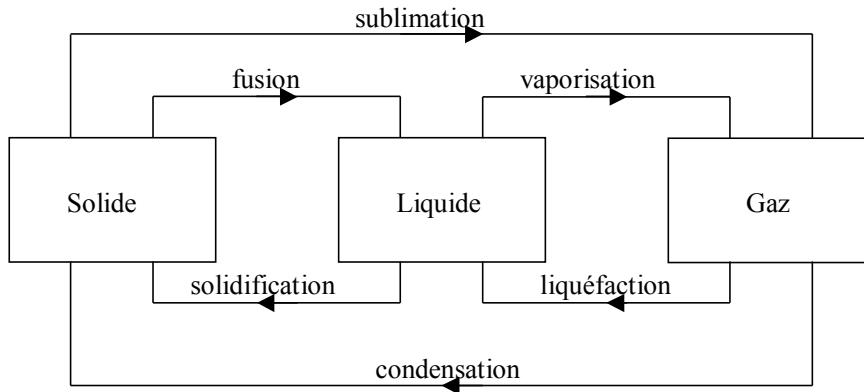


K Changement de Phase des Corps Purs

1 Approche descriptive :

1.1 Définitions :

Un corps pur peut exister sous trois phases différentes : solide, liquide et gaz. Quand elles coexistent, ces phases se distinguent par des propriétés physiques différentes (masse volumique, indice de réfraction...). Différentes dénominations sont réservées aux transitions de phase ou changement d'état. Elles sont rappelées dans le schéma suivant :



Il est d'usage de nommer *vapeur* l'état gazeux d'un corps qui est liquide ou solide aux conditions usuelles (20 °C et 1 bar environ). Par exemple, on parle de vapeur d'eau.

Il est alors d'usage de parler de *condensation* (et non de liquéfaction) pour le passage de l'état gaz à l'état liquide d'une vapeur : l'azote se liquéfie, tandis que la vapeur d'eau se condense.

La vaporisation, ou passage d'un corps de la phase liquide à la phase vapeur, peut avoir lieu selon deux processus distincts :

- dans le cas de l'*ébullition* la transition liquide-vapeur du corps pur a lieu au sein même du liquide, ce qui y provoque des bulles de gaz.
- dans le cas du phénomène d'*évaporation*, la transition liquide-vapeur n'a lieu qu'à l'interface entre les deux phases. il concerne une situation spécifiquement hors équilibre.

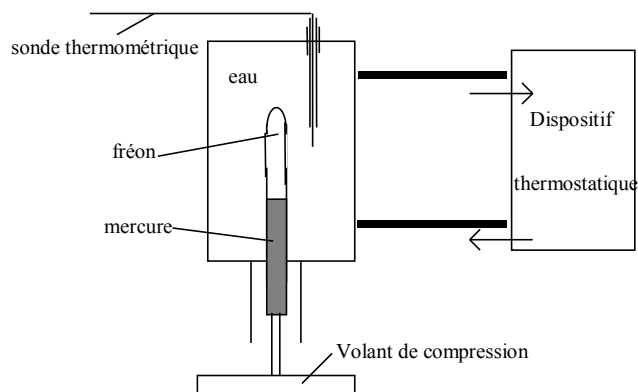
Nous précisons plus loin les conditions qui amèneront l'ébullition ou l'évaporation d'un liquide.

1.2 L'équilibre liquide-vapeur, vapeurs sèche et vapeurs saturantes :

Cet équilibre peut être étudié expérimentalement au moyen d'un appareil nommé « machine de Cailletet ».

Il permet d'opérer des transitions de phases liquide-gaz sur l'échantillon de fluide contenu dans l'éprouvette, placé au sein d'un bain thermostaté (en l'occurrence de l'hexafluorure de soufre SF₆).

L'appareil comprend une éprouvette graduée, en verre épais et résistant contenant le fluide à étudier, fixée sur une chambre de pression en acier inoxydable.



Un manomètre fixé sur celle-ci permet de connaître la pression. Le fond de la chambre est fermé par une membrane déformable qui assure une parfaite étanchéité. Elle contient du mercure et une déformation vers le haut de la membrane chassera le mercure dans l'éprouvette en comprimant le gaz. Cette déformation est obtenue en tournant le volant situé à la base de l'appareil, celui-ci agissant sur la membrane par l'intermédiaire d'un piston.

Une jaquette transparente est placée autour de l'éprouvette. Un appareillage annexe permet d'y faire circuler un courant d'eau dont la température (lue sur le thermomètre) est imposée par un dispositif thermostatique.

Un dispositif optique permet de projeter l'image de l'éprouvette sur un écran.

Réalisons une compression isotherme pour le corps pur.

A l'état initial, le fluide est entièrement vaporisé. En l'absence de phase liquide en interaction avec cette phase gazeuse, on parle de vapeur sèche.

A température fixée $T = T_0$, les variations du volume de l'échantillon entraînent des variations inverse de la pression. Le fluide a alors un comportement thermoélastique assimilable à celui d'un gaz parfait, d'équation d'état $PV = nRT$.

En manoeuvrant le volant de la machine, on réduit progressivement le volume, en augmentant corrélativement la pression, jusqu'à l'apparition d'une première goutte de liquide. On note alors la valeur de la pression. La vapeur devient *saturante*, ce qui change totalement le comportement du fluide. On a alors coexistence en équilibre de phases liquide et vapeur.

On constate alors que tant que vapeur et liquide coexistent en équilibre, la pression va conserver une même valeur, à température donnée : $P = P_{\text{sat}}(T)$.

Cette *pression de vapeur saturante* ne dépend que de la température et de la nature du corps pur. En particulier, elle est indépendante de la proportion de liquide et de vapeur pour cet échantillon de *fluide diphasé*.

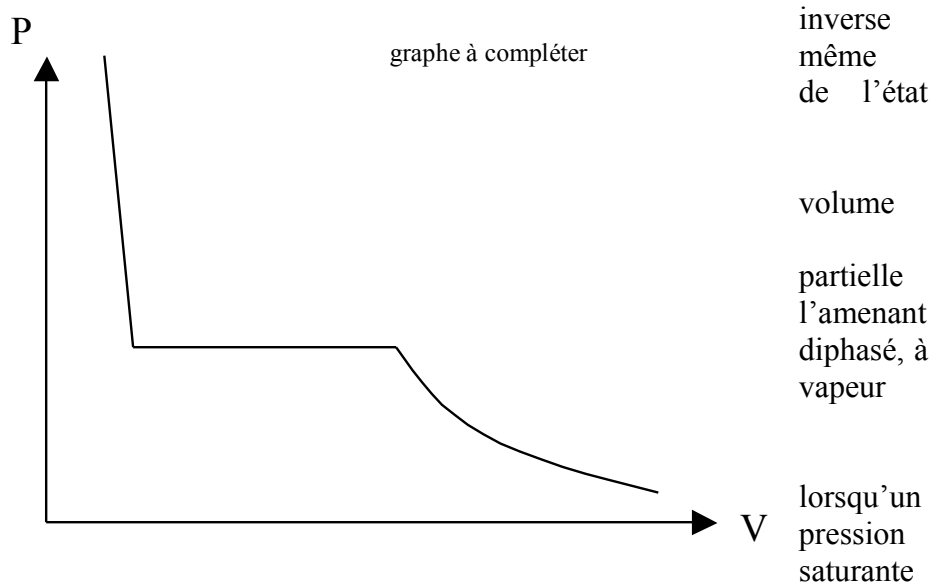
En diminuant progressivement le volume, on observe que proportion de liquide dans le fluide augmente corrélativement.

Lorsque tout le fluide est passé à l'état liquide (disparition de la dernière bulle de vapeur), la pression va augmenter rapidement si l'on continue de diminuer le volume de l'échantillon (un liquide est très peu compressible).

On notera que dans l'état liquide comme dans l'état diphasé, le fluide ne suit évidemment pas le modèle du gaz parfait.

Le phénomène conduit au constat : partant liquide, une augmentation conséquente du conduit à une vaporisation du fluide, dans l'état la pression de saturante $P_{\text{sat}}(T)$.

Remarque : corps admet une de vapeur importante, il est dit très *volatil* (exemple : l'éther de diéthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$).



Conclusion :

- Les propriétés thermoélastiques d'une vapeur sèche sont celles d'un gaz ordinaire (modèle du gaz parfait).
- Celles d'une vapeur saturante sont totalement différentes : un changement de volume n'entraîne aucune modification de la pression $P = P_{\text{sat}}(T)$, mais change uniquement la proportion de liquide et de vapeur dans l'échantillon.

Cas des mélanges :

Les notions qui suivent ne sont données qu'à titre culturel, et ne sont pas exigibles au programme de sup PCSI.

Les phénomènes restent identiques, mais l'équilibre s'établit plus lentement. La condition de saturation porte maintenant sur la pression partielle du constituant (i) considéré : $P_i = P_{i\text{sat}}(T)$. Cette valeur $P_{i\text{sat}}(T)$ est identique au cas du corps pur (i) seul.

Pour un constituant (i) donné, tant que sa pression partielle restera inférieure à la pression de vapeur saturante, il ne sera que sous forme gazeuse. Dès que la pression, partielle atteint la valeur $P_{i\text{sat}}(T)$, du liquide apparaît, et la pression partielle P_i se maintient à cette valeur tant que (i) est présent sous forme de liquide et de gaz.

Pour un mélange de gaz, dont certains constituants (j) sont dans des conditions de saturation et dont les autres (k) sont sous forme de vapeurs sèches :
$$P = \sum_j P_{j\text{sat}}(T) + \sum_k P_k$$

Dans cette expression de la pression totale du mélange, le premier terme ne dépend que de la température, tandis que l'autre dépendra aussi du volume du système.

Le passage liquide-vapeur pour une pression partielle P_i inférieure à la pression de vapeur saturante $P_{i\text{sat}}(T)$ est le phénomène d'**évaporation**. C'est une transition hors équilibre. La vaporisation n'a lieu qu'à l'interface liquide/vapeur. Sa cinétique est conditionnée par le surface d'échange liquide-vapeur. L'évaporation de l'eau d'un lac, le séchage du linge, la régulation thermique du corps par sudation correspondent à ce phénomène.

Pour l'**ébullition**, de la vapeur se forme au sein même du liquide (formation de bulles). L'ébullition apparaît lorsque la pression de vapeur saturante atteint la valeur de la pression totale de l'atmosphère située au-dessus du liquide. Elle peut s'obtenir en augmentant la température du liquide (ce qui fait croître la valeur de $P_{\text{sat}}(T)$), ou en diminuant la pression au dessus du liquide.

Exemples : l'ébullition de l'eau est obtenue sous la pression atmosphérique moyenne (101325 Pa) à la température de 100 °C ; la pression de vapeur saturante de l'eau vaut alors 101325 Pa. L'ébullition d'un solvant organique volatil, comme l'éther de diéthyle, peut aisément être obtenue à température ambiante grâce à la dépression créée par une trompe à eau.

1.3 Diagramme d'équilibre (P, T). Notion de variance :

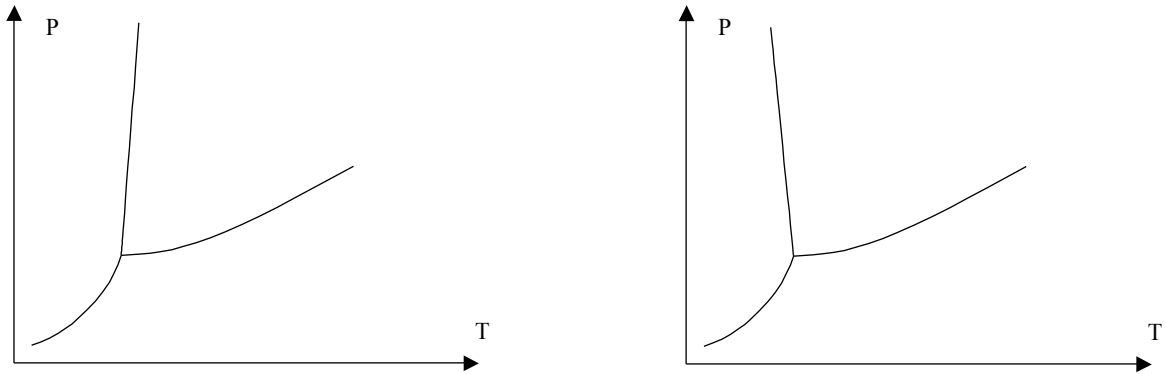
La relation entre pression et température pour un système diphasé liquide-vapeur se constate aussi pour un système diphasé solide-liquide ou solide-vapeur en équilibre.

Ces relations existant à l'équilibre thermodynamique sont décrites par le diagramme d'équilibre (P, T) du corps pur. (voir graphes à compléter ci-dessous)

On y voit apparaître 3 domaines : solide, liquide et gaz, séparés par trois frontières.

Chaque domaine correspond à des situations où le corps pur va pouvoir exister, en équilibre thermodynamique, sous l'état indiqué. On peut, indépendamment, faire varier la pression ou la température en restant dans un domaine donné, sous une seule phase : l'état monophasé est dit **divariant** ou de **variance $v = 2$** .

Pour un corps pur diphasé, on se trouve alors sur l'une des frontières du diagramme (P, T) : il y a coexistence de deux phases en équilibre. L'état diphasé apparaît **monovariant** : pression et température ne sont plus indépendantes, puisque $P = P_{\text{sat}}(T)$. La **variance $v = 1$** .



Les trois frontières sont concourantes au point triple T_r où coexistent les 3 phases solide, liquide et gaz en équilibre. Cet état d'équilibre très particulier n'est atteint, pour un corps pur donné, que dans des conditions de pression et température spécifiques. Ces conditions ne peuvent pas être modifiées sans que la nature du système triphasé ne soit modifiée (tout changement de pression ou de température l'amène en un état monophasé ou diphasé). Le système triphasé d'un corps pur est *invariant*, sa variance vaut $\nu = 0$.

exemple : pour l'eau $P_{Tr} = 631 \text{ Pa} = 6,23 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ et $T_{Tr} = 273,16 \text{ K} = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$. La situation du point triple de l'eau sert d'étalon de température pour l'échelle légale.

Le point critique C marque une limite en pression et température au delà de laquelle la transition liquide-vapeur ne se manifeste plus : on passe continûment du domaine liquide au domaine gaz, sans observer les effets usuels de la vaporisation. Il n'y a pas de variation brutale des propriétés physiques (masse volumique, indice de réfraction...) si l'on ne traverse pas la courbe frontière pour aller d'un domaine à l'autre (contournement du point critique). Le fluide évolue alors par un continuum d'état fluide, de moins en moins dense à mesure que la pression décroît ou que la température augmente. Les coordonnées P_C et T_C du point critique sont spécifiques d'un corps pur donné.

exemple : pour l'eau $P_C = 221,2 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 218,3 \text{ atm}$ et $T_C = 647,3 \text{ K} = 374,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Variance d'un système : revenons sur une définition générale de la variance d'un système.

La nature d'un système sera caractérisée par le nombre C de ses constituants (corps purs...) et le nombre ϕ de ses phases (solide, liquide, gaz...).

La variance est le nombre de variables qu'il est possible de modifier dans un système, sans changer la nature et le nombre de phases qu'il contient, ni la nature ou le nombre de constituants qui le composent. C'est donc le nombre de variables intensives et indépendantes d'un système, qui déterminent la nature de ce système, indépendamment des proportions des différents constituants dans les différentes phases du système.

En l'absence de réactions chimiques entre les corps purs, la variance s'exprime par la relation : $\nu = C + 2 - \phi$

La quantité 2 correspond aux deux variables intensives T et P déterminante pour la nature du système.

Ainsi, dans l'état diphasé d'un corps pur : $C = 1$ et $\phi = 2$ donnent $\nu = 1$; les variables T et P étant liées par la relation $P = P_{\text{sat}}(T)$, le système est monovariant. On ne peut pas modifier T sans modifier P, mais la répartition du corps pur entre les phases liquide et gaz peut évoluer à volonté.

Si, à une température donnée T, on impose une pression P différente de la pression d'équilibre diphasé $P_{\text{sat}}(T)$, le système devient monophasé, sa nature est modifiée.