

THERMODYNAMIQUE

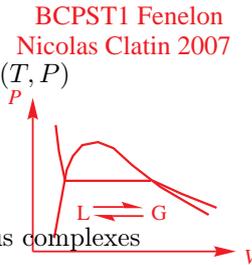
chapitre 3

Changements d'état du corps pur

Ce chapitre est consacré au corps pur sous ses différents états physiques et aux transformations d'un état à un autre. On présente les conditions sous lesquelles un corps pur est stable dans un de ses états physiques, et les conditions pour réaliser l'équilibre entre un état physique et un autre état physique. En première année, on se contente de considérations qualitatives ; en seconde année, on disposera des outils thermodynamiques permettant une analyse plus détaillée. De même, en première année, on se limite exclusivement aux changements d'état du corps pur ; le cas des mélanges, beaucoup plus complexe, sera vu en seconde année.

Plan du chapitre.

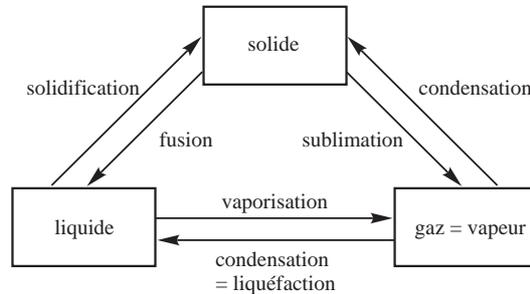
1. Diagramme de phases d'un corps pur
 - 1.1 Diagramme de phases en coordonnées (T, P)
 - 1.2 Courbes de changement d'état
 - 1.3 Point triple
 - 1.4 Point critique ; fluide supercritique
 - 1.5 Diagramme de phases dans des cas plus complexes
2. Courbes d'analyse thermique ; variance
 - 2.1 Courbes d'analyse thermique
 - 2.2 Température de changement d'état
 - 2.3 Chaleur latente de changement d'état
 - 2.4 Retard au changement d'état
 - 2.5 Variance
3. Étude des équilibres liquide-vapeur
 - 3.1 Vapeur sèche et vapeur saturante
 - 3.2 Pression de vapeur saturante
 - 3.3 Étude du changement d'état à l'aide des isothermes d'Andrews
 - 3.4 Théorème des moments



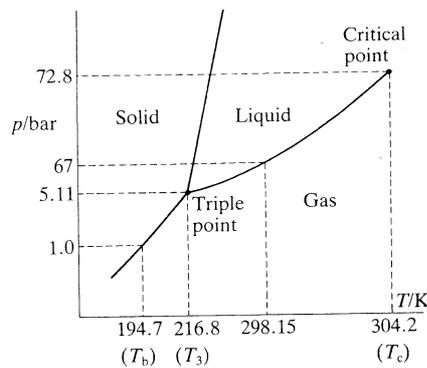
1 Diagramme de phases d'un corps pur.

1.1 Diagramme de phases en coordonnées (T, P) .

Un corps pur peut exister sous trois phases physiques usuelles, entre lesquelles il est possible de passer par des transformations appelées **changements d'état**, dont les noms sont précisés sur le schéma suivant.



À une température et une pression données, un corps pur existe généralement sous une seule phase physique. Sur un diagramme en coordonnées (T, P) , on peut donc mettre en évidence trois domaines distincts : celui du solide, celui du liquide et celui du gaz. C'est le **diagramme de phases** du corps pur considéré. Le diagramme de phases expérimental du dioxyde de carbone CO_2 est présenté ci-dessous.



Extrait de P.W. Atkins, *Physical Chemistry* 4th ed., 1990, Oxford University Press.
certains droits réservés ne peut pas être vendu
(L'échelle des ordonnées n'est pas linéaire.)

L'ordre des domaines peut facilement être retrouvé par des arguments de bon sens.

- À T donnée, une augmentation de P fait évoluer le système vers des états plus condensés. On en déduit que le domaine des basses pressions (en bas) correspond à la phase la moins condensée : c'est le domaine du gaz.
- À P donnée, une augmentation de T fait évoluer le système vers des états plus désordonnés. Le domaine des basses températures (à gauche) est celui de la phase la moins désordonnée : c'est le domaine du solide.

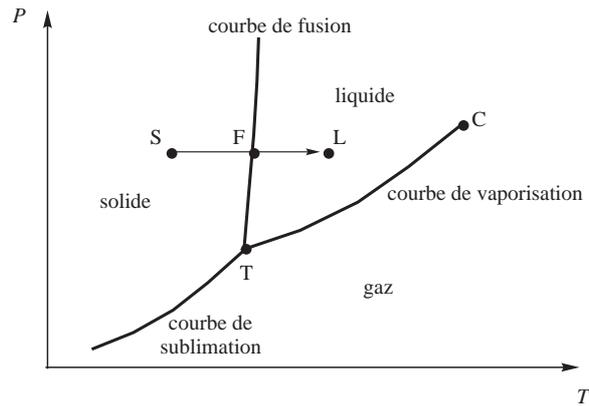
Pour tous les corps purs, le diagramme de phase a cette allure de base. Le domaine du solide peut éventuellement être constitué de sous-domaines.

Dans le cas de l'hélium, l'état solide n'est pas connu. Le diagramme de phases est donc particulier pour cet élément.

1.2 Courbes de changement d'état.

Supposons qu'on parte d'un corps pur solide (point S), et qu'on augmente la température en maintenant la pression constante jusqu'à arriver au point L. Comme celui-ci est situé dans le domaine du liquide, il y a eu, à un certain moment, un changement d'état sol \rightleftharpoons liq. Celui-ci s'est déroulé au point F, situé sur la frontière entre les domaines du liquide et du solide, appelée la **courbe de fusion**. On met de même en évidence :

- la **courbe de vaporisation**, lieu des points où l'équilibre liq \rightleftharpoons vap est observé ;
- la **courbe de sublimation**, lieu des points où l'équilibre sol \rightleftharpoons vap est observé.



La courbe de changement d'état est le lieu des points (T, P) pour lesquels l'équilibre physique entre les deux phases est observé.

La formule de Clapeyron, qui sera démontrée en deuxième année, relie la pente des courbes de changement d'état à la différence des volumes molaires (V_m) des deux phases. Ainsi, les courbes de sublimation et de vaporisation ont des pentes toujours positives car le volume molaire du gaz est beaucoup plus grand que celui des phases condensées :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sub}} \approx \frac{1}{V_{m \text{ vap}} - V_{m \text{ sol}}} > 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} \approx \frac{1}{V_{m \text{ vap}} - V_{m \text{ liq}}} > 0 \quad (1)$$

BCPST1 Fonction
Nicolas Clatin 2007

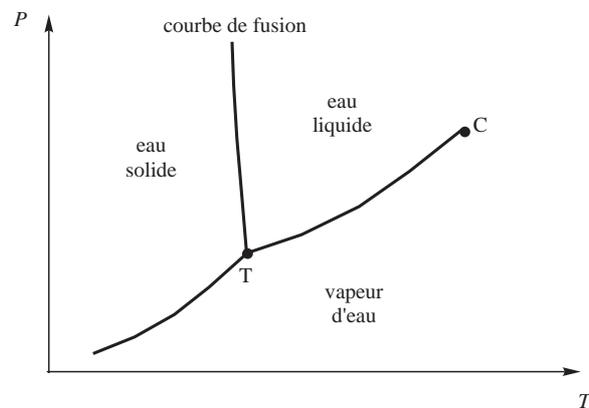
En revanche, pour ce qui est de la courbe de fusion, deux situations sont observées. La pente de cette courbe varie comme :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fus}} \approx \frac{1}{V_{m \text{ liq}} - V_{m \text{ sol}}} \quad (2)$$

Le schéma illustre la relation entre la pente de la courbe de fusion et la différence de volumes molaires. Une courbe de fusion est représentée avec une pente positive. Une flèche rouge indique la direction de la pente, et une autre flèche rouge indique la différence de volumes molaires $V_{m \text{ liq}} - V_{m \text{ sol}}$ qui est positive.

Dans la plupart des composés, à la température de changement d'état, le solide est plus dense que le liquide, soit $V_{m \text{ liq}} > V_{m \text{ sol}}$. La pente de la courbe de fusion est alors positive, comme dans le cas de CO_2 .

Il existe cependant quelques corps purs, en particulier l'eau H_2O , mais aussi l'argent Ag ou le bismuth Bi , pour lesquels le solide est moins dense que le liquide à la température de changement d'état, soit $V_{m \text{ liq}} < V_{m \text{ sol}}$. La pente de la courbe de fusion est alors négative. Le diagramme de phase a alors la forme suivante.



Dans tous les cas, le solide et le liquide étant des états condensés, leurs volumes molaires sont proches, et leur différence est très petite. La pente de la courbe de fusion est donc très grande en valeur absolue ; celle-ci est quasiment verticale.

1.3 Point triple.

Il existe un point unique T, appelé le **point triple**, où les trois courbes de changement d'état sont concurrentes. En ce point, les trois phases coexistent, c'est-à-dire que les trois équilibres entre phases sont simultanément observés : $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq} \rightleftharpoons \text{vap}$.

Si l'existence de ce point peut être montrée à l'aide d'arguments théoriques élaborés (égalité des potentiels chimiques, voir la deuxième année), on peut simplement remarquer que si le solide est en équilibre avec le liquide, et que le liquide est en équilibre avec le gaz, alors le solide et le gaz coexistent et sont donc nécessairement en équilibre l'un avec l'autre.

Le point triple est unique, et correspond, pour un corps pur donné, à une pression P_t et une température T_t bien particulières et caractéristiques du corps considéré.

	H ₂ O	CO ₂
P_t	610 Pa	$5,11 \cdot 10^5$ Pa
T_t	273,16 K	216,8 K

Dans tous les cas, la pression du point triple P_t correspond à la pression la plus basse à laquelle le liquide peut exister. Si la courbe de fusion est à pente positive, la température du point triple T_t est également la plus basse température à laquelle le liquide peut exister.

1.4 Point critique; fluide supercritique.

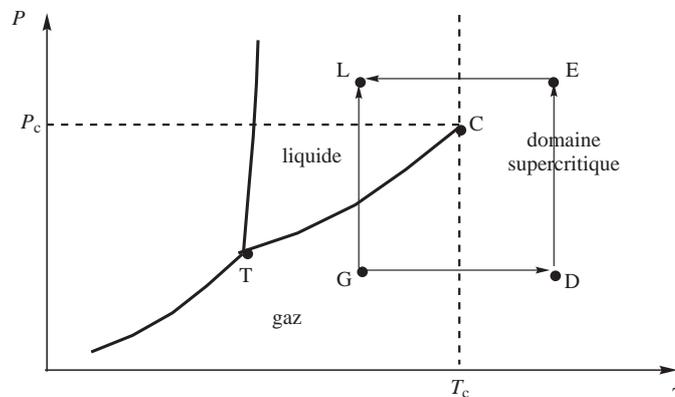
Il n'a été trouvée aucune limite aux courbes de fusion et de sublimation. En revanche, on constate expérimentalement que la courbe de vaporisation s'arrête en un point C, appelé le **point critique**, dont les coordonnées sont caractéristiques du corps pur considéré.

	H ₂ O	CO ₂
P_c	$218 \cdot 10^5$ Pa	$72,8 \cdot 10^5$ Pa
T_c	647,3 K	304,2 K

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

Les propriétés physiques à la température critique T_c sont très particulières : le mélange est opalescent et en constante agitation (avec impossibilité d'atteindre l'équilibre hydrostatique). Pour $T > T_c$, le liquide et le gaz sont indistinguables, et ne forment plus qu'une seule phase, appelée le **fluide supercritique**.

Considérons la transformation qui fait passer du point G (état gazeux) au point L (état liquide) par compression à température constante. Au passage par la courbe de vaporisation, on observe un changement d'état.



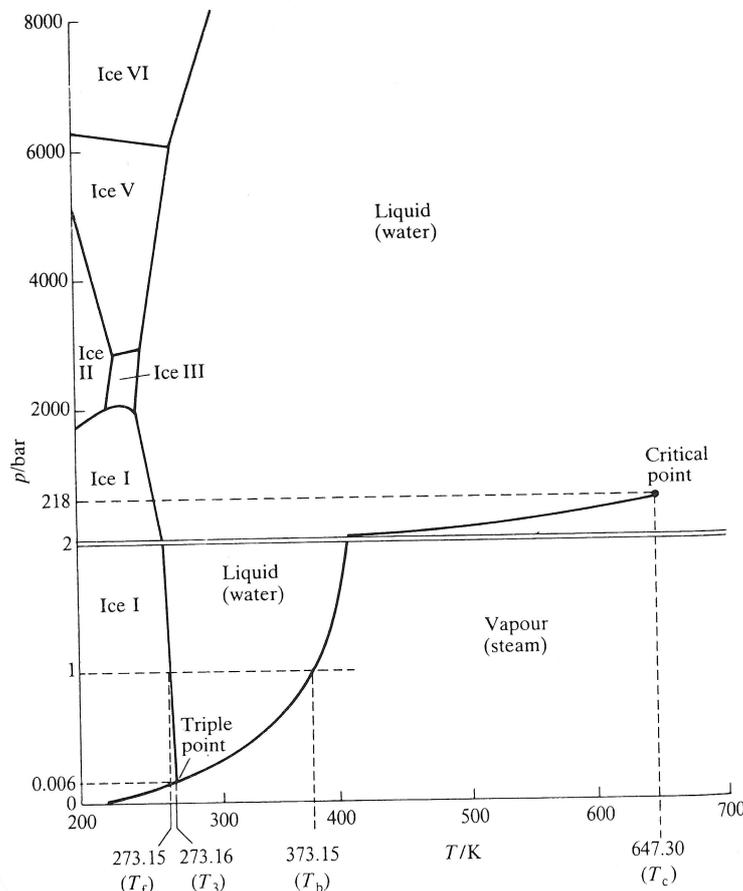
La transformation $G \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow L$ mène du même état initial au même état final, mais en « faisant le tour » du point critique. Elle permet donc de passer de l'état gazeux à l'état liquide sans observer de changement d'état, puisqu'on ne croise jamais la courbe de vaporisation.

Le dioxyde de carbone supercritique a des applications dans l'industrie agroalimentaire, car il est un bon solvant des composés organiques. Il est par exemple utilisé pour extraire la caféine du café, opération réalisée en faisant circuler sur le café du CO_2 à température supérieure à celle du point critique (c'est assez facile avec ce composé car T_c n'est que de 31°C). L'intérêt est double : d'une part CO_2 n'est pas un produit toxique, et d'autre part, une fois l'extraction réalisée, il est facile de l'enlever du café à commercialiser puisqu'il suffit de revenir à température ambiante pour laquelle CO_2 est un gaz.

1.5 Diagramme de phases dans des cas plus complexes.

La plupart des corps purs présentent un diagramme de phase plus compliqué que celui du dioxyde de carbone, car ils peuvent souvent exister sous plusieurs phases solides distinctes, appelées **variétés allotropiques** ou **isomorphes**. Le carbone pur à l'état solide, par exemple, peut exister sous forme de graphite (charbon) ou sous forme de diamant, sans compter les formes « exotiques » (fullerènes, nanotubes, cônes...).

Dans le cas où plusieurs variétés allotropiques existent, le domaine du solide est divisé en autant de domaines que de formes solides différentes. À titre d'exemple, on donne ci-dessous le diagramme de phases complet de l'eau.



Extrait de P.W. Atkins, *Physical Chemistry* 4th ed., 1990, Oxford University Press.

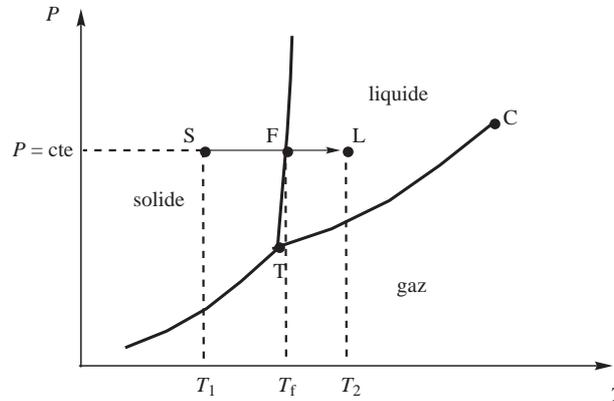
On remarque que dans les conditions observées à la surface de la Terre, une seule variété allotropique de l'eau existe. Cependant, ceci n'est pas général : de nombreux métaux ont plusieurs formes allotropiques dans des conditions proches des conditions ambiantes. Comme elles ont des propriétés différentes, il faut veiller à utiliser la forme qui est intéressante uniquement dans le domaine (T, P) où elle est stable.

Le cas de l'hélium est particulier puisqu'il possède deux phases liquides différentes.

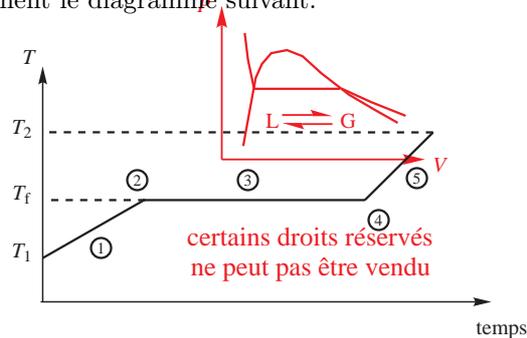
2 Courbes d'analyse thermique ; variance.

2.1 Courbes d'analyse thermique.

Considérons un changement d'état qui mène un système de l'état solide à l'état liquide, à pression constante. Il s'agit donc d'un déplacement horizontal sur le diagramme de phase. À la lecture du diagramme de phase, on constate que globalement, la température augmente au cours de la transformation, menant de la température initiale du solide T_1 à la température finale du liquide $T_2 > T_1$.



La **courbe d'analyse thermique** représente les variations de la température du système (le corps pur) au cours de la transformation, c'est-à-dire au cours du temps. C'est une courbe expérimentale, qui peut être réalisée en chauffant le corps pur de façon régulière au cours du temps (avec un dispositif délivrant une quantité d'énergie constante par unité de temps, autrement dit une puissance constante), tout en mesurant la température du système. On obtient typiquement le diagramme suivant.



Le diagramme fait apparaître 3 zones différentes, et 2 points particuliers.

- Dans la zone ①, on observe un échauffement du solide ; sa température augmente (de façon linéaire si on chauffe avec une puissance constante). Sur le diagramme de phase, on se déplace du point S au point F.
- En ②, on arrive au point F. La première goutte de liquide apparaît, l'équilibre physique $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$ est réalisé.
- Dans la zone ③, le solide se transforme petit à petit en liquide : la quantité de solide diminue et celle de liquide augmente, c'est-à-dire que l'équilibre $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$ se déplace dans le sens de la formation du liquide. Sur toute cette zone, on reste sur la courbe de fusion, c'est-à-dire au point F. La température du système reste donc constante, égale à celle du point F.
- En ④, le dernier grain de solide fond. C'est la **rupture de l'équilibre** $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$.
- Dans la zone ⑤, le système est entièrement liquide, et sa température augmente (linéairement si on chauffe à puissance constante). Sur le diagramme de phases, on se déplace du point F au point L dans le domaine du liquide.

Des courbes similaires peuvent être tracées pour les autres changements d'état passant d'un état ordonné à un état moins ordonné. Par ailleurs, lors du changement d'état inverse (du liquide au solide dans notre exemple), on observe la même courbe, mais parcourue dans l'autre sens.

2.2 Température de changement d'état.

La température à laquelle le système se maintient pendant le changement d'état (zone ③ dans la courbe d'analyse thermique) s'appelle la **température de changement d'état**. On distingue :

- la **température de fusion**, relative à l'équilibre sol \rightleftharpoons liq,
- la **température de vaporisation** ou **température d'ébullition**, relative à l'équilibre liq \rightleftharpoons gaz,
- la **température de sublimation**, relative à l'équilibre sol \rightleftharpoons gaz.

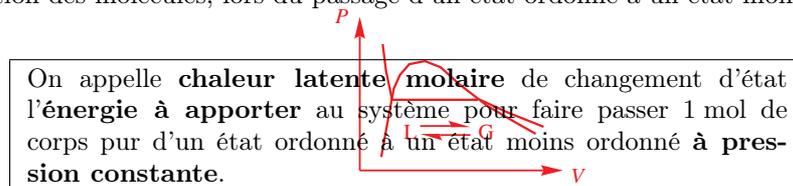
Les températures de changement d'état correspondent à la température du point représentatif du système sur une des courbes de changement d'état. Comme ces courbes ne sont pas verticales, il est évident que les températures de changement d'état **dépendent de la pression**.

Comme on peut le constater aisément, la courbe d'ébullition étant croissante, la température d'ébullition augmente avec la pression. Ainsi, l'eau bout-elle nettement en-dessous de 100 °C au sommet de l'Everest. Inversement, dans un autocuiseur (« cocotte-minute »), on maintient le système sous pression, ce qui a pour effet de faire bouillir l'eau au-dessus de 100 °C ; la température maximale atteinte par le mélange en cours de cuisson est donc supérieure à celle qui est atteinte lorsque le système est à la pression atmosphérique, d'où une diminution du temps de cuisson.

2.3 Chaleur latente de changement d'état.

Lors de l'expérience précédente, on observe un **palier de température** lors du changement d'état. L'opérateur fournit de l'énergie, et cependant, le système ne s'échauffe pas. Dès lors, que devient l'énergie fournie au système ?

En fait, le passage de l'état solide à l'état liquide correspond au passage d'un système dans lequel les molécules sont ordonnées à un système dans lequel elles sont désordonnées. Ceci implique la rupture de liaisons intermoléculaires, ce qui nécessite de l'énergie. Dans le cas d'un corps pur, l'énergie fournie est intégralement utilisée à la dissociation des molécules, lors du passage d'un état ordonné à un état moins ordonné.



Comme il s'agit d'une énergie molaire, elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ainsi définie, une chaleur latente molaire est une grandeur **toujours positive**, puisque le changement d'état considéré nécessite de l'énergie. On distingue :

- la **chaleur latente molaire de fusion** L_{fm} (passage de l'état solide à l'état liquide),
- la **chaleur latente molaire de vaporisation** L_{vm} (passage de l'état liquide à l'état gazeux),
- la **chaleur latente molaire de sublimation** L_{sm} (passage de l'état solide à l'état gazeux).

On peut aussi définir la **chaleur latente massique** (l_f , l_v ou l_s) en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$, qui correspond à l'énergie à fournir pour faire passer 1 kg de corps pur d'un état ordonné à un état moins ordonné. On a évidemment la relation :

$$L_m = M \ell \quad (3)$$

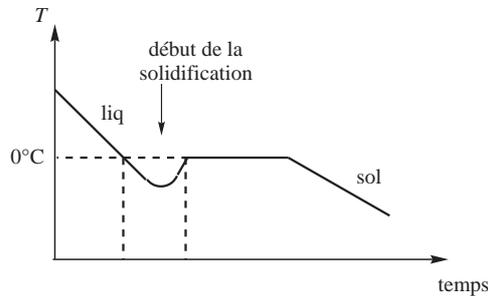
où M est la masse molaire du corps pur considéré, qu'il ne faut pas oublier de convertir en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Si on effectue le changement d'état d'un état moins ordonné à un état plus ordonné en refroidissant le système, on parcourt la courbe d'analyse thermique dans l'autre sens, et on observe aussi un palier de température lorsque l'équilibre entre les deux phases est réalisé. Au cours du changement d'état, la température reste constante, alors même qu'on extrait de l'énergie du système.

Ceci est dû au fait que le passage d'un état moins ordonné à un état plus ordonné se fait avec libération d'énergie lors de la formation de liaisons intermoléculaires, qui permet de maintenir la température constante. L'énergie libérée lors du passage de 1 mol d'un corps pur d'un état moins ordonné à un état plus ordonné est évidemment la chaleur latente du changement d'état considéré.

2.4 Retard au changement d'état.

Lorsqu'on effectue un refroidissement d'une masse d'eau sous pression atmosphérique, en opérant très lentement et en veillant à garder bien immobile le récipient, on peut observer la courbe d'analyse thermique suivante :



On constate qu'il existe un moment pendant lequel le système contient de l'eau liquide sous pression atmosphérique à $T < 0^\circ\text{C}$, c'est-à-dire sous la température de fusion. Le changement d'état n'est donc pas intervenu lorsque le système est parvenu dans les conditions où il devrait avoir lieu ; on parle de **retard au changement d'état**. Dans ce cas particulier, il s'agit de *surfusion* (retard à la solidification d'un liquide), mais il existe aussi la *surchauffe* (retard à la vaporisation d'un liquide) et la *sursaturation* (retard à la condensation d'un gaz).

Le retard au changement d'état ne subsiste que si on n'a pas dépassé la température de changement d'état de façon trop importante (jusqu'à -39°C tout de même pour la surfusion de l'eau !). Une quelconque perturbation du système (choc, poussière, compression sonore, etc) suffit à déclencher le changement d'état, de façon alors très brusque. Lors d'un retard au changement d'état, le système n'est pas dans son état le plus stable (en-dessous de 0°C par exemple, l'état stable de l'eau est le solide, pas le liquide) pour des raisons cinétiques ; on dit que le système est dans un **état métastable**.

Les retards au changement d'état surviennent dans la nature. Il peut y avoir sursaturation dans l'atmosphère lorsque de la vapeur d'eau ne se liquéfie ou ne se solifie pas ; on peut provoquer le changement d'état en faisant exploser une fusée dans l'atmosphère. Il peut aussi y avoir surfusion lorsque l'eau d'un lac ou de la mer descend en-dessous de 0°C par temps calme.

Un exemple célèbre est celui des chevaux du Lac Ladoga, magnifiquement raconté par Curzio Malaparte. En octobre 1941, de violents combats opposèrent les armées soviétique et allemande à la frontière finno-soviétique près de la ville de Leningrad (actuellement Saint-Petersbourg). Des centaines de chevaux de l'artillerie soviétique, pris au piège d'une forêt en flamme, se réfugièrent dans le lac.

« Le lac, à cet endroit, est peu profond : pas plus de deux mètres, mais à une centaine de mètres du rivage, le fond tombe à pic. Serrés dans cet espace réduit [...] entre l'eau profonde et la muraille de feu, tout tremblant de froid et de peur, les chevaux se groupèrent en tendant la tête hors de l'eau. Les plus proches de la rive, assaillis dans le dos par les flammes, se cabraient, montaient les uns sur les autres [...]. Dans la fureur de la mêlée, ils furent pris par le gel.

Pendant la nuit, ce fut le vent du Nord [...]. Le froid devint terrible. Tout à coup, avec un son vibrant de verre qu'on frappe, l'eau gela. La mer, les lacs, les fleuves gèlent brusquement, l'équilibre thermique se brisant d'un moment à l'autre. Même l'eau de mer s'arrête au milieu de l'air, devient une vague de glace courbée et suspendue dans le vide.

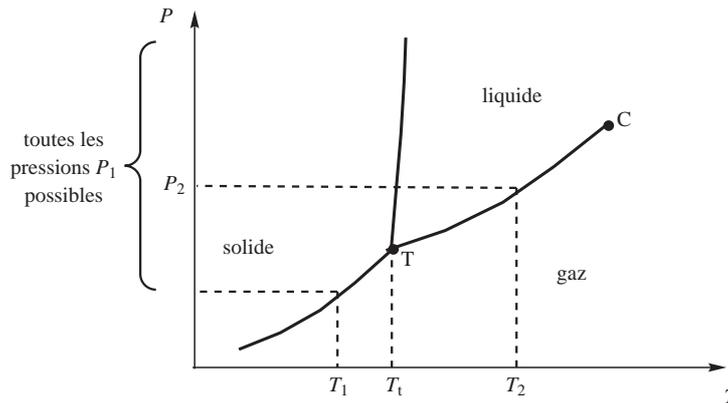
Le jour suivant, lorsque les premières patrouilles [...] arrivèrent au bord du lac, un effroyable et merveilleux spectacle s'offrit à leurs yeux. Le lac était comme une immense plaque de marbre blanc sur laquelle étaient posées des centaines et des centaines de têtes de chevaux. Les têtes semblaient coupées net au couperet. Seules elles émergeaient de la croûte de glace. Toutes les têtes étaient tournées vers le rivage. Dans les yeux dilatés, on voyait encore briller la terreur comme une flamme blanche. Près du rivage, un enchevêtrement de chevaux féroce ment cabrés émergeait de la prison de glace. »

Curzio Malaparte, *Kaputt*, 1946
trad. Juliette Bertrand, éd. Gallimard

2.5 Variance.

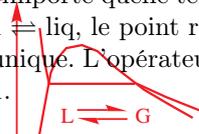
Un corps pur est un système divariant ; les deux paramètres intensifs les plus pertinents pour décrire le système sont la température T et la pression P . En fonction du nombre de phases présentes dans le système, la variance peut être inférieure à 2.

Dans le cas d'une seule phase, combien peut-on choisir de paramètres pour fixer l'état du système ? Prenons le cas d'un système solide. L'opérateur peut choisir un nombre infini de températures, par exemple toutes les températures $T < T_t$ (si la pente de la courbe de fusion est positive). On choisit T_1 . Il reste une infinité de pressions P_1 possibles pour être dans le domaine du solide. L'opérateur a donc pu choisir deux paramètres intensifs ; la variance du corps pur monophasique est 2.



BCPST1 Fenelon
 Nicolas Clatin 2007

Supposons maintenant qu'on veuille un système dans lequel le gaz et le liquide sont en équilibre, c'est-à-dire un système biphasique. L'opérateur peut choisir n'importe quelle température T_2 entre le point triple et le point critique $T_t < T_2 < T_c$. Cependant, à l'équilibre sol \rightleftharpoons liq, le point représentatif du système est sur la courbe de fusion. À température T_2 fixée, la pression P_2 est unique. L'opérateur ne peut donc choisir qu'un seul paramètre intensif ; la variance du corps pur biphasique est 1.



Ceci peut aussi se voir sur la courbe d'analyse thermique du paragraphe 2.1, réalisée à P constante (la pression est donc choisie). Dans la partie ① du système monophasique, la température peut varier tout en restant dans le domaine du solide. En revanche, dans la partie ③, où le solide et le liquide sont à l'équilibre, la température prise par le système est unique.

certains droits réservés
 ne peut pas être vendu

Dans le cas d'un **corps pur**, si φ est le nombre de phases du système, la variance vérifie :

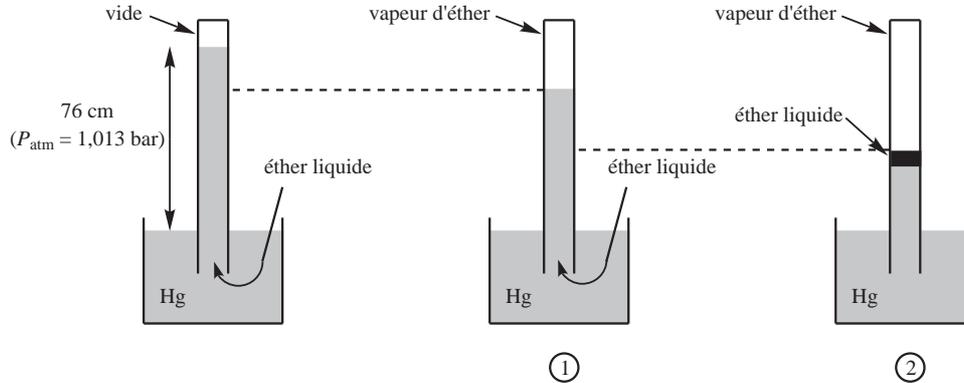
$$v = 3 - \varphi \quad (4)$$

C'est un cas particulier de la formule de Gibbs qui donne la variance d'un système dans le cas général (voir deuxième année).

3 Étude des équilibres liquide-vapeur.

3.1 Vapeur sèche et vapeur saturante.

Considérons un dispositif de type baromètre de Torricelli : un tube assez long rempli de mercure est retourné sur une cuve à mercure. Le niveau du mercure se stabilise à 76 cm au-dessus de la surface libre. La partie supérieure du tube est vide. On effectue la série d'opérations suivantes à température T_0 constante.



On introduit à la base du tube de l'éther liquide (éthoxyéthane ($C_2H_5)_2O$). L'éther liquide étant nettement moins dense que le mercure ($d_{\text{ether}} \ll d_{\text{Hg}}$), il remonte jusqu'en haut du tube. Arrivé dans le vide, il se vaporise intégralement ; en effet, à pression très faible, la phase stable de l'éther est le gaz et non le liquide, puisqu'à pression quasiment nulle, on est dans le domaine du gaz sur le diagramme de phases. La pression dans la partie supérieure du tube augmente, ce qui fait diminuer le niveau de mercure (situation ①).

Placé dans le vide, un liquide (un solide) se vaporise (se sublime) spontanément, de façon partielle ou totale.

Si on continue à introduire de l'éther, il arrive un moment où l'éther ajoutée ne se vaporise plus, mais reste sous forme liquide en contact avec la vapeur (situation ②). En effet, il n'est pas possible d'augmenter indéfiniment la pression tout en restant dans le domaine du gaz ; au-delà de la pression c'est le liquide qui est stable.

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

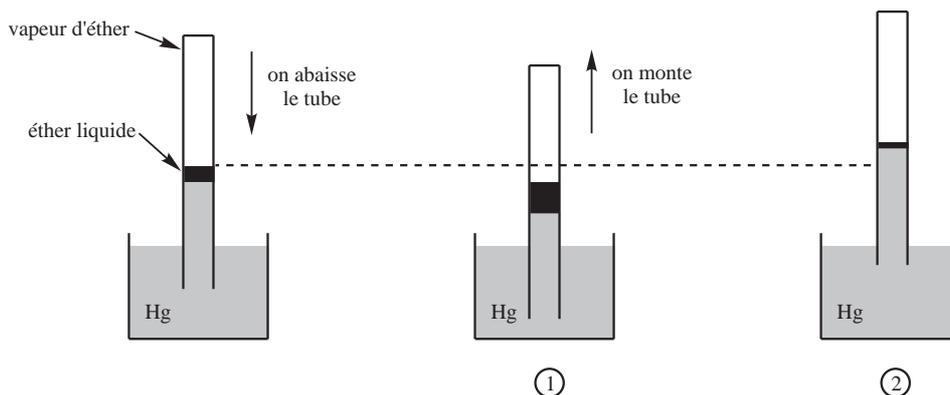
La vapeur peut donc exister seule ou en équilibre avec le liquide :

- en l'absence de liquide, le gaz est qualifié de **vapeur sèche** ;
- en équilibre avec le liquide, le gaz est qualifié de **vapeur saturante**.

Pour certains corps, comme le diiode I_2 , pour lesquels la température du point triple est supérieure à la température ambiante, on observe la formation du solide et non du liquide au-delà d'une certaine pression.

3.2 Pression de vapeur saturante.

On se place dans le cas où la vapeur est saturante, et on opère toujours à température T_0 constante.



En abaissant le tube dans la cuve, on diminue le volume situé au-dessus du mercure, ce qui provoque la compression de l'éthoxyéthane (situation ①). On constate alors que la quantité de liquide augmente, c'est-à-dire que l'équilibre entre le liquide et la vapeur se déplace dans le sens $\text{vap} \rightarrow \text{liq}$. Ceci diminue le nombre de moles de gaz, ce qui tend à diminuer la pression. Autrement dit, le système évolue de sorte à s'opposer à l'augmentation de pression.

Inversement, si on monte le tube dans la cuve, le volume augmente au-dessus du mercure, ce qui provoque une détente de l'éthoxyéthane (situation ②). Du liquide passe alors sous forme de vapeur, c'est-à-dire que l'équilibre se déplace dans le sens $\text{liq} \rightarrow \text{vap}$. Ceci augmente le nombre de moles de gaz, ce qui tend à augmenter la pression. À nouveau, le système évolue de sorte à s'opposer à la diminution de pression.

Des mesures plus fines montrent que la pression de la vapeur saturante, c'est-à-dire à l'équilibre avec le liquide, reste toujours la même, égale à une valeur particulière appelée **pression de vapeur saturante** et notée P^* . L'expérience précédente montre les équivalences suivantes.

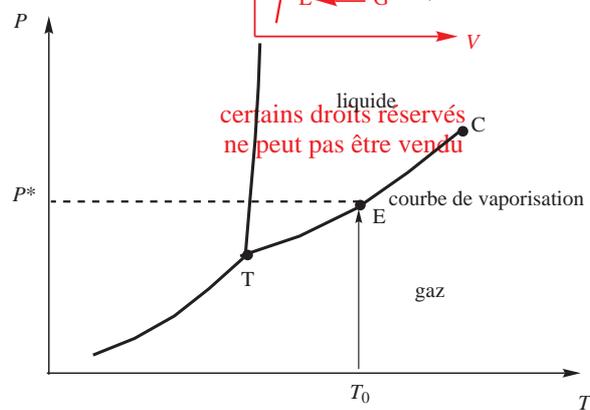
$P < P^* \Leftrightarrow$ la vapeur est sèche ; $P = P^* \Leftrightarrow$ la vapeur est saturante.

Pour un corps pur, P^* apparaît donc comme la limite supérieure de la pression de la vapeur à température donnée. Dans le cas où la vapeur est mélangée à d'autres gaz, et si le mélange gazeux peut être considéré comme parfait,

P^* est la limite supérieure de la pression partielle de la vapeur du corps pur considéré.
--

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

Sur le diagramme de phase en coordonnées (T, P) , la pression de vapeur saturante correspond à la pression du point de la courbe d'ébullition par lequel passe le système lors du changement d'état. Dans l'expérience de vaporisation de l'éther au-dessus de la colonne de mercure, on effectue une augmentation de pression à température T_0 constante à partir d'une pression quasiment nulle; le chemin suivi est représenté ci-dessous.



Puisque la courbe de vaporisation est de pente non nulle, la **pression de vapeur saturante dépend de la température**, parfois de façon très importante, comme dans le cas de l'eau.

T (K)	273, 16	373, 15	647, 3
	point triple		point critique
P^* (bar)	$6,1 \cdot 10^{-3}$	1, 013	218

Par ailleurs, la pression de vapeur saturante est variable d'un corps à l'autre. On donne à titre d'exemple la pression de vapeur saturante de différentes substances à 20°C .

substance	éther	éthanol	eau	mercure
P^* (bar)	$5,86 \cdot 10^{-1}$	$5,86 \cdot 10^{-2}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$

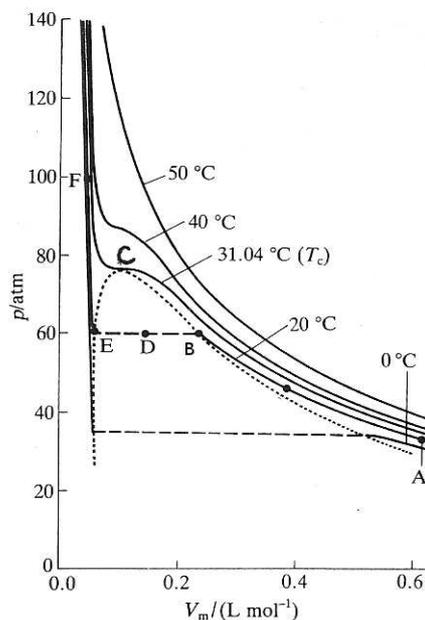
La pression de vapeur saturante est un indicateur de l'aptitude d'un composé à se vaporiser, c'est-à-dire de sa **volatilité**. Plus un corps a une pression de vapeur saturante faible, moins la quantité de vapeur en équilibre avec le liquide est grande (corps pur peu volatil). Inversement un liquide de pression de vapeur saturante élevée (corps très volatil) est surmonté d'une quantité importante de vapeur.

3.3 Étude du changement d'état à l'aide des isothermes d'Andrews.

L'étude d'un changement d'état peut difficilement se faire à l'aide du diagramme de phases en coordonnées (T, P) . En effet, durant tout le changement d'état, le système est représenté par un unique point, ce qui ne permet pas de rendre compte de la variation des quantités des deux phases. Il est en revanche très commode pour beaucoup d'applications, en particulier les calculs d'échange d'énergie au cours des changements d'état, de connaître la variation du volume du système en fonction de la pression. Il est dès lors intéressant de représenter l'évolution du système en **coordonnées de Clapeyron**, pression P en fonction du volume ou, ce qui revient au même pour un système fermé (donc de quantité de matière constante) en fonction du volume molaire V_m .

Par des expériences de compression, Andrews a mesuré les évolutions de la pression d'un système fluide en fonction de son volume molaire V_m , pour différentes températures gardées constantes au cours de chaque expérience. Les courbes suivies par le système dans le diagramme (V_m, P) sont appelées les **isothermes d'Andrews**. Pour le dioxyde de carbone, on obtient le faisceau de courbes suivant, qui met en évidence deux comportements très différents en fonction de la température.

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007



Extrait de P.W. Atkins, *Physical Chemistry* 4th ed., 1990, Oxford University Press.

Dans le cas où la température du système est supérieure à la température critique ($T > T_c$), comme pour l'isotherme à 50 °C ci-dessus, on observe une variation de P en fonction de V_m sans point particulier. On reste dans le domaine du fluide supercritique ; aucun changement d'état n'est observé.

En-dessous de la température critique, soit pour $T < T_c$, le comportement est plus complexe. Considérons de la vapeur en l'absence de liquide, initialement à 20 °C (point A), et effectuons une compression isotherme.

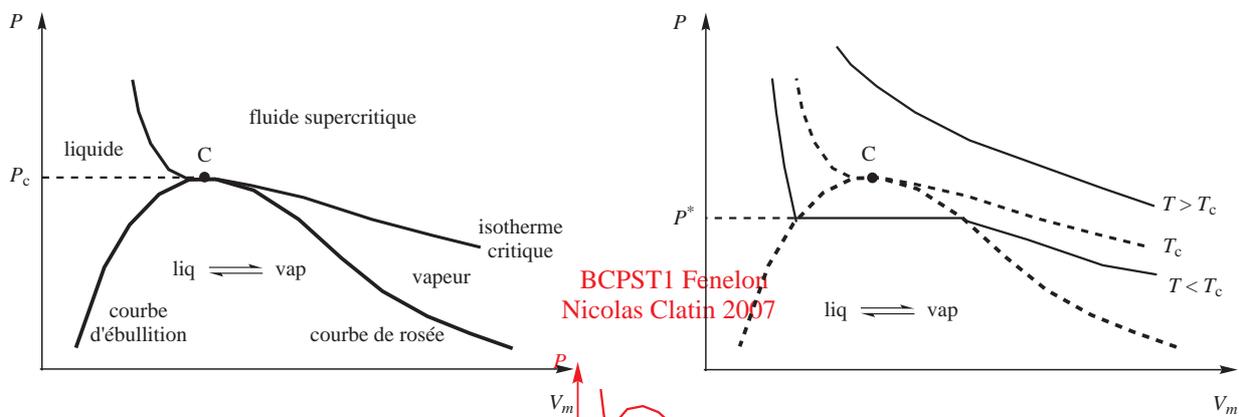
- Entre A et B, la vapeur est sèche ; sa pression augmente à température constante. On remonte donc l'isotherme.
- En B, la pression atteint P^* ; la vapeur devient saturante, et la première goutte de liquide apparaît.

- Entre B et E, le changement d'état se produit ; la quantité de vapeur diminue au profit du liquide. La vapeur restant saturante, la pression reste constante égale à P^* .
- En E, la dernière bulle de gaz disparaît. Le système ne contient plus que du liquide.
- Entre E et F, la compression entraîne l'augmentation de la pression du liquide.

L'isotherme critique, correspondant à $T = T_c$, présente une forme particulière, avec un point d'inflexion et une tangente horizontale au niveau du point critique C.

Le lieu des points où la première goutte de liquide apparaît (ou le lieu des points où la dernière goutte de liquide disparaît, cela dépend du sens dans lequel on réalise le changement d'état) est appelé la **courbe de rosée**. Le lieu des points où la première bulle de vapeur apparaît (ou le lieu des points où la dernière bulle de vapeur disparaît) est la **courbe d'ébullition**. Ces deux courbes se rejoignent au niveau du point critique, où elles sont tangentes à l'isotherme critique.

Le diagramme d'Andrews pour un corps pur quelconque a l'allure générale suivante.



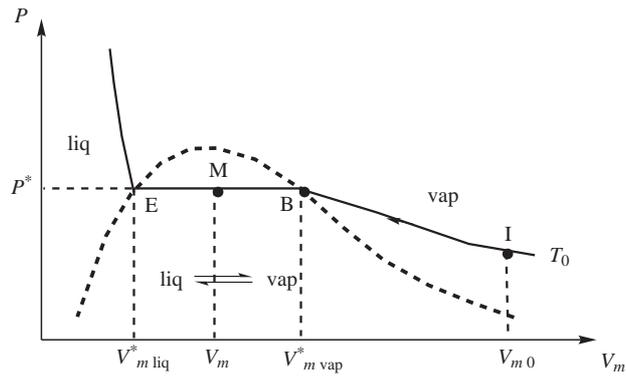
Il présente 4 domaines distincts, délimités par l'isotherme critique et les courbes de rosée et d'ébullition.

- Au-dessus de l'isotherme critique, c'est le domaine du fluide supercritique. Les isothermes sont proches de branches d'hyperboles.
- Entre l'isotherme critique et la courbe de rosée, on est dans le domaine de la vapeur sèche. Les isothermes sont approximativement des portions d'hyperbole.
- Entre l'isotherme critique et la courbe d'ébullition se trouve le domaine du liquide. Celui-ci étant un état condensé, son volume ne peut pas diminuer beaucoup, et la pente des isothermes est très grande (ils sont quasiment verticaux).
- En-dessous des courbes de rosée et d'ébullition, c'est le domaine de l'équilibre liq \rightleftharpoons vap. La vapeur saturante est au contact du liquide. La pression est alors égale à P^* , et les isothermes sont horizontaux.

3.4 Théorème des moments.

On considère un volume V_0 contenant n moles de vapeur, initialement sèche, qu'on comprime de façon isotherme à la température T_0 . Le système est fermé, et la quantité de matière ne varie pas. Initialement, le volume molaire du système est V_{m0} . Lors de la compression isotherme, le volume molaire diminue puisque le volume du système diminue à nombre de moles constant.

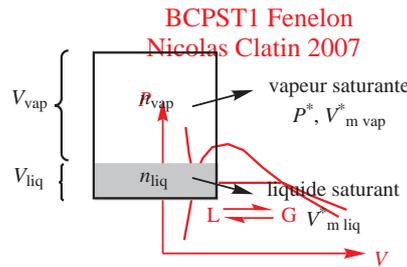
Lorsqu'on parvient à la courbe de rosée (point B), la vapeur devient saturante ; sa pression est P^* . En ce point, le système est uniquement gazeux, à l'exception d'une première goutte de liquide ; le volume molaire du système est donc le volume molaire de la vapeur saturante à T_0 , noté $V_{m \text{ vap}}^*$.



Entre B et E, on observe le changement d'état ; au point E, la dernière bulle de vapeur disparaît. En ce point, il n'y a donc quasiment que du liquide, et le volume molaire du système est donc le volume molaire du liquide saturant (en équilibre avec la vapeur) à T_0 , noté V_m^* . Contrairement au cas de la vapeur, dont le volume molaire varie beaucoup avec la pression, le volume molaire du liquide est quasiment indépendant de la pression car l'état liquide est très peu compressible (isotherme quasiment vertical).

En un point M situé entre B et E, le volume du système est V , et son volume molaire est $V_m = V/n$ puisque le nombre de moles total n'a pas changé. Le système est constitué de deux phases, n_{liq} moles de phase liquide et n_{vap} moles de phase vapeur. La conservation de la quantité de matière donne évidemment :

$$n = n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}} \quad (5)$$



Le volume total du système est la somme des volumes des deux phases :

$$V = V_{\text{liq}} + V_{\text{vap}} \quad (6)$$

Or, le liquide est saturant, donc le volume molaire de la phase liquide est V_m^* ; de même, la vapeur étant saturante, son volume molaire est V_m^* . On en déduit :

$$V = n_{\text{liq}} V_m^* + n_{\text{vap}} V_m^* \quad (7)$$

Déterminons le titre en liquide et le titre en vapeur, c'est-à-dire les proportions molaires de liquide et de vapeur. Dans l'équation précédente, exprimons n_{vap} en fonction de n_{liq} , puis divisons les deux membres par n pour faire apparaître le volume molaire V_m du système global :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{n_{\text{liq}}}{n} \times V_m^* + \frac{n - n_{\text{liq}}}{n} \times V_m^* = \frac{n_{\text{liq}}}{n} (V_m^* - V_m^*) + V_m^* \quad (8)$$

On en déduit le titre en liquide, noté x_{liq} :

$$x_{\text{liq}} = \frac{n_{\text{liq}}}{n} = \frac{V_m^* - V_m}{V_m^* - V_m^*} = \frac{\text{MB}}{\text{EB}} \quad (9)$$

En divisant les deux membres de (5) par n , on obtient une relation entre le titre en liquide x_{liq} et le titre en vapeur x_{vap} :

$$1 = x_{\text{liq}} + x_{\text{vap}} \Rightarrow x_{\text{vap}} = 1 - x_{\text{liq}} \quad (10)$$

De (9), on déduit alors le titre en vapeur :

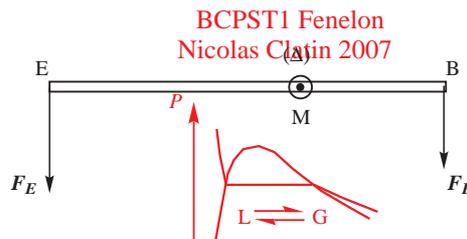
$$x_{\text{vap}} = \frac{n_{\text{vap}}}{n} = \frac{V_m - V_m^* \text{liq}}{V_m^* \text{vap} - V_m^* \text{liq}} = \frac{\text{ME}}{\text{EB}} \quad (11)$$

En divisant (9) et (11) membre à membre, on obtient le **théorème des moments** :

$$\frac{x_{\text{liq}}}{x_{\text{vap}}} = \frac{n_{\text{liq}}}{n_{\text{vap}}} = \frac{V_m^* \text{vap} - V_m}{V_m - V_m^* \text{liq}} = \frac{\text{MB}}{\text{ME}} \quad \text{soit} \quad x_{\text{liq}} \text{ME} = x_{\text{vap}} \text{MB} \quad (12)$$

Si on connaît les volumes molaires du liquide et de la vapeur saturants, la mesure du volume molaire d'un système biphasique liquide-vapeur permet de déterminer le rapport des quantités de matière des deux phases à l'aide du théorème des moments. Si de plus on connaît le nombre de moles total, on peut en déduire les nombres de moles de chaque phase.

La dénomination *théorème des moments* vient évidemment d'une analogie avec les moments en mécanique. Supposons qu'on ait un balancier pouvant tourner autour d'un axe horizontal (Δ) au point M, situé à des distances ME et MB des deux extrémités. On maintient le balancier dans une position d'équilibre horizontale en appliquant à ses extrémités deux verticales \vec{F}_E et \vec{F}_B .



L'équilibre du balancier s'écrit $\mathcal{M}_{\vec{F}_E/(\Delta)} + \mathcal{M}_{\vec{F}_B/(\Delta)}$, soit $\text{ME } F_E = \text{MB } F_B$, ce qui est une formule formellement analogue à (12), les forces jouant le rôle des fractions molaires.

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

Deux remarques pour terminer. Il est souvent possible de faire des approximations basées sur le fait que les liquides sont des phases condensées. À nombre de moles égales, ils occupent un volume de l'ordre de 1000 fois moins grand qu'un gaz, c'est-à-dire que $V_m^* \text{liq} \ll V_m^* \text{vap}$. Cela a deux conséquences.

- On peut simplifier les dénominateurs dans les expressions (9) et (11).
- Tant qu'on est dans le domaine biphasique assez loin de la courbe d'ébullition, c'est-à-dire tant que le point M est assez loin du point E, la quantité de vapeur n'est pas négligeable devant la quantité de liquide. Ce dernier occupe un volume petit par rapport à la vapeur. Il est alors licite de supposer que, **assez loin du point E, le volume de la vapeur est quasiment égal au volume de l'enceinte.**