Pour les gaz parfaits, $PV = nRT$

Exemple 2 :

Cas d'un mélange liquide-vapeur d'un corps pur, on a un seul constituant ($c = 1$) et deux phases ($\varphi = 2$).

Donc ;

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

$$v = 1 + 2 - 2 = 1$$

On dit équilibre monovariant.

Exemple 3 :

Au point triplet d'un diagramme d'équilibre, les trois phases coexistent ($\varphi = 3$).

$$v = c + 2 - \varphi = 1 + 2 - 3 = 0$$

Donc il n'y a aucune variable indépendante, la pression, température et volume sont fixes. Pour en finir avec la règle de Gibbs, on peut prendre deux variables pour pouvoir illustrer les évolutions thermodynamiques d'un état à un autre état. Le passage d'une phase d'un système à une autre phase, appelée transition de phase et peut prendre six formes.

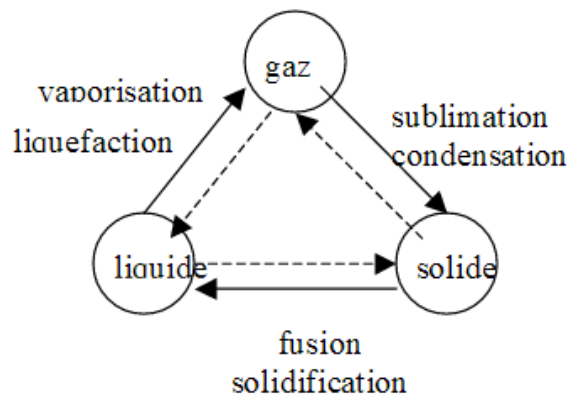


Figure 1.1 : Changements de phases d'un corps pur.

Lorsqu'un corps pur évolue d'un état thermodynamique d'équilibre à un autre, on dit qu'il y a un changement de phase ou changement d'état. Cette transformation est accompagnée d'une variation de la masse volumique (volumique spécifique).

1.2. Point triple

Les phénomènes d'équilibre d'un solide et d'un liquide sont identiques à ceux de l'équilibre liquide-vapeur. En général, par compression isotherme, on passe successivement de l'état gazeux à l'état liquide puis à l'état solide.

Le passage direct de l'état solide à l'état gazeux (sublimation) se manifeste couramment.

2. Diagramme de phase

Le point triple est le point pour lequel les trois phases, gazeuse, liquide et solide, coexistent en même temps.

Le point triple est le point pour lequel les trois phases, gazeuse, liquide et solide, coexistent en même temps. Schématiquement, les trois courbes de saturation (vaporisation, fusion et sublimation) se coupent en un point dit point triple.

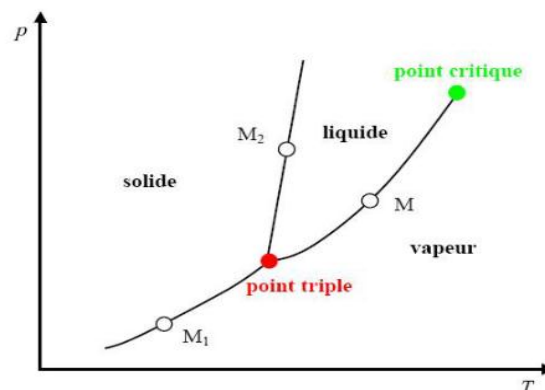


Figure 1.2 : Diagramme de phases d'un corps pur.

Sur le diagramme de phase d'un corps pur ayant comme axe des abscisses la température et la pression sur l'axe des ordonnées, on représente les points ;

Le point M1 est situé sur la courbe de phase de sublimation (condensation) en équilibre solide-vapeur.

Le point M2 situé sur la courbe de phase de fusion (solidification) en l'équilibre solide-liquide, l'équilibre est limité vers le bas par le point triple.

Le point M est situé sur la courbe de phase de vaporisation (liquéfaction) en équilibre solide-vapeur et limité vers le haut par le point critique.

Le Diagramme de Clapeyron (P, V) offre plus de détails tels que ;

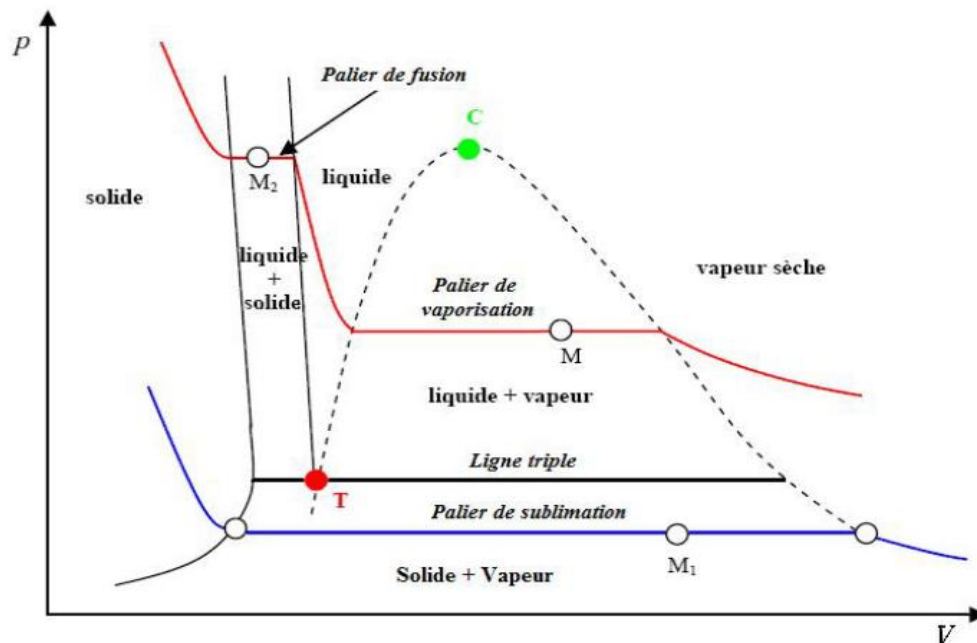


Figure 1.3 : Diagramme de Clapeyron.

D'après le diagramme de Clapeyron, tous les changements de phase (paliers de phase) se font sous une pression constante.

2.1. Équilibre liquide-vapeur

Si un gaz est enfermé dans un cylindre et que l'on réduit graduellement son volume par compression à l'aide d'un piston de manière isotherme, on constate à un moment donné l'apparition d'une gouttelette de liquide dans le cylindre : c'est un **point de rosée**. Ce phénomène ne se produit que lorsqu'on se place à une température suffisamment basse, inférieure à une température critique, T_c . Si on continue à diminuer le volume, la quantité de gaz dans le cylindre va diminuer tandis que la quantité de liquide augmente. Ce processus se produit à pression constante, jusqu'au moment où il ne reste plus de gaz dans le cylindre : on est alors au **point de bulle**. Il faudra ensuite appliquer une très forte pression pour diminuer le volume du liquide. Si, à partir de cette phase totalement liquide, on relâche progressivement le piston, on observe le phénomène inverse : diminution rapide de la pression lorsque le cylindre n'est occupé que par du liquide, apparition de la première bulle de vapeur au point de bulle, stabilisation de la pression jusqu'à la disparition complète du liquide, diminution de la pression en phase gazeuse.

2.2. Saturation et point critique

Nous représentons dans le diagramme de Clapeyron (p, V) les faits expérimentaux décrits précédemment, pour différentes températures, sur lequel nous reportons les 5 points.

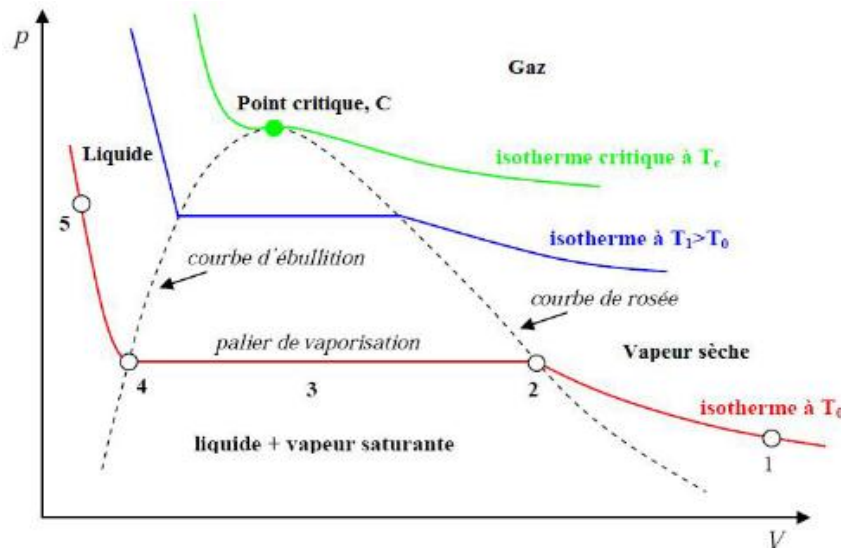


Figure 1.4 : Diagramme de vapeur saturante

L'ensemble des points de rosée, côté gaz, forme une courbe appelée **courbe de rosée**. L'ensemble des points de bulle, côté liquide, forme une courbe appelée **courbe d'ébullition**. Ces deux courbes se rejoignent au **point critique**, où les deux phases solide et liquide sont identiques. L'isotherme passant par ce point d'inflexion, appelée **isotherme critique**, admet en ce point une tangente horizontale. Les courbes de rosée et d'ébullition forment la **courbe de saturation**. Ainsi, pour des températures inférieures à la température critique, on distingue 3 domaines dans le diagramme de Clapeyron :

2.2.1. Région monophasique gazeuse

Dans laquelle nous sommes en présence de vapeur sèche.

Pour une **vapeur sèche**, la pression est fonction de la température et du volume, (par l'équation des gaz parfaits).

2.2.2. Région diphasique

Où coexistent les phases liquide et vapeur (vapeur saturante) et caractérisée par des paliers de pression (paliers de vaporisation).

Sur un palier, la pression, P_v , ne dépend que de la température (elle est indépendante du volume) : on parle alors de **pression de vapeur saturante** $P_v = P_v(T)$.

Ainsi, le processus de changement de phase liquide-vapeur d'un corps pur se produira pour des valeurs de température et de pression bien déterminées (à T donnée, p_v est constante).

Par exemple, l'eau liquide se transforme en vapeur à 100°C à la pression atmosphérique, mais lorsque l'on se trouve en altitude, la pression est plus faible et l'eau bout à une température moins élevée, et les aliments cuisent moins vite.

Inversement, dans une cocotte minute, la pression est plus élevée que la pression atmosphérique et la température d'équilibre liquide-vapeur de l'eau est ainsi plus élevée que 100°C : les aliments cuisent plus vite.

2.2.3. Région monophasique liquide :

La pression est fonction de la température et du volume, via l'équation d'état du liquide.

Si on se place à des températures supérieures à la température critique, on n'observera pas de changement de phase au cours de la compression : l'évolution reste alors monophasique. L'isotherme critique marque la limite entre les deux types de comportement.

Les isothermes situées au-dessus de l'isotherme critique présentent un point d'inflexion à tangente oblique, qui s'estompe lorsque T augmente puis finit par disparaître pour des températures suffisamment élevées. Les isothermes deviennent alors des hyperboles.

Le modèle du gaz parfait étudié dans les chapitres précédents se situe dans ce domaine.

2.3. Composition d'un mélange liquide-vapeur à l'équilibre

Sur la figure 1.3, le point M situé sur le palier de liquéfaction représente l'état d'équilibre d'une masse m de corps pur à la température T dans l'état de vapeur saturante, telle qu'une masse m_l de liquide coexiste avec une masse m_v de vapeur.

Lorsque le point M progresse sur le palier de vaporisation (liquéfaction), la proportion de liquide et de vapeur qui constitue le système évolue. Ainsi, au point de rosée (V), il y a 100% de vapeur sèche et 0% de liquide ($m_v = m$). Puis, lorsque l'on diminue le volume, la quantité de vapeur diminue tandis que la quantité de liquide augmente et au point de bulle (L) il y a 100% de liquide et 0% de vapeur ($m_l = m$).

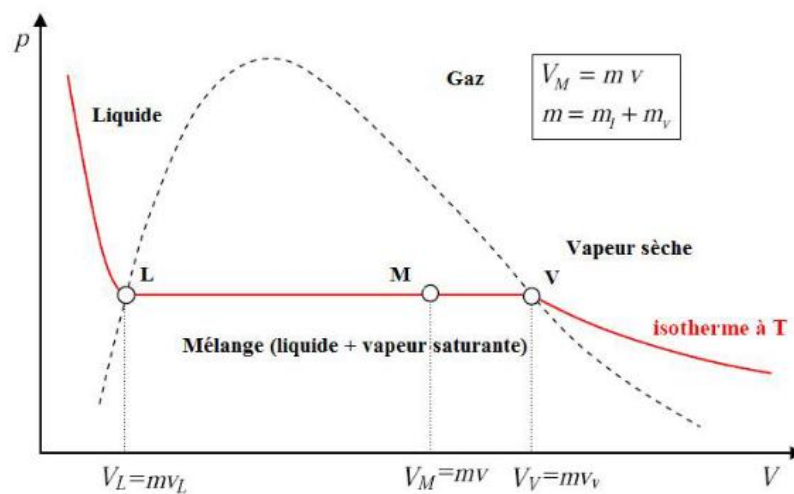


Figure 1.5 : Le titre d'une vapeur à l'équilibre dans un diagramme de Clapeyron

La règle des moments permet de calculer la proportion de liquide et de vapeur de la vapeur saturante en un point M du palier de vaporisation (liquéfaction). Elle s'appuie sur la conservation de la masse et la conservation du volume.

- **Conservation de la masse :**

$$m = m_l + m_v \quad (1.1)$$

D'où, les fractions massiques du liquide et de la vapeur sont données par :

$$x_l = \frac{m_l}{m} \quad (1.2)$$

$$x_v = \frac{m_v}{m} \quad (1.3)$$

Il vient donc :

$$x_l + x_v = \frac{m_l}{m} + \frac{m_v}{m} = \frac{m_l + m_v}{m} = 1 \quad (1.4)$$

- **Conservation du volume :**

$$V_M = V_l + V_v \quad (1.5)$$

D'où, les volumes massiques du liquide et de la vapeur sont :

$$v' = \frac{V_l}{m_l} \quad (1.6)$$

Dans un diagramme de Clapeyron (p , V), figure 1.4., on constate que la pression de vapeur saturante (correspondant à un palier de vaporisation (liquéfaction) à T donnée) augmente avec la température.

Certaines formules à caractère empirique plus ou moins marqué donnent de bonnes représentations de la variation de p_v avec T .

5. Chaleurs latentes de changement de phase

5.1 Définition

Un changement d'état d'un système à pression constante s'accompagne toujours d'un transfert de chaleur.

Par exemple, en chauffant de la glace à pression constante, elle se transforme en eau liquide. Si on continue à chauffer, l'eau liquide se transforme en vapeur d'eau.

Inversement en refroidissant de la vapeur d'eau à pression constante, celle-ci se condense sous forme liquide. Si on continue à refroidir, l'eau liquide se transforme en glace.

On appelle chaleur latente de changement de phase d'un corps pur à la température T , la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur par l'unité de masse ou par 1 mole de ce corps passant d'un état (solide, liquide ou gazeux) à un autre état (solide, liquide ou gazeux) sous pression constante. On définit ainsi les chaleurs latentes (massiques ou molaires) de vaporisation, de fusion et de sublimation. La chaleur latente sera symboliquement notée :

- L ou Δh pour la chaleur latente massique, en J/kg
- L ou ΔH pour la chaleur latente molaire, en J/mol

La dénomination chaleur latente (par opposition à chaleur sensible) traduit le fait que l'échange de chaleur n'est pas visible dans le sens où la quantité de chaleur échangée ne s'accompagne pas d'une variation de température du système.

En effet, il est bien présenté précédemment qu'un processus de changement de phase correspond à une évolution réversible et isotherme à pression donnée.

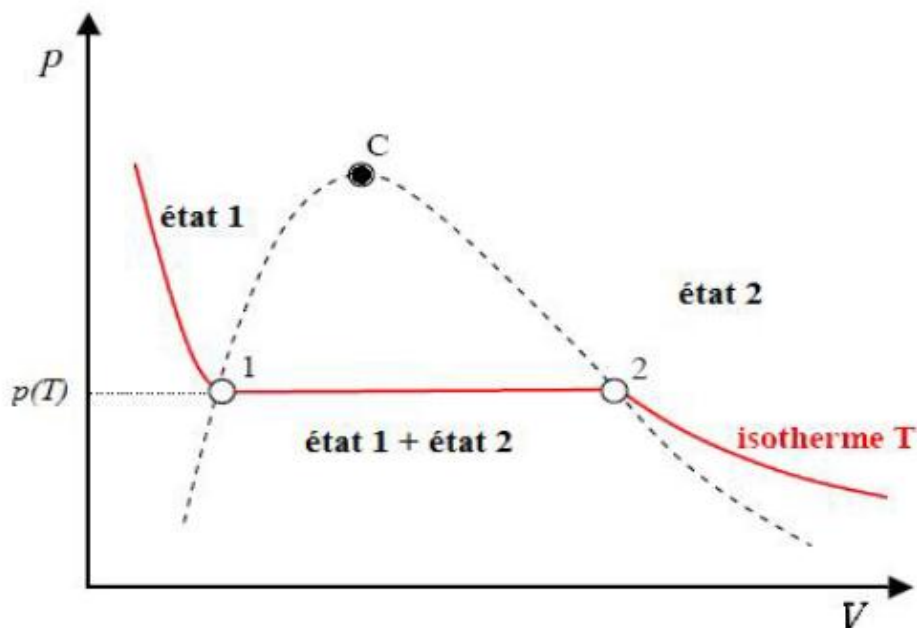


Figure 1.7 : Courbe de transition entre deux états

Au cours de la transition de l'état 1 à l'état 2, L_{12} est la quantité de chaleur échangée pour faire passer l'unité de masse du corps pur de l'état 1 à l'état 2 suivant le palier de changement de phase à la température T:

$$L_{12}(T) = \int_1^2 \delta q \quad (1.14)$$

Où δq est la quantité de chaleur échangée par l'unité de masse du système au cours d'une transition élémentaire suivant le palier $p(T)$.

Au cours d'une transformation réversible, rappelons que la variation d'énergie interne d'un système thermodynamique s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV \quad (1.15)$$

D'où,

$$\delta Q = dU + pdV = d(H - pV) + pdV \quad (1.16)$$

$$\delta Q = dH - pdV - Vdp + pdV \quad (1.17)$$

$$\delta Q = dH - Vdp \quad (1.18)$$

Or le changement de phase est une transformation isobare : $\delta Q = dH$

Pour l'unité de masse du système :

$$\delta q = dh \quad (1.19)$$

$$L_{12}(T) = \int_1^2 dh = \Delta h_{12} = h_2 - h_1 \quad (1.20)$$

La transformation de changement de phase étant réversible, on aussi :

$$\delta Q = T dS \quad (1.21)$$

Pour l'unité de masse du système :

$$\delta q = T ds \quad (1.22)$$

Donc,

$$L_{12}(T) = T\Delta s_{12} = \Delta h_{12} \quad (1.23)$$

La fusion, la vaporisation et la sublimation nécessitent un apport de chaleur : les quantités de chaleur échangées entre le système et le milieu extérieur sont alors positives ce qui donne lieu à une augmentation de l'enthalpie et de l'entropie du système.

Inversement, dans les processus de solidification et de condensation liquide ou solide, le système fournit de la chaleur au milieu extérieur, ce qui se traduit par une diminution de l'enthalpie et de l'entropie du système.

5.2. Formules de Clapeyron

Il existe ainsi trois relations de Clapeyron correspondant aux trois courbes de saturation :

- Chaleur latente de fusion (état 1 = solide, état 2 = liquide) :

$$L_f = T \cdot (v_l - v_s) \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{Fusion}} \quad (1.24)$$

Avec, dp / dT : est la pente de la courbe de fusion (Figure 1.8).

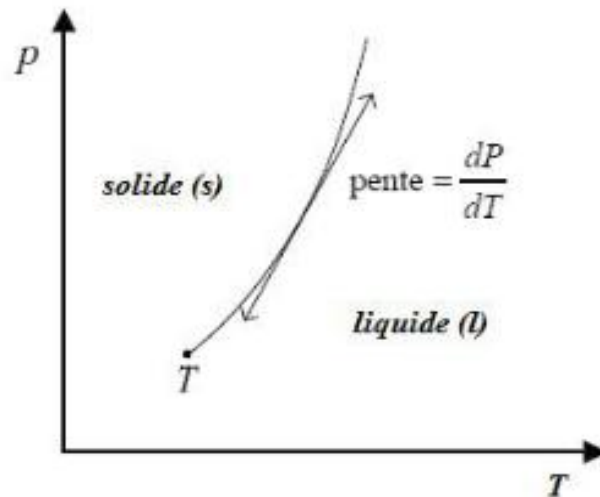


Figure 1.8 : Courbe de fusion

- **Chaleur latente de vaporisation** (état 1 = liquide, état 2 = vapeur)

$$L_v = T. (v_v - v_l) \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{vaporisation}} \quad (1.25)$$

- **Chaleur latente de sublimation** (état 1 = solide, état 2 = vapeur)

$$L_s = T. (v_v - v_s) \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{sublimation}} \quad (1.26)$$

Ces trois changements d'état (fusion, vaporisation et sublimation) nécessitent un apport de chaleur de l'extérieur. Les chaleurs latentes mises en jeu sont donc positives.

Pour les trois processus inverses (solidification, condensation liquide ou solide), les chaleurs latentes sont négatives (le système fournit de la chaleur à l'extérieur) et sont exactement l'opposé des précédentes (processus réversibles).