



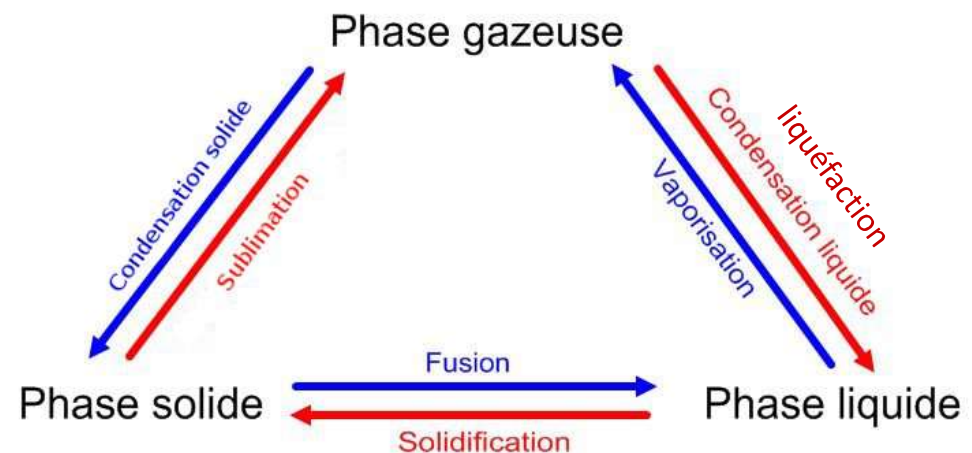
Chapitre 3

Changement de phase d'un corps pur

I. Corps et changements de phase

- Un **corps pur** est constitué d'une seule espèce chimique (dans le cas contraire, on parle d'un mélange).
- Un **corps pur** peut exister sous **trois phases** : solide, liquide et gaz
- **Solide** : les atomes sont régulièrement disposés dans un réseau cristallin et se contentent de vibrer autour d'une position moyenne fixe
- **Gaz** : Les forces d'attraction intermoléculaires sont très faibles. Les molécules sont quasiment libres de se déplacer indépendamment les uns des autres
- **Liquide** : Etat intermédiaire entre solide et gaz. Les forces d'attraction sont suffisantes pour maintenir les molécules proches les une des autres, assurant une cohésion que ne possède pas le gaz. Mais elles n'interdisent pas le déplacement relatif des molécules au contraire de l'état solide
- **Transitions de phase** :

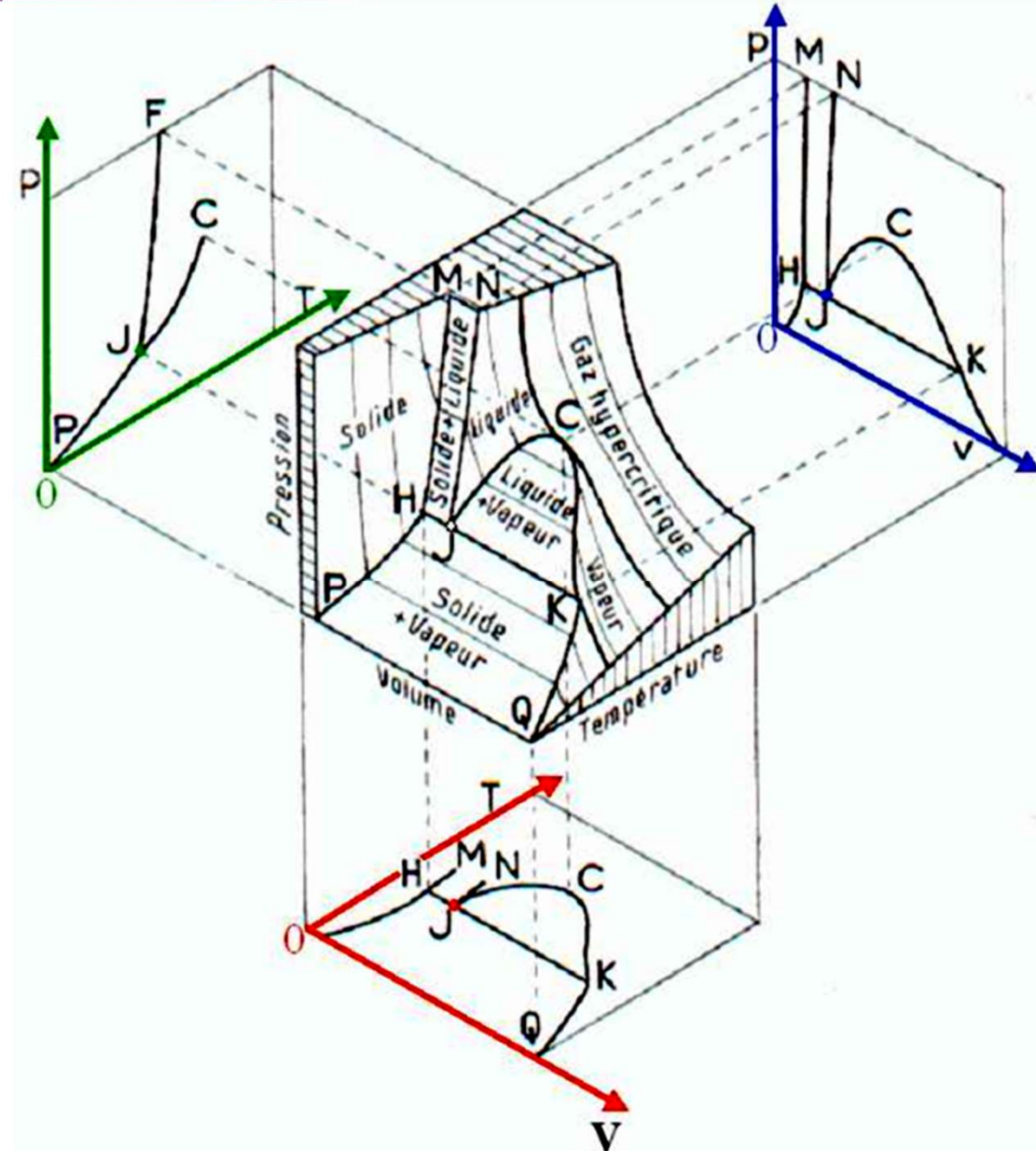
Un corps pur peut subir des changements de phase qui dépendent des conditions extérieures et qui mettent en jeu des échanges d'énergie



II. Diagramme des phases

II.1. Représentation 3D

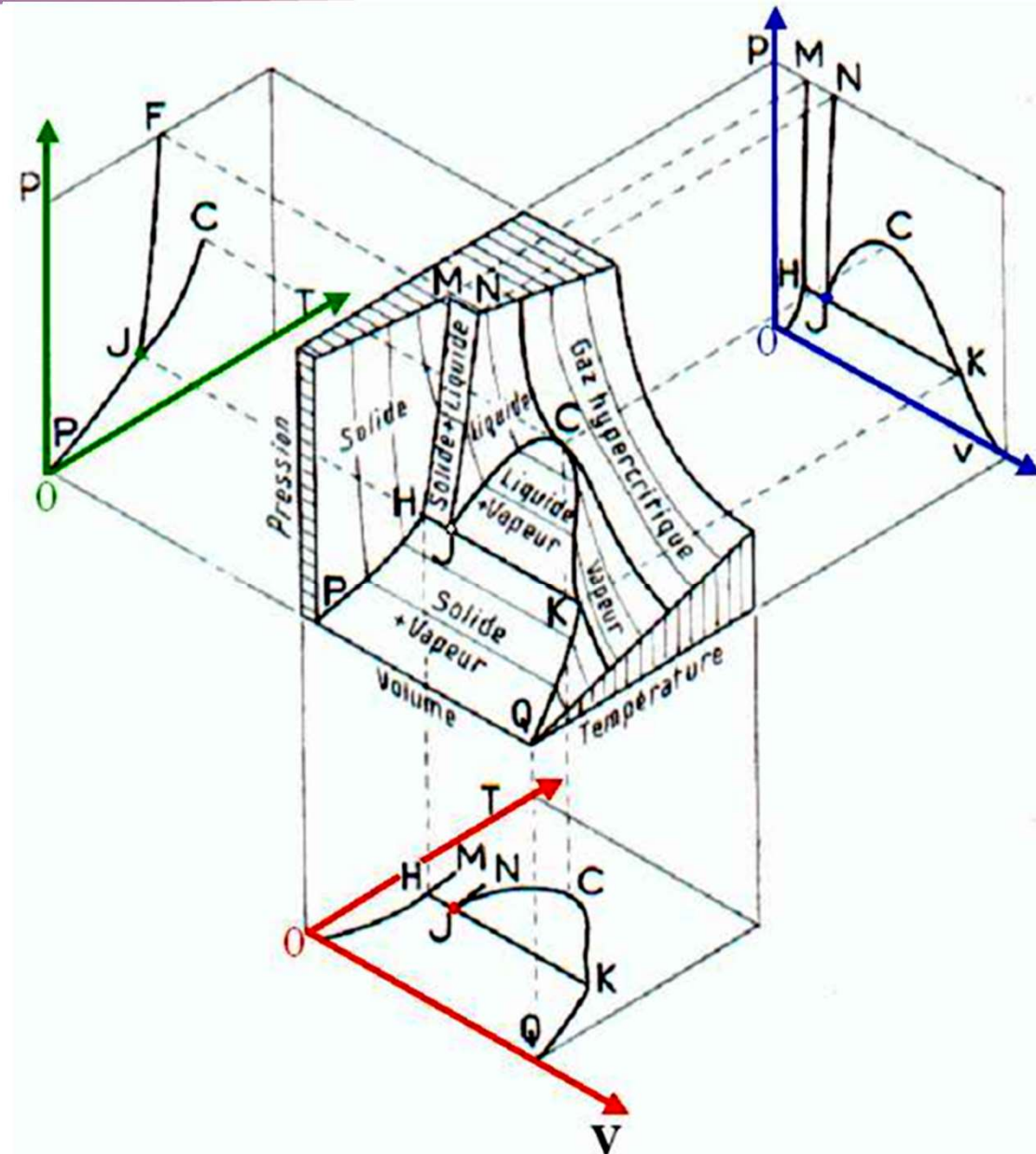
- Les différentes phases n'existent que pour certaines valeurs de pression, de température et de volume.
- Les états d'équilibre d'une substance pure se caractérisent ainsi par une relation entre son volume – massique ou molaire, sa température et sa pression qui décrivent une surface à trois dimension.
- Nous avons les régions **solide, liquide et gaz**, ainsi que des régions où co-existent deux phases en équilibre : **solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz**.
- Les lignes grasses séparent les diverses régions et dessinent les limites des surfaces représentant les phases individuelles.



II. Diagramme des phases

II.1. Représentation 3D

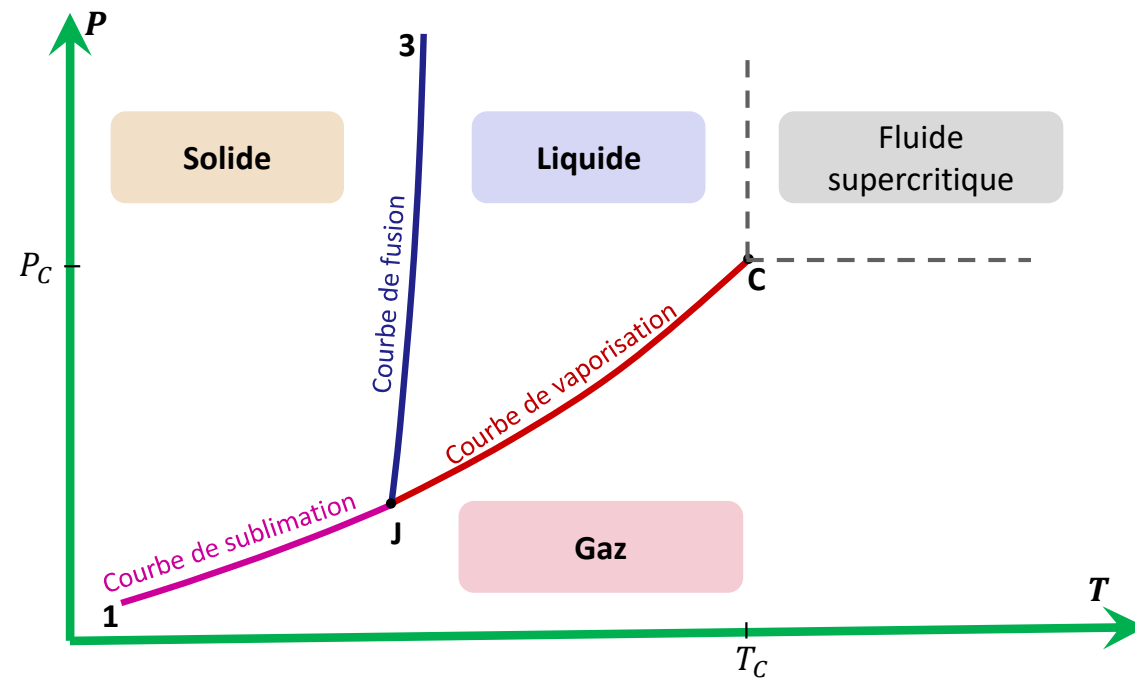
- Les **régions biphasées** se projettent selon les courbes PJ, JC et JF dans le **plan PT**, formant ainsi un diagramme PT à trois courbes (fusion, sublimation et vaporisation). La projection PT ne donne pas d'indication sur le volume occupé par le système.
- Par contre, cette information apparaît sur la **représentation PV** où toutes les surfaces du diagramme 3D se trouvent projetées selon des aires planes.
- Le **point J** est à l'intersection de toutes les régions biphasées et définit les conditions pour lesquelles les phases solide, liquide et gazeuses coexistent dans un équilibre à trois phases. **Le point J est appelé point triple.**



II. Diagramme des phases

II.1. Projection Pression-Température

- Les courbes pleines dans cette projection représentent les frontières de phase.
- La **courbe de fusion** (ligne J-3) a d'ordinaire une pente positive, sauf pour quelques substances dont l'eau est la plus connue et pour lesquelles la pente est négative.
- La **courbe de sublimation** (J-1) correspond aux pressions de vapeur saturante du solide
- La **courbe de vaporisation** (J-C) correspond aux pressions de vapeur saturante du liquide.



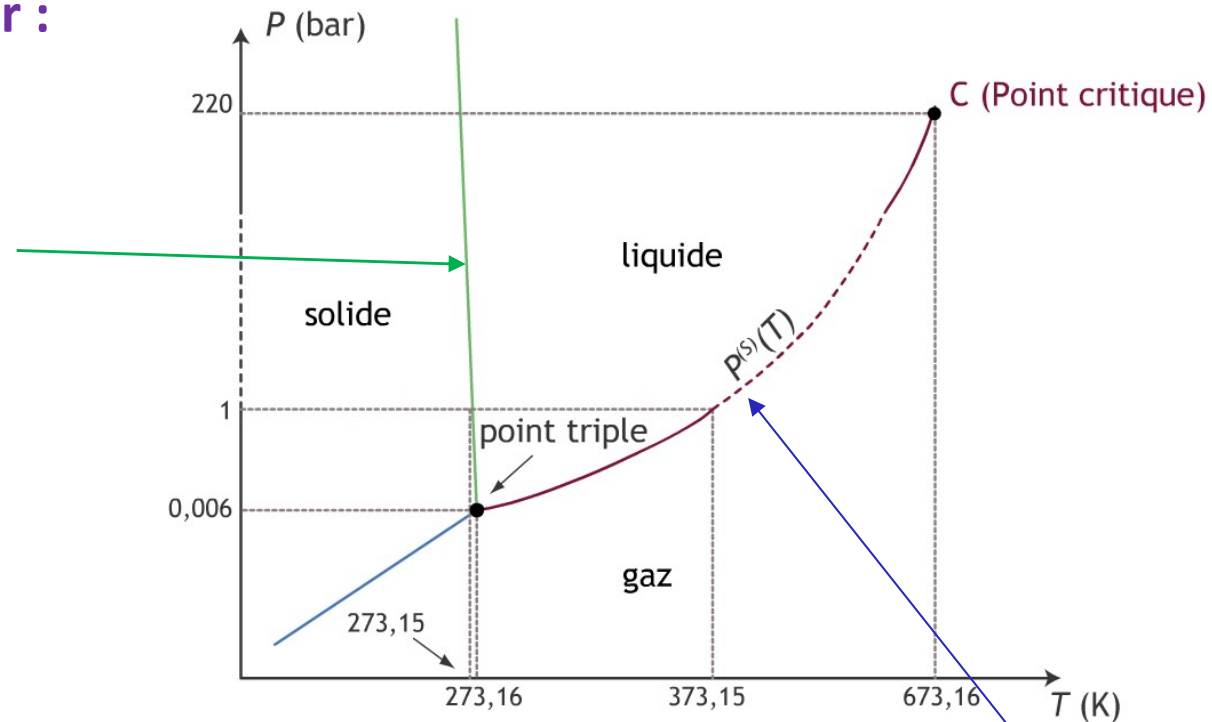
- (C) est **le point critique** : pression et la température max compatibles avec la coexistence des phases gazeuse et liquide à l'équilibre. *Au-delà de cette température et de cette pression, il n'est plus possible de différencier clairement l'état gazeux de l'état liquide. Par conséquent, il existe une région dite simplement fluide ou **fluide supercritique**, qui s'étend indéfiniment au-dessus et à droite du point critique : les pointillés ne représentent pas des transitions de phase, mais relèvent d'une définition arbitraire du liquide et du gaz.*
- La région liquide se situe au-dessus de la courbe de vaporisation : **un liquide peut donc toujours être vaporisé en réduisant suffisamment la pression à température constante.**
- La région gaz se situe à droite des courbes de sublimation et de vaporisation : **un gaz peut donc toujours être condensé en réduisant suffisamment la température à pression constante.**

II. Diagramme des phases

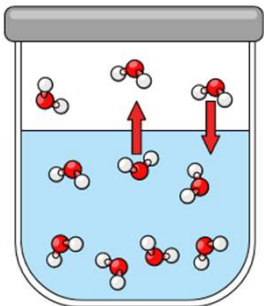
II.1. Projection Pression-Température

- L'eau, un cas particulier :

Pente négative de la courbe de fusion : L'eau se dilate en se solidifiant



- Extension : équilibre de l'eau avec l'air (il ne s'agit plus d'un corps pur) :



Lorsque l'eau est en contact avec l'air, pour que le système soit à l'équilibre il y a des échanges de molécules entre les 2 phases : de l'air se dissout (négligeable) et de **l'eau se vaporise**.

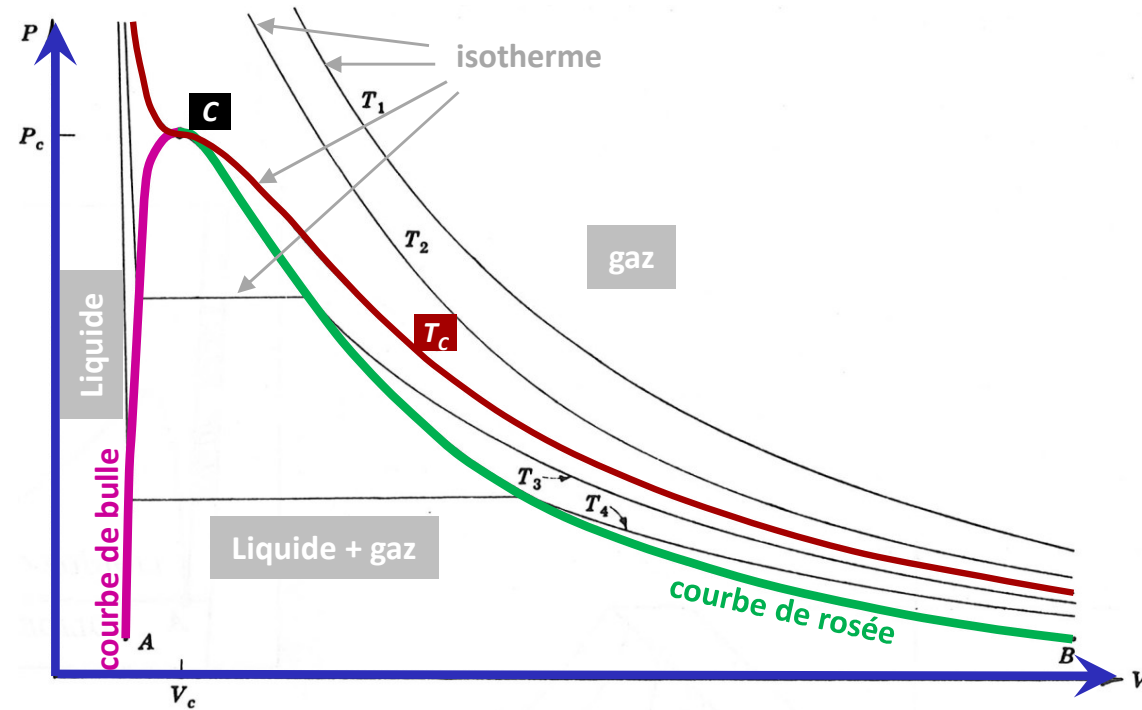
A l'équilibre, le gaz au dessus de l'eau est un mélange de gaz contenant de la vapeur d'eau avec pour pression partielle :

$$P_{H_2O}(T) = P_{vap.sat.eau}(T)$$

II. Diagramme des phases

II.2. Projection Pression-Volume (molaire ou massique) – Diagramme de Clapeyron

- La courbe en couleur donne les relations entre pression et volume pour le **liquide saturé** (branche AC) et pour la **vapeur saturée** (branche CB).
- La surface située sous la courbe (ACB) représente la **région biphasée** où coexistent à l'équilibre le **liquide saturé** et la **vapeur saturée**. Le point **C** est le **point critique**.

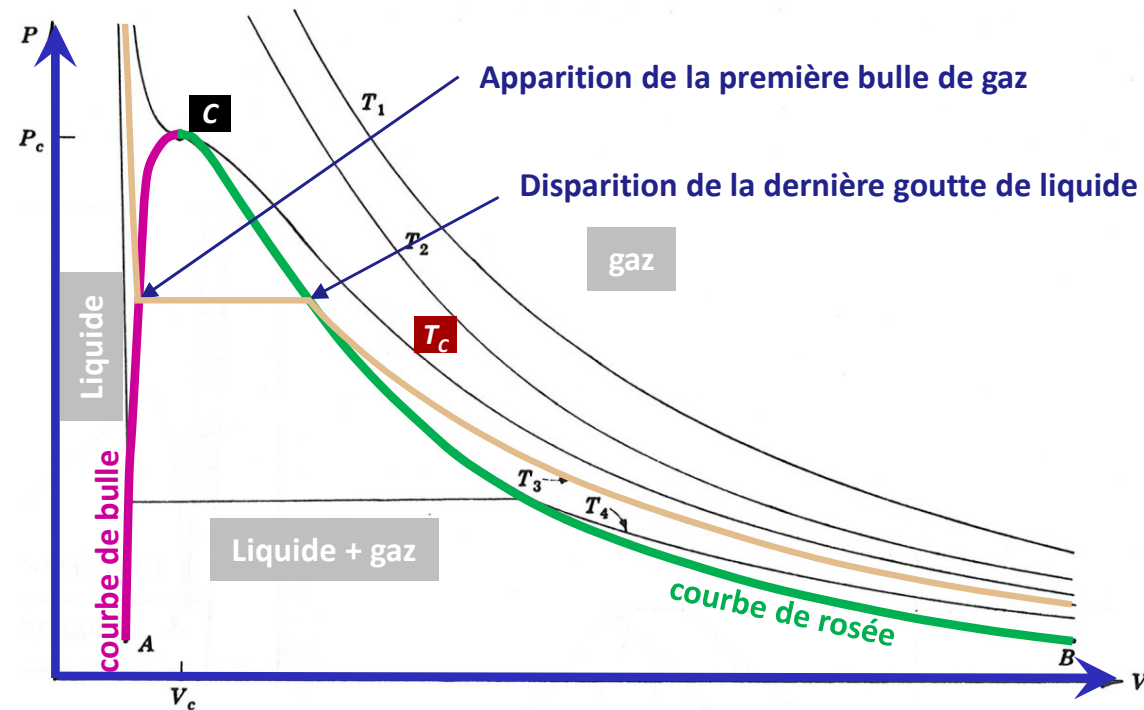


- L'**isotherme critique** à la température T_c passe par le point critique et partage le plan en deux domaines : au-dessus se trouvent les isothermes hypercritiques ($T > T_c$) sans changement de phase, et en dessous les isothermes sous-critiques ($T < T_c$).

II. Diagramme des phases

II.2. Projection Pression-Volume (molaire ou massique) – Diagramme de Clapeyron

- Les isothermes sous-critiques présentent des discontinuités de pente correspondant aux changements d'état et un palier central qui traverse la **région biphasée**. Il est horizontal car à température donnée, le **mélange** d'équilibre **liquide-gaz** correspond à une pression déterminée, la **pression de vapeur saturante**. Ce palier est appelé palier de liquéfaction ou de vaporisation.



- courbe de rosée** : apparition de la première goutte de liquide dans un gaz que l'on comprime (**branche CB**) ;
- courbe de bulle** (ou d'ébullition) : apparition de la première bulle de vapeur dans un liquide que l'on détend à température constante.
- La réunion des deux s'appelle **courbe de saturation**.