

Chapitre 3: Changement de Phase

Cours de Thermodynamique

Subsection 1

Corps Purs et Phases

Corps Pur - Constitué d'une seule espèce chimique - Sinon on parle de mélange

Les Trois États de la Matière

Solide - Atomes régulièrement disposés - Réseau cristallin - Vibrent autour d'une position fixe

Liquide - État intermédiaire - Forces suffisantes pour cohésion - Déplacement relatif possible

Gaz - Forces très faibles - Molécules libres de se déplacer - Pas de cohésion

Subsection 2

Transitions de Phase

Changements de Phase Possibles

Un corps pur peut subir des **changements de phase** qui dépendent des : - **Conditions extérieures** - **Pression** et **Température**

- Les transitions impliquent toujours des **échanges d'énergie**
- Absorption ou libération de chaleur

Dépendance des Conditions

- Même corps \rightarrow phases différentes selon P et T
- Exemple : l'eau peut être solide, liquide ou gaz

Subsection 3

Diagramme des Phases : Vue 3D

Les différentes phases n'existent que pour certaines valeurs de : - **Pression (P)** - **Température (T)** - **Volume (V)**

Les états d'équilibre d'une substance pure se caractérisent par une relation entre :

$$V = f(T, P)$$

Subsection 4

Régions et Zones d'Équilibre

- **Région solide** : conditions spécifiques
- **Région liquide** : conditions spécifiques
- **Région gazeuse** : conditions spécifiques

Zones où **coexistent deux phases en équilibre**: - **Solide-Gaz** (sublimation) - **Solide-Liquide** (fusion) - **Liquide-Gaz** (vaporisation)

Lignes grasses séparent les régions et dessinent les **limites des surfaces**

Subsection 5

Projections du Diagramme 3D

Projection P-T

Les régions biphasées se projettent selon les courbes : - **JC** : Vaporisation (Liquide-Gaz) - **JF** : Fusion (Solide-Liquide) - **PJ** : Sublimation (Solide-Gaz)

Limitation : Pas d'information sur le volume

Projection P-V

Toutes les surfaces projetées selon des **aires planes**

Avantage : Information complète du volume

Subsection 6

Le Point Triple

Point **J** situé à l'intersection de : - Régions triphasées - Les trois courbes d'équilibre

Conditions au Point Triple

- **Les trois phases coexistent**
- Équilibre parfait entre solide, liquide et gaz
- **Point triple de l'eau** : 273,16 K (référence SI)

Importance

Point de référence unique et reproductible - Permet la définition de l'échelle Kelvin

Subsection 7

Diagramme P-T : Courbes d'Équilibre

Courbe de Fusion (J à point 3)

- **Pente ordinairement positive**
- Exception notable : **L'eau** (pente négative)

Courbe de Sublimation (J à point 1)

- Pressions de vapeur saturante du solide
- Transition directe solide \rightarrow gaz

Courbe de Vaporisation (J à C)

- Pressions de vapeur saturante du liquide
- Transition liquide \rightarrow gaz

Subsection 8

Point Critique et Fluide Supercritique

Définition : Pression et température maximales compatibles avec la coexistence des phases gazeuse et liquide

Au-delà du Point Critique

$$T > T_C \quad \text{et} \quad P > P_C$$



Impossible de différencier clairement
liquide gaz

- **Fluide supercritique** : régions au-dessus et à droite de C
- S'étend indéfiniment
- Les pointillés ne représentent PAS des transitions de phase

Subsection 9

Régions Liquide et Gaz

- Située **au-dessus** de la courbe de vaporisation
- Un liquide peut toujours être vaporisé
- En réduisant la pression à T constante

- Située à **droite** des courbes de sublimation et vaporisation
- Un gaz peut toujours être condensé
- En réduisant la température à P constante

Subsection 10

L'Eau : Cas Particulier

Courbe de Fusion Particulière

- Pente **NÉGATIVE** (exception !)
- L'eau se **dilate en se solidifiant**

Conséquences

- Glace moins dense que l'eau liquide
- Glace flotte sur l'eau
- Dilatation peut casser les tuyaux en hiver

Subsection 11

Équilibre Eau-Air : Extension

L'eau en contact avec l'air - **Plus d'un corps pur !** C'est un mélange

Échanges continuels de molécules : - De l'air se dissout (négligeable) - De l'eau s'évapore

Mélange de gaz contenant :

- Vapeur d'eau (pression partielle $P_{\{H_2O, \text{vap. sat.}\}}$)
- Air sec

Subsection 12

Diagramme de Clapeyron (P-V)

Courbe de Saturation

Branche AC (gauche) - Liquide saturé -
Volume faible

Branche CB (droite) - Vapeur saturée -
Volume important

Point C - Point critique

Région sous la courbe - Zone biphasée -
Coexistence liquide + vapeur - À l'équilibre

Subsection 13

Isothermes Clapeyron

Isothermes Critiques et Sous-critiques

Isotherme critique (à $T = T_C$) - Passe par point critique C - Deux domaines : - **Au-dessus** : isothermes hypercritiques ($T > T_C$) - **En dessous** : isothermes sous-critiques ($T < T_C$)

Isothermes Hypercritiques

- Aucun changement de phase
- Transition continue

Isothermes Sous-critiques

- Palier horizontal traverse région biphasée
- Pression déterminée à T donnée

Subsection 14

Courbes de Bulle et de Rosée

Courbe de Bulle (d'ébullition)

- **Branche inférieure (AC)**
- Apparition de la **première bulle de vapeur**
- Liquide en détente à T constante

- **Branche supérieure (CB)**
- Apparition de la **première goutte de liquide**
- Gaz en compression

Courbe de Saturation

- **Réunion des deux courbes**
- Limite de la région biphasée

Subsection 15

Palier de Liquéfaction/Vaporisation

Caractéristique des Isothermes Sous-critiques

Discontinuités de pente - Correspondent aux changements d'état - Non-équivalence des phases

- Traverse la région biphasée
- **Horizontal** : P constante à T donnée
- Appelé **palier de liquéfaction** ou **palier de vaporisation**

$$P = P_{sat}(T)$$

À température donnée, une seule pression possible pour l'équilibre liquide-gaz

