

Corps pur sous plusieurs phases

1. Définitions et généralités	1
2. Analyse des changements d'état	3
3. Étude du diagramme (P, T)	4
4. Diagramme de Clapeyron (P, v) de l'équilibre liquide-vapeur	5
5. Théorème des moments	6

I. Définitions et généralités

1) Notion de corps pur / Mélange

Corps pur: Système constitué d'un seul type d'espèce chimique

Exemple:

- L'air n'est pas un corps pur
- L'eau du robinet n'est pas un corps pur
- L'eau distillée est en principe pur

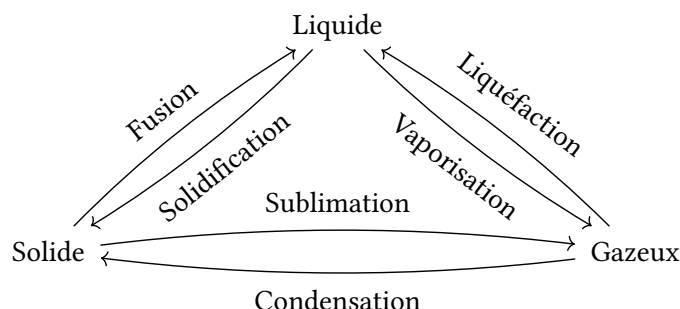
2) Phases usuelles d'un corps pur

On considère les phases habituelles:

- Solide, liquide, gas
- Il existe aussi des variétés dits allotropiques. C'est à dire différentes phases usuelles ayant des propriétés différentes (par exemple Glace I à IX)

3) Mise en évidence expérimentale d'un changement de phase

4) Définition des transitions de phases



5) Retard du changement d'état et état métastable

Le changement d'état ne s'opère pas instantanément et spontanément.

Les corps peuvent se retrouver dans un état métastable, où toute perturbation peut le faire basculer dans l'état où il « devrait » être.

Par exemple, de l'eau peut-être liquide à $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais une petite perturbation peut forcer la solidification du corps entier. C'est la surfusion.

(Voir [en vidéo](#))

6) Variance et règle de phases

En reprenant la relation

$$PV = nRT$$

$$\frac{P}{T} = \frac{n}{V}R$$

$$\frac{P}{T} = \underbrace{C}_{\text{intensif}} R \text{ avec } C = \frac{n}{V} \text{ la concentration}$$

Il suffit donc de 2 paramètres intensifs qui permettent de décrire l'entière du système: la pression et la température.

🌂 Parachutage:

Sinon, on peut partir de la relation suivante:

Pour v la variance, c le nombre de constituants, φ le nombre de phases, on a la relation:

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

Pour un gaz parfait, on a un constituant et une seule phase, donc

$$v = 2$$

7) Titre massique et titre molaire

Pour un corps constitué de différentes phases, de masses m_i et de quantité de matières n_i .

On pose le x_i **titre massique** la proportion relative de la phase en masse, et x_i^* le **titre molaire** la proportion relative de la phase en quantité de matières, avec:

$$x_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} \quad x_i^* = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

📌 Note:

Dans le cas d'un corps pur, une seule substance est présente, donc chaque phase possède une masse molaire identique.

On a donc, **dans le cas d'un corps pur**,

$$x_i = x_i^*$$

⚠ Warn:

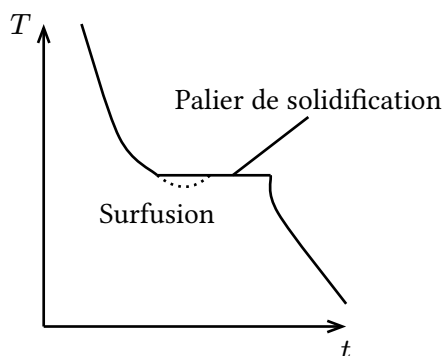
On s'intéresse aux proportions des différentes **phases** et non pas des différents constituants. Si le corps étudié est complètement solide, on aura le titre massique de la phase solide: $x_s = x_s^* = 1$

Si on amène un mélange d'eau et d'éthanol à ébullition dans un système fermé, une certaine quantité du mélange sera sous forme liquide et une certaine quantité du mélange sous forme gazeuse.

II. Analyse des changements d'état

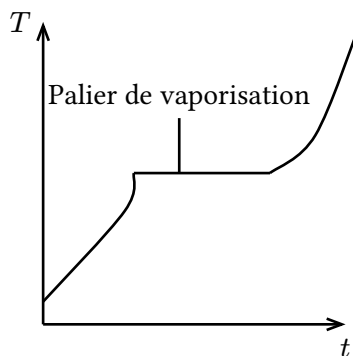
1) Fusion ou solidification

Le changement d'état s'opère à température constante.



2) Vaporisation ou liquéfaction

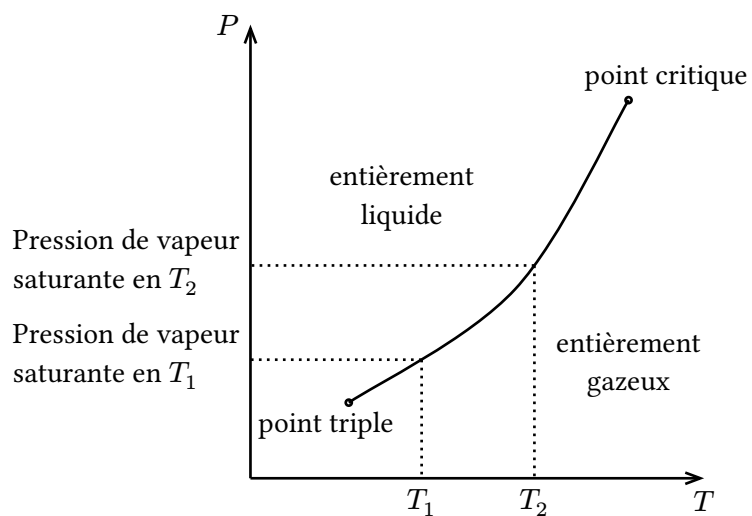
De même quand on chauffe le liquide:



À une température T fixée, on définit la **pression de vapeur saturante**: l'unique pression où le liquide et la vapeur co-existent.

Par exemple, à 100°C , la seule pression où l'eau peut-être à la fois liquide et gazeuse, c'est 1 bar.

En graphant le point d'équilibre, on obtient un pseudo-diagramme de phase:



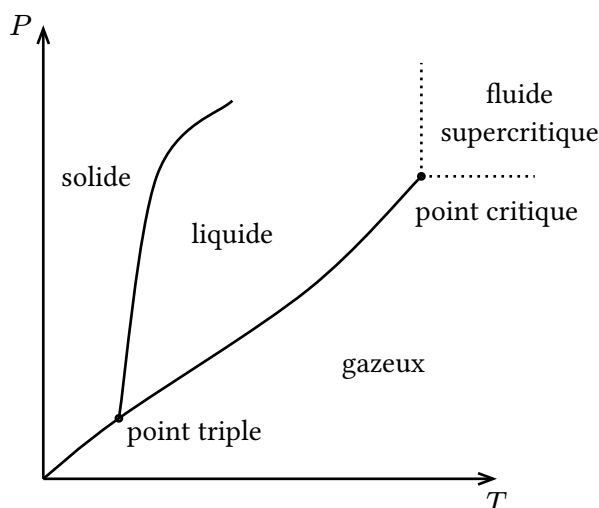
3) Sublimation - solidification

On obtient le même diagramme si on cherche le point d'équilibre dans le changement de phase entre liquide et solide

III. Étude du diagramme (P, T)

1) Description

En assemblant ces deux diagrammes, on obtient le diagramme de changement de phase:



2) Point triple

Chaque corps pur possède un unique point triple, un couple (P, T) où les trois phases coexistent.

Point triple de l'eau: $(6.026 \times 10^{-3} \text{ atm}, -0.01^\circ\text{C})$

Φ Note:

La notion d'**unique** point triple devient floue chez les corps possédant des phases de différents types.

L'eau, par exemple, possède différentes phases solides, et donc différents point triple à l'intersection de ces phases différentes. Il n'y a néanmoins qu'un seul point où l'eau coexistent sous les formes solides, liquides et gazeuses « classiques » (celui donné au-dessus).

Par contre, l'hélium possède deux points triples différents:

- entre gazeux, liquide-1 et liquide-2
- entre solide, liquide-1 et liquide-2

Il ne possède donc pas de point triple au sens classique du terme.

3) Point critique

Chaque corps pur possède aussi un **point critique**.

Pour des températures ou des pressions supérieures à celles du point critique, le corps passera par une phase dite **supercritique**.

La phase supercritique est spéciale par l'absence d'apparition d'interface (c'est pourquoi on représente le diagramme de phase avec des petits pointillés ou aucun trait au-delà du point critique).

En passant par la phase supercritique, on peut donc passer de la phase liquide à la phase gazeuse (ou inversement) sans que deux phases distinctes n'apparaissent.

4) Cas particulier de l'eau

Dans le cas de l'eau, dans le diagramme de phase l'interface entre solide et liquide possède une pente inverse.

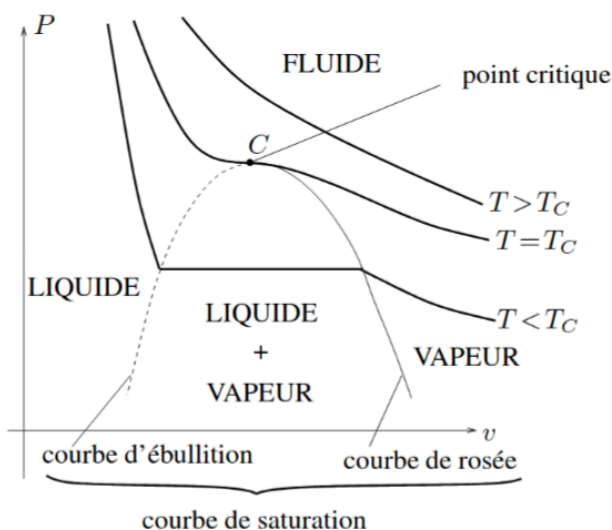
L'eau prend plus de place sous forme solide que sous forme liquide, et une plus grande pression peut transformer de la glace en eau liquide, jusqu'à un certain point (vrai que pour la glace classique, soit environ 10 kbar).

✓ Tip:

Certains khôleurs préfèrent faire comme si les autres phases solides de l'eau n'existent pas, donc mieux vaut éviter d'en parler.

IV. Diagramme de Clapeyron (P, v) de l'équilibre liquide-vapeur

1) Description



On parle d'équilibre liquide-vapeur quand une phase liquide et une phase de vapeur coexistent.

On réalise le diagramme de Clapeyron à température fixée.

2) Courbe d'ébullition de rosée et de saturation

On appelle **courbe d'ébullition** la courbe qui relie les points pression-température entre l'apparition de la première goutte de vapeur ou la disparition de la dernière goutte d'eau.

De même, on appelle **courbe de rosée** la courbe qui relie l'apparition de la première goutte d'eau et la disparition de la dernière goutte de vapeur.

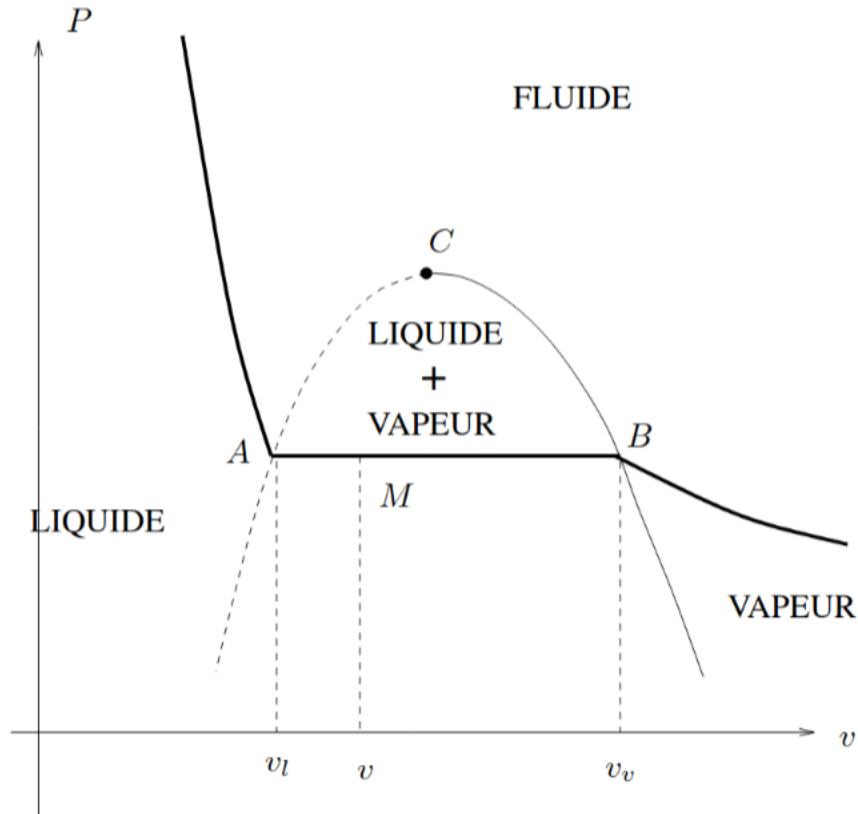
Ensemble, ces courbes sont appelées courbes de saturation.

3) Point critique - Opalescence critique

Certains corps pur change de propriétés optiques quand ils passent à la phase supercritique.

Voir https://fr.wikipedia.org/wiki/Opalescence_critique.

V. Théorème des moments



On peut utiliser ce diagramme pour déterminer la composition d'un mélange.

Le volume massique de la vapeur et le volume massique du liquide caractérise le corps.

On pose le volume total $V = V_l + V_v$ somme des volumes de la vapeur et du liquide.

$$\underbrace{(m_l + m_v)}_{\text{masse totale}} v = m_l v_l + m_v v_v$$

$$v = x_l v_l + x_v v_v \text{ avec } x_l = \frac{m_l}{m_l + m_v} \text{ le titre massique}$$

$$x_l + x_v = 1 \Leftrightarrow x_l = 1 - x_v$$

$$v = (1 - x_v) v_l + x_v v_v$$

$$v - v_l = x_v (v_v - v_l)$$

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$

$$x_v = \frac{AM}{AB}$$

Φ Note:

C'est la réciproque d'une interpolation linéaire.

Notons, pour $a, b \in \mathbb{R}$, $t \in [0, 1]$, $\text{lerp}(a, b, t)$ la fonction qui associe l'interpolation linéaire entre les points a et b avec un pourcentage t .

(On a $\text{lerp}(a, b, t) = (b - a)t + a$)

On a $v = \text{lerp}(v_l, v_v, x_v)$.

Les calculs au-dessus se ramènent à trouver la valeur x_v en connaissant v , v_l et v_v .