

# (T5) Équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

## 1 Données expérimentales

On s'intéresse ici à un corps pur à l'équilibre thermodynamique sous forme solide, liquide ou gazeuse.

### 1.1 Définitions

**Corps pur** : système thermodynamique constitué d'une seule espèce chimique.

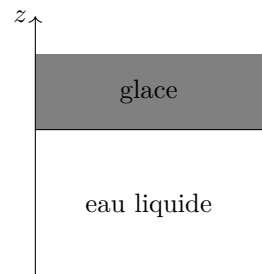
Le plus souvent cette espèce est sous forme moléculaire mais elle peut aussi se trouver sous forme d'association d'ions (ex : NaCl). Le corps pur peut être *simple* si sa formule chimique ne fait apparaître qu'un seul élément chimique (ex : O<sub>2</sub>) ou *composé* dans le cas contraire (ex : H<sub>2</sub>O).

**Phase** : zone de l'espace où les variables d'état intensives sont uniformes (identique en tout point de la zone), ou bien varient de manière continue.

Lorsque le corps évolue d'une phase à l'autre, on dit qu'il y a **transition de phase**.

*Exemple* : tracer l'évolution de la masse volumique  $\rho(z)$  de l'eau d'un lac gelé en fonction de la hauteur  $z$  et distinguer les phases solide et liquide de l'eau.

.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....



### 1.2 Trois phases courantes d'un corps pur

les corps purs peuvent, suivant les conditions de pression et de température, exister sous plusieurs phases différentes, appelés aussi *états physiques*. Les trois types de phases les plus courants sont :

**Phase gazeuse (ou vapeur)** : les entités chimiques (ex : molécules) du corps pur sont très éloignées les unes des autres et on un mouvement désordonné. les interactions intermoléculaires sont souvent négligeables.

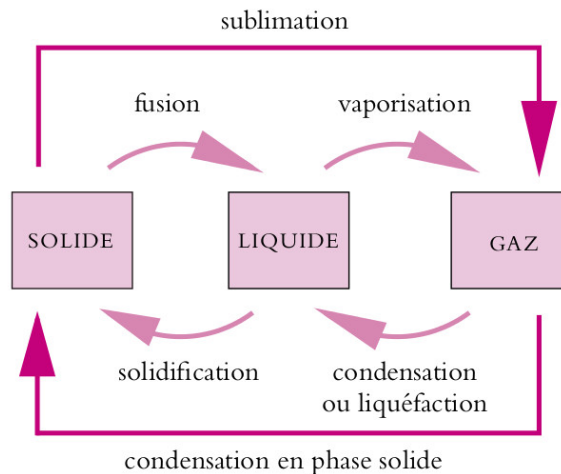
**Phase liquide** : les entités chimiques sont proches et les unes des autres mais elles peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres. Il existe des liaisons intermoléculaires cruciales pour interpréter certaines propriétés mécaniques ou thermodynamiques.

**Phase solide** : elle peut être ordonnée (cristal) ou non (verre)

Une phase solide cristalline peut chez certains corps purs exister sous plusieurs *variétés allotropiques* correspondant à des agencements relatifs différents des entités chimiques (cf chapitre AM3 de chimie). C'est le cas notamment de l'eau pour laquelle on a identifié 11 variétés de glace.

Les phases liquides et solides sont des phases *condensées*. Les phases liquides et gazeuses sont des phases *fluides*.



**Vocabulaire des transitions de phase courantes :**

Il est important de ne pas confondre *évaporation* et *ébullition* (toutes deux des vaporisations) :

- L'ébullition est une vaporisation *dans la masse* du liquide (ex : eau bouillante dans une casserole)
- L'évaporation est la vaporisation *à la surface* liquide-atmosphère (ex : eau chaude dans une tasse)

**1.3 Diagramme de phases (p,T) : pression et température de coexistence**

Pour chaque corps pur, on peut établir expérimentalement des diagrammes de phases qui indiquent sous quelle phase le corps se présente suivant les valeurs de certaines variables d'état. Le diagramme le plus simple est le diagramme (p,T) avec la pression p en ordonnée et la température T en abscisse.

**Identification des domaines d'existence :** on retrouve les phases solides aux faibles températures et hautes pressions, et la phase gazeuse aux faibles pressions.

**Courbes d'équilibre diphasés :** ensemble des couples (p<sub>éq</sub>, T<sub>éq</sub>) pour lesquels deux phases peuvent coexister. Ces courbes d'équilibres diphasés sont franchies lors d'une transition de phase.

**Point critique C :** la courbe de vaporisation est limitée par le point critique. Au delà de ce point (p > p<sub>C</sub> et T > T<sub>C</sub>), les phases liquide et gazeuse ne forment plus qu'une unique phase : le *fluide hypercritique*.

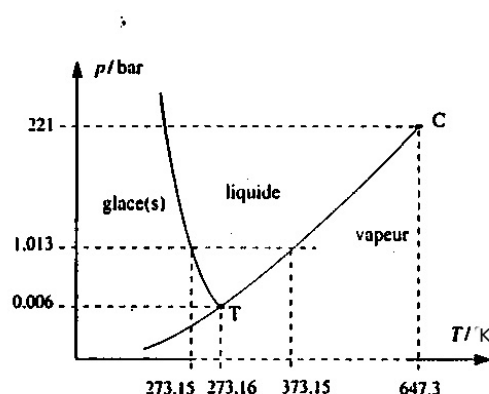
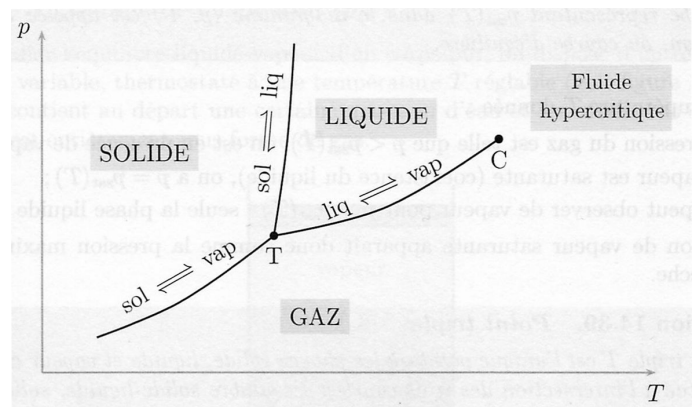
**Point triple T :** seul couple (p<sub>T</sub>, T<sub>T</sub>) où coexistent trois phases à l'équilibre.

**Cas particulier de l'eau :** la différence marquante avec les autres corps pur est le signe négatif de la pente de la courbe de fusion : -141 bar.K<sup>-1</sup> à 273,15 K (autres corps purs présentant cette exception : Ge, Ga, Bi).

Ceci est dû au fait que le volume massique de la glace est supérieur à celui du liquide.

Conséquences pratiques :

- On peut faire fondre de la glace par compression isotherme (voir vidéo sur le site de la classe)
- La glace flotte dans l'eau liquide : v<sub>glace</sub> > v<sub>liq</sub> donc ρ<sub>glace</sub> < ρ<sub>liq</sub>



La coexistence à l'équilibre d'un corps pur sous deux phases distinctes  $A$  et  $B$  impose une relation entre la pression  $p_{A/B}^{\text{eq}}$  et la température  $T_{A/B}^{\text{eq}}$  à l'équilibre :

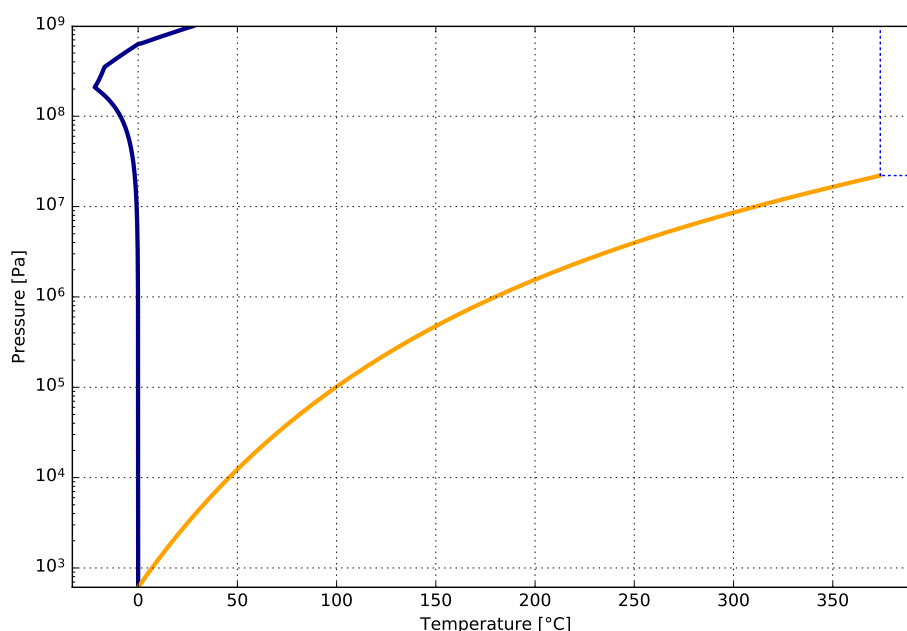
$$p_{A/B}^{\text{eq}} = f(T_{A/B}^{\text{eq}})$$

▲ Cette relation ne permet pas de déterminer la quantité de corps pur dans chaque phase

On dit que le système est *monovariant* :

- Pour une température  $T$  donnée, il existe une unique pression pour laquelle les deux phases coexistent.
- Pour une pression  $p$  donnée, il existe une unique température pour laquelle les deux phases coexistent.

**Exercice :** on considère le diagramme  $p - T$  de l'eau ci-dessous.



1. Compléter le diagramme avec chacune des phases solide, liquide, gaz, fluide supercritique, indiquer le point triple et le point critique.
2. Quelle est l'unique température à laquelle peut avoir lieu à l'équilibre un changement d'état liquide-vapeur sous  $10^5$  Pa ?
3. Quelle est l'unique pression à laquelle peut avoir lieu à l'équilibre un changement d'état liquide-vapeur à  $300^\circ\text{C}$  ?
4. On réalise l'expérience suivante : on chauffe de l'eau initialement à  $20^\circ\text{C}$  et 1 bar dans une casserole, jusqu'à ébullition. Tracer l'évolution dans le diagramme  $p - T$ .
5. Même question pour l'expérience suivante : on place de l'eau initialement à  $20^\circ\text{C}$  et 1 bar dans un congélateur à  $-18^\circ\text{C}$ , et on attend plusieurs heures.

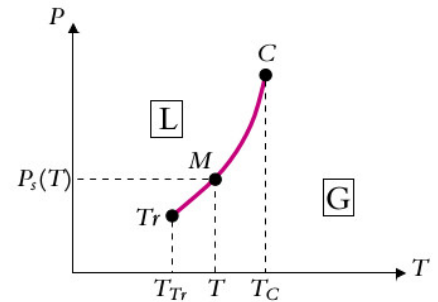
## 1.4 Cas de l'équilibre liquide/vapeur

### 1.4.1 Vocabulaire

La pression d'équilibre, à la température  $T$ , entre les phase liquide et gazeuse d'un corps pur est appelée **pression de vapeur saturante**, notée  $p_{\text{sat}}(T)$ .

Ainsi pour un échantillon de corps pur à la température  $T$  et pression  $p$  :

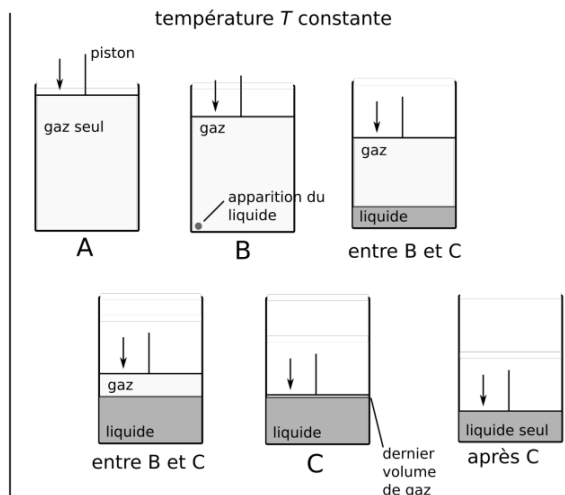
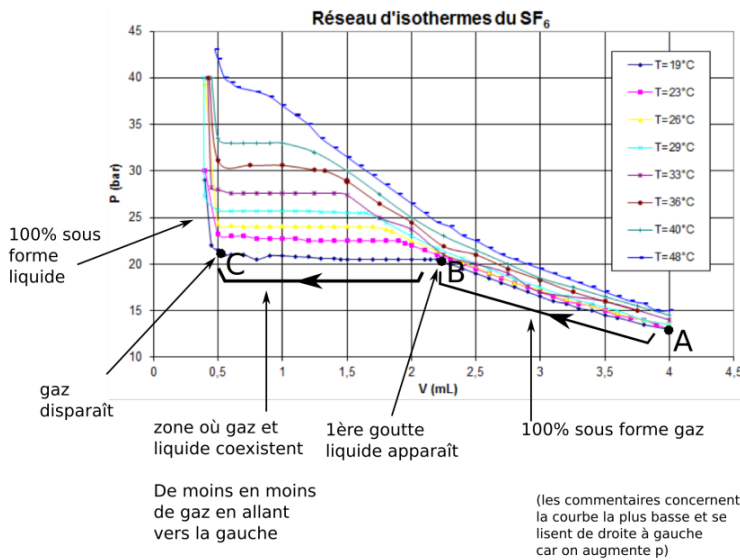
- si  $p < p_{\text{sat}}(T)$ , alors le système à l'équilibre ne contient que de la vapeur, dite *vapeur sèche*.
- si  $p = p_{\text{sat}}(T)$ , alors le système à l'équilibre contient à la fois du liquide et de la vapeur, dite *vapeur saturante*.
- si  $p > p_{\text{sat}}(T)$ , alors le système à l'équilibre ne contient que du liquide.



#### 1.4.2 Diagramme de Clapeyron ( $p, v$ ) : composition des phases

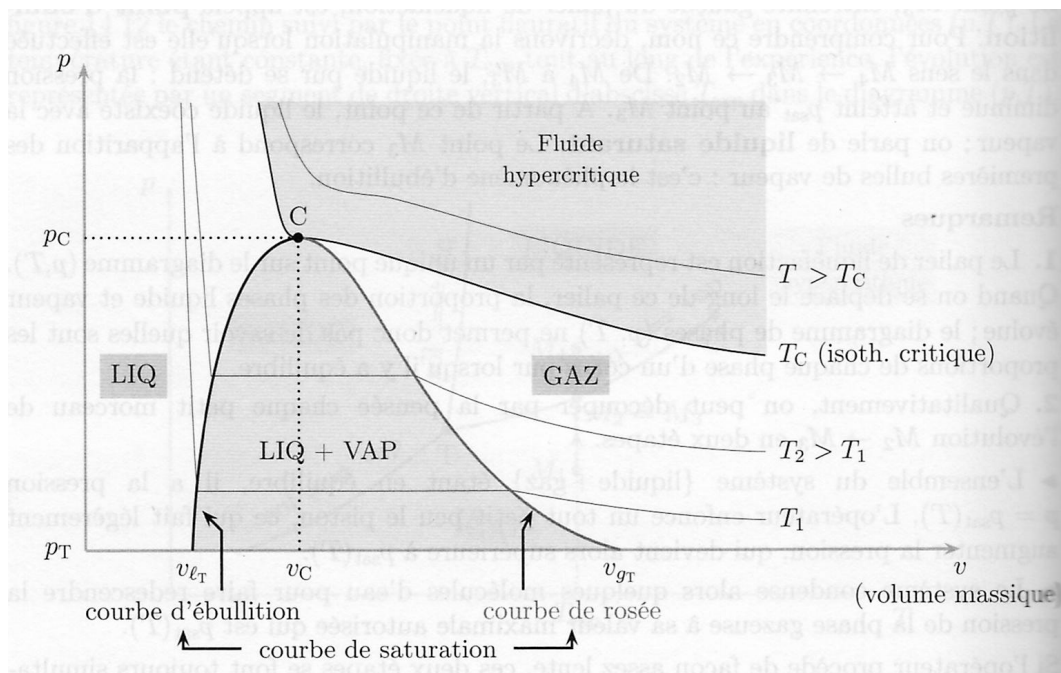
Ce diagramme s'obtient en suivant des évolutions **isothermes** ( $T = \text{cte}$ ), appelées *isothermes d'Andrews*, d'un échantillon de corps pur en coordonnées  $(p, v)$ , où  $v$  représente le volume *massique* de l'échantillon.

Exemple du suivi d'une détente isotherme.



Animation illustrant la méthode expérimentale : [http://enim-s-web.enim.site.univ-lorraine.fr/~huynen1/3A\\_Thermo\\_C1\\_Corps\\_purs/C1\\_Corps\\_purs\\_web.publi/auroraW/co/C1\\_Corps\\_purs\\_18.html](http://enim-s-web.enim.site.univ-lorraine.fr/~huynen1/3A_Thermo_C1_Corps_purs/C1_Corps_purs_web.publi/auroraW/co/C1_Corps_purs_18.html)

L'ensemble de ces évolutions isothermes permet de tracer le diagramme  $(p, v)$  suivant :



**Isothermes  $T < T_c$  :** il apparaît trois zones de stabilité

- pour  $p < p_{\text{sat}}(T)$  : le système est entièrement gazeux (vapeur sèche) et donc compressible ( $v$  diminue si  $p$  augmente).
- pour  $p = p_{\text{sat}}(T)$  : il y a coexistence de liquide (liquide saturé) et de gaz (vapeur saturante). La pression reste constante tant que les deux phases coexistent (palier de transition de phase) car à température  $T$  fixée, la pression d'équilibre liquide/gaz est  $p_{\text{sat}}(T)$ .
- pour  $p > p_{\text{sat}}(T)$  : le système est entièrement liquide et donc quasi-incompressible ( $v$  reste quasi-constant lorsque  $p$  augmente).

**Isothermes  $T \geq T_c$  :** le système est sous forme de fluide supercritique, il n'y a plus de transition liquide/gaz, donc plus de palier de pression.

**Courbe de rosée :** ensemble des points  $G$  pour lequel apparaît la première goutte de liquide au sein de la vapeur.

**Courbe d'ébullition :** ensemble des points  $L$  pour lequel apparaît la première bulle de vapeur au sein du liquide.

Ordre de grandeur utile

$$v_{\text{gaz}} \sim 1000 v_{\text{liquide}} \quad \Leftrightarrow \quad \rho_{\text{gaz}} \sim \frac{\rho_{\text{liquide}}}{1000}$$

**Exercice :** À l'aide du diagramme ci-dessous, répondre aux questions suivantes.

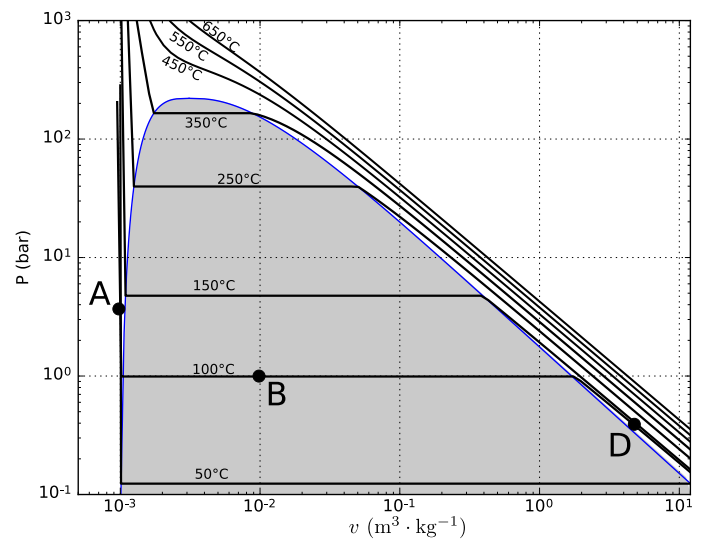
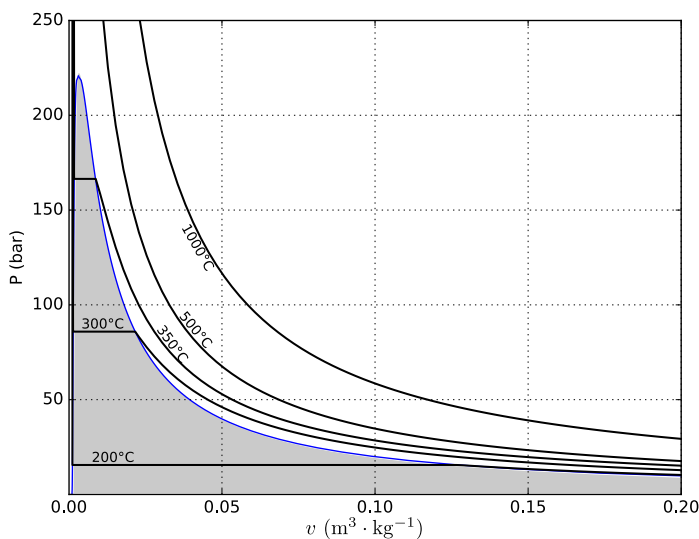
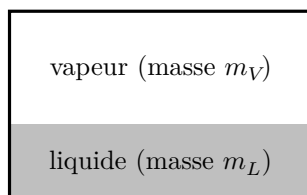


Diagramme de Clapeyron pour l'eau, à gauche échelle linéaire, à droite échelle log-log.

1. Identifier les zones où l'eau est sous phase liquide, gaz, ou diphasée.
2. Quelle est la valeur du volume massique de la vapeur saturée à la pression de 100 bar ? En déduire la valeur de la masse volumique correspondante.
3. Même question pour le liquide saturé à la pression de 100 bar.
4. Que vaut la température de saturation (ou d'équilibre liquide-vapeur) sous  $p = 40$  bar ?
5. Que vaut la pression de saturation (ou d'équilibre liquide-vapeur) à  $150^\circ\text{C}$  ?

## 1.4.3 Titres massiques

Soit un échantillon de corps pur de masse  $m$  en équilibre diphasé à la température  $T$  et la pression  $p_{\text{sat}}(T)$ , avec une masse  $m_V$  sous forme vapeur et une masse  $m_L$  sous forme liquide. Le système étant fermé,  $m_L + m_V = m_{\text{totale}}$ .



**Le titre en vapeur** comme la proportion en masse du système sous forme vapeur

$$x_V = \frac{m_V}{m_{\text{totale}}} \quad 0 \leq x_V \leq 1$$

**Le titre en liquide** comme la proportion en masse du système sous forme liquide, qui se calcule facilement à partir de  $x_V$  :

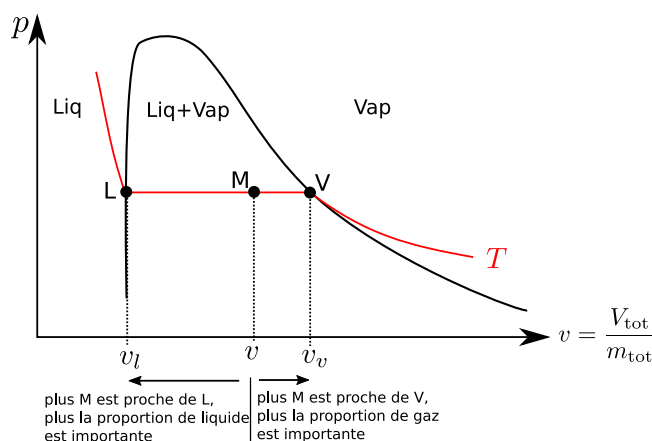
$$x_L = \frac{m_L}{m_{\text{totale}}} = 1 - x_V \quad 0 \leq x_L \leq 1$$

## Théorème des moments

on considère le système représenté par le point  $M$  sur le diagramme de Clapeyron ci-contre : un système diphasé de température  $T$ , de pression  $p_{\text{sat}}(T)$  et de volume massique moyen  $v$ .

$$x_L = \frac{MV}{LV} = \frac{v_V - v}{v_V - v_L}$$

$$x_V = \frac{LM}{LV} = \frac{v - v_L}{v - v_V}$$



**Démonstration (à savoir refaire pour retrouver la formule !)** :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

**Exercice :** On place une masse  $m = 10$  g d'eau liquide dans une enceinte de volume  $V = 10$  L initialement sous vide. Cette enceinte est maintenue à température  $T = 373$  K.

- Volume massique de la vapeur d'eau à 373 K :  $v_G = 1,673 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
- Volume massique de l'eau liquide à 373 K :  $v_L = 1,04 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

## Méthode pour les exercices

**Lorsque l'on ne sait pas quelles phases d'un corps pur seront présentes à l'équilibre, on fait une hypothèse et on vérifie la cohérence des résultats obtenus. Si c'est incohérent, on formule une nouvelle hypothèse.**

1. Calculer le volume massique moyen  $v$  du système. En déduire les phases présentes dans l'état final et les titres en vapeur et en liquide.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. même question pour une masse  $m' = 1,0 \text{ g}$  d'eau.

.....

.....

.....

.....

.....

#### 1.4.4 Stockage des fluides

Le stockage des gaz est problématique du fait de leurs faible volume massique à pression atmosphérique et température ambiante :  $v_G(300\text{K}, 1\text{bar}) \sim 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . On cherche donc à les stocker sous *haute pression* pour réduire l'encombrement. Le point critique joue un rôle important dans le choix des conditions de stockage.

**Cas où  $T_C < T_{\text{amb}}$  :** le système est un fluide super critique, donc quelque soit la pression, il reste sous forme fluide. Exemple :  $\text{O}_2$  ( $T_C = 155 \text{ K}$ ).

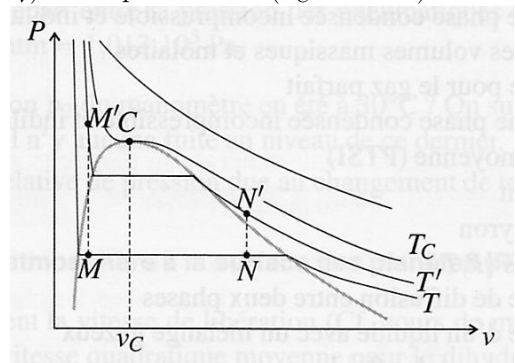
**Cas où  $T_C > T_{\text{amb}}$  :** en comprimant le système, on fait apparaître une phase liquide en équilibre avec la phase vapeur, ce qui réduit grandement l'encombrement du système ( $v_L \ll v_V$ ). Exemple : butane ( $T_C = 425 \text{ K}$ ).

Cependant, en cas d'échauffement accidentel (incendie par exemple) de la bouteille, le fluide stocké évolue, sur le diagramme de Clapeyron donné ci-contre, à volume massique  $v$  constant d'une isotherme  $T$  à une isotherme  $T' > T$ . On envisage deux cas :

- système de faible titre en vapeur : évolution  $MM'$
- système de fort titre en vapeur : évolution  $NN'$

Pour quelle évolution le risque d'explosion de l'enceinte de stockage est-il le plus faible?

*Mmm \*



.....

.....

.....

## 2 Enthalpie et entropie de transition de phases

### 2.1 Variable d'état d'un corps pur sous 2 phases

Pour décrire un échantillon de corps pur diphasé, il suffit d'utiliser

- sa température  $T$
- sa masse totale  $m$  ou la quantité de matière totale  $n$
- le titre  $x_A$  en une des deux phases.

## 2.2 Enthalpie

phase A (masse  $m_A$ )

phase B (masse  $m_B$ )

**Enthalpie d'un corps pur diphasé :** on considère un échantillon de corps pur de masse  $m$  sous deux phases, notées A et B, avec  $x_B = m_B/m$  le titre massique en phase B. L'extensivité de  $H$  entraîne que

$$H = H_A + H_B = m_A h_A + m_B h_B = m(h_A + x_B(h_B - h_A))$$

**Démonstration :** .....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

### Enthalpie massique de transition de phase

Variation d'enthalpie au cours de la transformation *isotherme* à la température  $T$  (et donc aussi *isobare* à la pression  $p = p_{A/B}(T)$ ) d'un kilogramme de corps pur, de la phase A à la phase B :

$$\Delta h_{A \rightarrow B}(T) = h_B(T) - h_A(T) = \ell_{A \rightarrow B} \quad \text{Unité : } \dots \dots$$

elle est aussi appelée **chaleur latente** massique de transition de phase et notée  $\ell_{A \rightarrow B}$ .

Pour interpréter physiquement  $\Delta h_{A \rightarrow B}$ , appliquons le premier principe à la transformation précédente.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

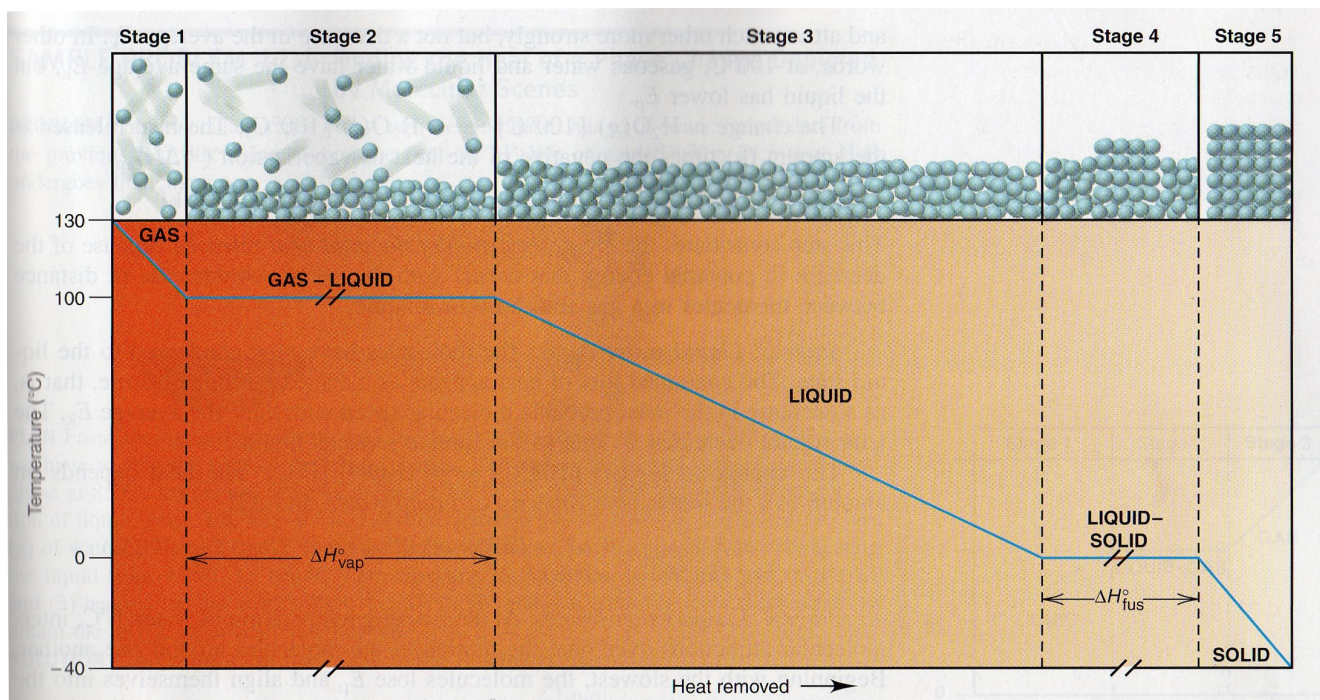
.....

.....

**L'enthalpie de transition de phase représente l'énergie thermique nécessaire au corps pur pour qu'il change de phase (réorganisation microscopique) à température et pression fixées.**

**Exemple :** évolution de la température lors du refroidissement isobare ( $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ ) de vapeur d'eau.





**Signe :** Les enthalpies massiques de transition de phase sont positives pour les changements d'état qui nécessitent un apport d'énergie et négatives pour ceux qui cèdent de l'énergie au milieu extérieur

$$\Delta h_{S \rightarrow L} = -\Delta h_{L \rightarrow S} = \Delta h_{\text{fus}} > 0 \quad \Delta h_{L \rightarrow V} = -\Delta h_{V \rightarrow L} = \Delta h_{\text{vap}} > 0 \quad \Delta h_{S \rightarrow V} = -\Delta h_{V \rightarrow S} = \Delta h_{\text{sub}} > 0$$

### 2.3 Réversibilité et transitions de phases

Une transition de phase isotherme et isobare est une transformation réversible

**Astuce pour les exercices :** on peut toujours envisager une évolution d'un système dans laquelle toute transition de phase est isotherme et isobare, et donc réversible.

**Exercice :**

1. Décrire la transformation, à pression  $p_0 = 1$  bar, subie par un glaçon initialement à  $\theta_0 = -15^\circ\text{C}$  fondant dans une eau à  $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$  par un «chemin» où la fonte du glaçon se produit de manière isotherme et isobare.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Calculer le transfert thermique reçu par un glaçon de masse  $m = 5$  g sorti du congélateur (température  $\theta_1 = -15^\circ\text{C}$ ) jusqu'à sa fonte totale dans l'air (température  $\theta_2 = 20^\circ\text{C}$  et pression  $p_0 = 1$  bar ).
  - capacité thermique massique de la glace  $c_g = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
  - capacité thermique massique de l'eau liquide  $c_l = 4,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

- enthalpie massique de fusion de l'eau à 0°C :  $\Delta h_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ.kg}^{-1}$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

## 2.4 Entropie

phase A (masse  $m_A$ )

phase B (masse  $m_B$ )

**Entropie d'un corps pur diphasé :** on considère un échantillon de corps pur de masse  $m$  sous deux phases, notées A et B, avec  $x_B = m_B/m$  le titre massique en phase B. L'extensivité de  $S$  entraîne que

$$S = S_A + S_B = m_A s_A + m_B s_B = m(s_A + x_B(s_B - s_A))$$

**Démonstration :**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

### Entropie massique de transition de phase

Variation d'entropie au cours de la transformation *isotherme* à la température  $T$  (et donc aussi *isobare* à la pression  $p = p_{A/B}(T)$ ) d'un kilogramme de corps pur, de la phase A à la phase B. Cette transformation est *réversible* donc :

$$\Delta s_{A \rightarrow B}(T) = s_B(T) - s_A(T) = \frac{\Delta h_{A \rightarrow B}}{T}$$

Unité : .....

**Démonstration :** appliquons le second principe à la transformation précédente.

.....

.....

.....

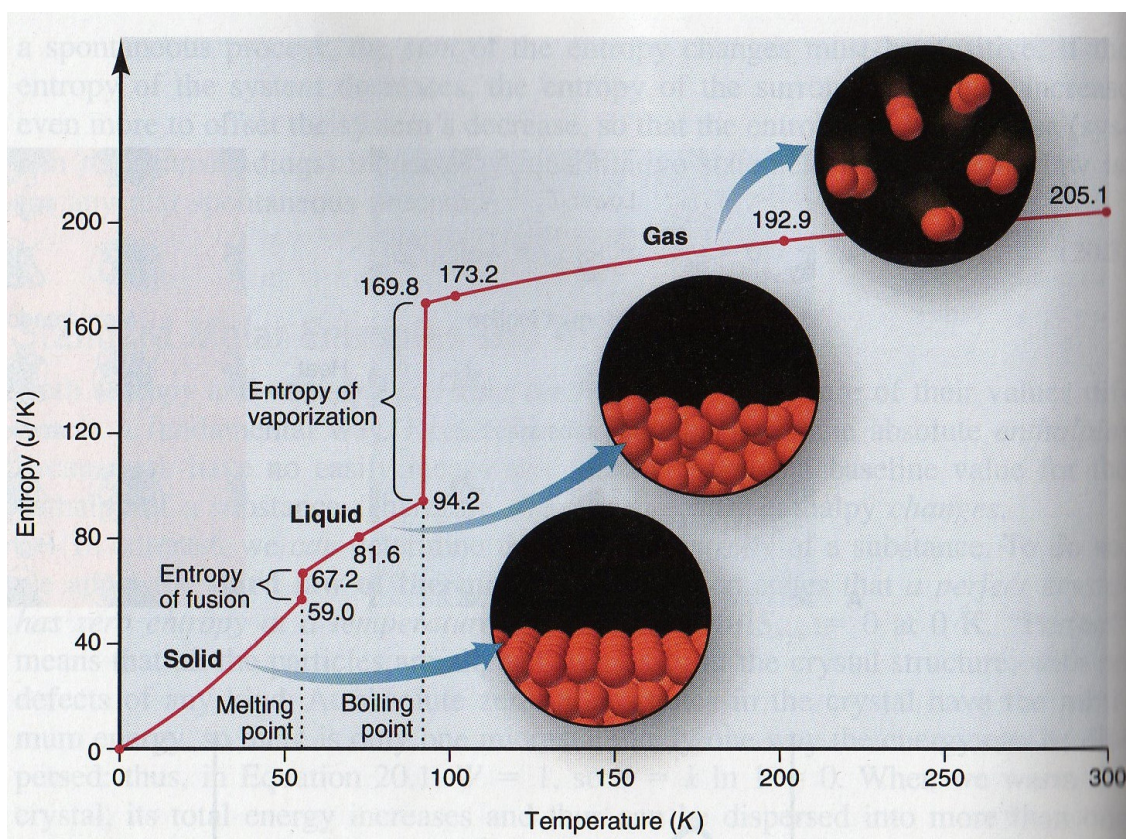
.....

.....

Une transition de phase modifie le «désordre microscopique» de la matière, et donc l'entropie

## 2.5 Diagramme entropie/température ( $S, T$ ) d'un corps pur

Exemple du dioxygène  $O_2$  sous une pression constante de 1 bar.



L'entropie massique d'un corps pur augmente avec le désordre microscopique de sa phase

$$s_{\text{gaz}} \gg s_{\text{liquide}} > s_{\text{solide}}$$