

Chap.3 – Changements d'état du corps pur

1. Description des changements d'état du corps pur (rappels)

- 1.1. Diagramme (P,T)
- 1.2. Isothermes d'Andrews – Diagramme de Clapeyron (P,v)
- 1.3. Variation des fonctions d'état

2. Justification de l'allure du diagramme (P,T) à l'aide du potentiel chimique

- 2.1. Préliminaire : le potentiel chimique d'un corps pur s'identifie à l'enthalpie libre molaire
- 2.2. Objectif de cette seconde partie du cours
- 2.3. Justification de la présence de « domaines d'existence » dans le diagramme (P,T)
- 2.4. Justification de la présence de « courbes d'équilibre » dans le diagramme (P,T)
- 2.5. (Complément) Evaporation d'un liquide à l'air libre

Intro :

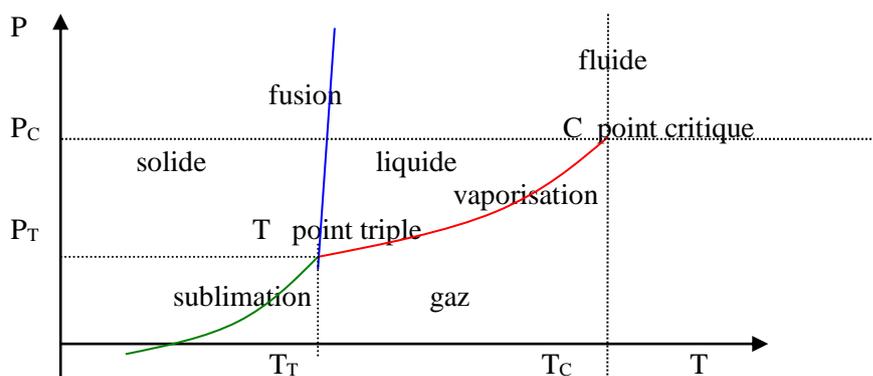
L'étude des transitions de phase en 1^e année était purement descriptive. Grâce à la notion de potentiel chimique, on va justifier certains aspects du diagramme (P, T) d'un corps pur.

1. Description des changements d'état du corps pur (rappels)

1.1. Diagramme (P,T)

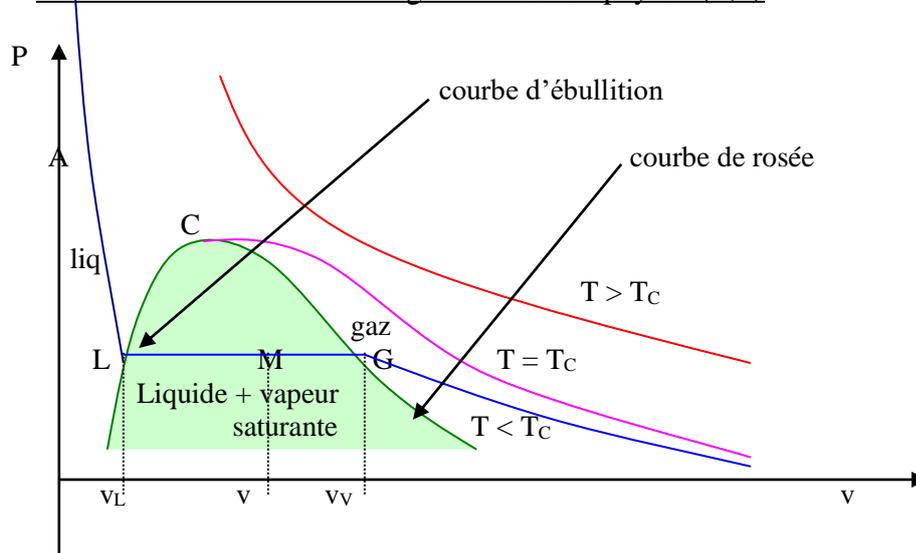
Le diagramme (P,T) est une sorte de carte d'identité du corps pur. Les valeurs des points triple et critique, ainsi que les pentes de courbes d'équilibre entre phases sont caractéristiques du corps pur étudié.

- Quelle est la particularité de l'eau concernant ce diagramme ?
- Nommer les différents changements d'état possibles
- Que se passe-t-il au-delà du point critique ? Comment appelle-t-on cet état de la matière ?



- Définir ce qu'est une phase. S'il y a trois glaçons dans un verre d'eau, combien y a-t-il de phases ?
- Combien de paramètres d'état intensifs permettent de connaître complètement l'état d'un corps pur diphasé ?

1.2. Isothermes d'Andrews – Diagramme de Clapeyron (P,v)



Seul le diagramme liquide-vapeur est au programme.

- Qu'est-ce que la courbe de saturation ?
- Définir le volume massique de la phase liquide. Celui de la phase vapeur. Celui du système diphasé
- Définir le titre massique en vapeur, puis en liquide
- Énoncer le théorème des moments en s'appuyant sur les notations du schéma
- On effectue une compression isotherme d'une vapeur. Expliquer concrètement ce que l'on observe, et dessiner l'évolution du système (supposée réversible, donc lente) sur le diagramme (P,T)

1.3. Variation des fonctions d'état

L'enthalpie massique de vaporisation $L_{vap}(T)$ est la différence entre les enthalpies massiques du corps pur dans la phase gazeuse et dans la phase liquide à la même température (et la même pression).

Définition de l'enthalpie massique de changement d'état (vaporisation ici)

$$L_{vap} \stackrel{\text{def}}{=} h_{vap} - h_{liq}$$

en $J \cdot kg^{-1}$

Définition de l'entropie massique de changement d'état (vaporisation ici)

$$s_{liq \rightarrow vap} \stackrel{\text{def}}{=} s_{vap} - s_{liq}$$

en $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

Expression de l'entropie de changement d'état

$$s_{liq \rightarrow vap} = \frac{L_{vap}}{T}$$

où T n'est pas quelconque... ! (cf. prochain encadré)

Il y a de grosses difficultés de vocabulaire concernant ces deux grandeurs, notamment pour l'enthalpie de changement d'état.

On peut rencontrer les appellations et notations suivantes :

- enthalpie massique de vaporisation ; enthalpie de vaporisation ; chaleur latente de vaporisation ; etc...
- L_{vap} ; ΔH_{vap} ; Δh_{vap} ; $\Delta_{vap}H$; $\Delta_{vap}h$; $\Delta h_{liq \rightarrow vap}$; etc...

Comment utiliser ces deux grandeurs ?

Pour une masse m de corps pur, passant de l'état initial à l'état final suivants :

$$\{\text{liq}, T, P_{\text{eq}}(T)\} \rightarrow \{\text{vap}, T, P_{\text{eq}}(T)\}$$

où le couple $\{T, P_{\text{eq}}(T)\}$ ou $\{P, T_{\text{eq}}(P)\}$ doit être celui du changement d'état tabulé,

on peut alors calculer les variations d'enthalpie et d'entropie due au changement d'état :

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{chgt}} &= m \times L_{\text{vap}}(T) \\ \Delta S_{\text{chgt}} &= m \times s_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}(T)\end{aligned}$$

Pour calculer la variation d'une fonction d'état, nul besoin de connaître la transformation subie pour passer de l'état initial à l'état final. Pour réaliser le calcul, et utiliser les valeurs tabulées de chaleur latente, il suffit d'imaginer une succession de transformations entre des états intermédiaires bien choisis (un « chemin fictif »).

Exemple :

❖ On place un récipient contenant 10 mL d'eau à l'extérieur, un jour où la température est -5°C . L'eau, initialement liquide, atteint la température de -5°C tout en restant à l'état liquide (surfusion de l'eau). Soudainement, la totalité de l'eau se transforme en glace.

L'eau étant au contact de l'air ambiant, si l'on attend suffisamment longtemps sa température finale est de -5°C . Que vaut le transfert thermique échangé entre l'eau et l'air ambiant ? Dans quel sens s'est fait l'échange ?

Données :

- enthalpie massique de fusion de l'eau à 0°C : $\Delta_{\text{fus}}H = 333 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$
- capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_e = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- capacité thermique massique de la glace : $c_g = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2. Justification de l'allure du diagramme (P,T) à l'aide du potentiel chimique

2.1. Préliminaire : le potentiel chimique d'un corps pur s'identifie à l'enthalpie libre molaire

❖ En utilisant l'expression générale (i.e. valable pour un mélange) de G en fonction des potentiels chimiques, montrer que le potentiel chimique d'un constituant physico-chimique s'identifie avec son enthalpie libre molaire

Pour un corps pur, G et μ représentent la même information. Rappel : ils ne dépendent que de T et P .

NB : lorsqu'on étudie les changements d'état en physique, on préfère utiliser des grandeurs massiques (cf. rappels donnés en première partie de ce chapitre). Mais en chimie, on préfère utiliser les grandeurs molaires (enthalpie molaire de changement d'état, entropie molaire de changement d'état, etc.). Dans le cas du corps pur monophasé, le potentiel chimique est simplement l'enthalpie libre molaire.

2.2. Objectif de cette seconde partie du cours

Cette seconde partie du cours traite de la transition de phase entre vapeur et liquide, mais les résultats qui vont être établis se généralisent aux autres changements d'état.

L'expérience montre que lorsque l'on place un corps pur diphasé – proportion de chaque phase quelconque – à (T, P) données et quelconques, deux cas peuvent se présenter :

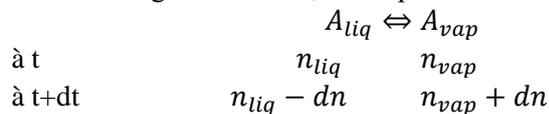
- soit le système est hors EQ, et il évolue spontanément vers un état monophasé (disparition d'une phase)
- soit le système n'évolue pas car il est déjà à l'EQ

Dans les paragraphes suivants, on cherche à expliquer ces observations expérimentales grâce aux lois de la thermodynamique. Pour cela, on considère un corps pur diphasé dans un état initial quelconque : T, P, n_{vap}, n_{liq} . L'évolution est isotherme et isobare (plus précisément : monoT et monoP avec EQ initial et final).

2.3. Justification de la présence de « domaines d'existence » dans le diagramme (P,T)

Dans ce paragraphe, on démontre que si le système se met à évoluer (i.e. s'il est initialement hors EQ), alors une des phases va disparaître. La réaction est *véritablement totale* : elle ne s'arrête que lorsqu'un des constituants a disparu. L'ensemble des valeurs de (T, P) correspondant à cette situation s'appelle le *domaine d'existence* de la phase restante.

Ci-dessous l'équation-bilan du changement d'état, ainsi qu'un tableau d'avancement à deux instants successifs :



- ⊛ On se place à une certaine valeur de (P, T) . On suppose qu'à cette valeur, il y a évolution du système, il n'y a pas d'équilibre : la réaction se déroule spontanément. On choisit comme système chimique les deux phases A_{liq} et A_{vap} soumises à cette « réaction chimique » qu'est le changement d'état. Exprimer la condition d'évolution du système grâce à l'enthalpie libre
- ⊛ En remarquant que le système peut être vu comme la réunion de deux sous-systèmes, exprimer la condition précédente en fonction des potentiels chimiques de chaque phase : $\mu_{liq}(P, T)$ et $\mu_{vap}(P, T)$. A quelle condition la réaction se fait-elle dans le sens direct ? et indirect ? En déduire la conclusion encadrée ci-dessous.

- Si l'on place un corps pur diphasé à une valeur (T, P) hors équilibre, il y a réaction spontanée et la réaction est (vraiment) totale : une des deux phases disparaît. Le système final est monophasé.
- La réaction se fait selon les potentiels chimiques décroissants

- ⊛ A température fixée, déduire de l'expression du potentiel chimique de chaque phase une condition sur la pression pour que le corps pur diphasé se vaporise complètement (resp. se liquéfie totalement). En déduire une expression de la pression de vapeur saturante en fonction de $\mu_{liq}^0(T)$, $\mu_{vap}^0(T)$ et T .

On note là une analogie claire avec l'écoulement de charge électrique dans un conducteur ohmique, qui se fait selon les potentiels (électriques) décroissants. Cela « justifie » l'appellation 'potentiel chimique'.

Dans le diagramme (P, T) les valeurs de pression et température correspondant à cette situation sont celles des domaines d'existence du corps pur monophasé.

Lorsque, à T fixée, on compare P du corps pur à $P_{sat}(T)$ pour connaître l'état du corps pur, cela revient implicitement à comparer les potentiels chimiques du liquide et de la vapeur, pour savoir lequel est le plus petit, donc quel est l'état le plus stable. Si l'on a égalité, les deux sont également stables : le corps pur est diphasé.

Idem lorsque, à P fixée, on compare T du corps pur à $T_{eq}(P)$.

2.4. Justification de la présence de « courbes d'équilibre » dans le diagramme (P,T)

On reprend la même étude que précédemment, mais on considère à présent que la valeur de (P, T) correspond à une situation d'équilibre entre les deux phases.

- ❖ Montrer que les potentiels chimiques des deux constituants physico-chimiques doivent être égaux
- ⊛ A température fixée, en déduire que la pression est nécessairement fixée aussi. Donner l'expression de la pression d'équilibre $P_{eq}(T)$ en fonction des potentiels chimiques standard
- ❖ Comment s'appelle la pression d'équilibre diphasé dans le cas liquide-vapeur ?

*L'égalité des potentiels chimiques des deux phases impliquent l'existence d'une relation entre P et T pour le corps pur diphasé. Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur, on parle de **pression de vapeur saturante** $P_{sat}(T)$.*

Dans le diagramme (P,T) , les valeurs de pression et température correspondant à un équilibre diphasé sont celles des courbes d'équilibre $P_{eq}(T)$.

2.5. (Complément) Evaporation d'un liquide à l'air libre

La vaporisation par *ébullition* diffère de la vaporisation par *évaporation*. Prenons l'exemple de l'eau.

L'ébullition est la vaporisation de l'eau telle qu'on l'étudie par défaut lors d'un cours sur les changements d'état du corps pur : dans la phase liquide comme dans la phase gazeuse, il n'y a que l'eau. A température fixée, si l'on soumet le système diphasé initial ($P_{init} = P_{sat}$) à une pression strictement inférieure à la pression de vapeur saturante ($P_{final} < P_{sat}$), l'eau liquide n'est pas stable et l'état final est gazeux.

Intéressons-nous maintenant au régime transitoire entre l'état d'EQ initial diphasé et l'état d'EQ final monophasé. La nouvelle pression appliquée au système initial (via le déplacement d'un piston par exemple) devient très rapidement uniforme : l'état d'EQ mécanique est quasi-instantané, la durée de sa réalisation étant de l'ordre de L/c où L est la dimension du système et c la vitesse de propagation des ondes sonores dans le système. Aussi, en tout point de l'eau liquide, la condition $P < P_{sat}$ est quasi instantanément réalisée : c'est pourquoi *des bulles apparaissent dans l'eau liquide*. Les forces de pression (forces cohésives) ne sont plus assez fortes pour combattre l'agitation thermique (qui tend à disperser les molécules).

Notons que le mécanisme de naissance des bulles, notamment le fait que des bulles apparaissent à tel endroit plutôt qu'à tel autre endroit, est un phénomène complexe, qui doit tenir compte des infimes perturbations à laquelle est soumis le système (vibrations, impuretés présentes dans la phase liquide, etc.) ainsi que du phénomène de tension superficielle.

La vaporisation par évaporation est un processus tout différent. On ne voit pas apparaître de bulles à l'intérieur de l'eau liquide. C'est un processus qui ne peut pas être décrit par la théorie des changements d'état *du corps pur*, puisque *l'évaporation nécessite une phase gazeuse composée d'au moins un autre gaz* pour se produire !

Prenons le cas de l'eau liquide en contact avec l'air ambiant, initialement parfaitement sec. C'est la différence des potentiels chimiques de l'eau (dans la phase liquide et dans la phase gazeuse) qui provoque la vaporisation... comme dans le cas de l'ébullition, SAUF que cette fois-ci c'est la *pression partielle de vapeur d'eau* qu'il faut prendre en compte dans l'expression du potentiel chimique de l'eau vapeur.

Initialement, l'air ne contient pas d'eau et la vaporisation débute dès la mise en contact de l'eau liquide avec l'air. La vaporisation ne s'arrête que lorsque l'air est suffisamment chargé en vapeur d'eau pour que les potentiels chimiques de l'eau s'égalisent. Les résultats établis pour le corps pur (qui doit l'être dans toutes les phases !) ne s'appliquent donc pas, mais peuvent facilement être adaptés en substituant 'pression partielle' à 'pression tout court' dans la phase gazeuse.

Par ailleurs, pourquoi n'y a-t-il pas de bulles qui apparaissent dans l'eau liquide ? Car un petit volume d'eau à l'intérieur de la phase liquide est à une pression de 1 bar, pression supérieure à la pression de vapeur saturante à température ambiante ($\sim 20^\circ C$). La théorie des changements d'état du corps pur s'applique pour lui, car il est entouré d'eau pure, et les forces cohésives de pression sont suffisamment grandes pour combattre l'agitation thermique. L'eau à l'intérieur de la phase liquide ne se vaporise donc pas.

Conclusion : L'eau liquide se transforme en vapeur lorsque les interactions entre molécules n'arrivent pas à compenser l'agitation thermique. Dans le cas de l'ébullition, si la pression est trop faible, i.e. si les molécules ne sont pas assez « resserrées les unes aux autres par une force extérieure », alors l'agitation thermique l'emporte.

Dans le cas de l'évaporation, la pression à l'intérieur du liquide (et imposée par l'air !) est suffisamment grande pour combattre l'agitation thermique. Mais à la surface du liquide, l'agitation thermique expulse des molécules d'eau, qui n'ont alors plus aucune raison « de revenir se coller au liquide ». On peut dire que seule « l'eau liquide en surface » est au contact de l'air et « ressent le déficit en eau de la phase gazeuse ».

C'est seulement lorsqu'il y a suffisamment de molécules d'eau sous forme vapeur ($P_i = P_{sat}$) que les deux processus de diffusion (molécule d'eau expulsée de la phase liquide, molécule d'eau revenant se coller à la phase liquide) sont d'égale intensité et que l'évaporation s'arrête à l'échelle macro.

- ⊛ A température fixée, déduire de l'expression du potentiel chimique de l'eau dans chaque phase une condition sur sa pression partielle dans la phase gazeuse pour que le corps pur diphasé se vaporise
- ⊛ Est-il possible d'exprimer, en fonction de potentiels chimiques standards, la concentration en vapeur d'eau dans l'air (nommée *humidité*) telle que l'évaporation s'arrête ?

4. Changement d'état du corps pur	
Potentiel chimique du corps pur.	Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases.	Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P,T).
Variance.	Définir et déterminer la variance d'un système polyphasé en équilibre.
Évolution d'un système sous plusieurs phases.	Prévoir le sens de l'évolution d'un corps pur diphasé hors d'équilibre.
	Approche documentaire : à partir de documents sur la pression osmotique, discuter de l'influence de la pression sur le potentiel chimique et d'applications au laboratoire, dans l'industrie, ou dans la vie courante.

NB : la variance sera définie dans un chapitre ultérieur, et nous reviendrons à cette occasion sur le cas d'un corps pur polyphasé.

Un déca, s'il vous plaît !

Les fluides supercritiques, entre gaz et liquides, constituent de très utiles solvants pour l'industrie, notamment pour décaféiner le café.

Comment enlever la caféine du café ou éliminer du liège les molécules responsables du « goût de bouchon » ? En extrayant ces molécules à l'aide d'un solvant très particulier : le dioxyde de carbone (CO_2) dans son état « supercritique », état de la matière où la distinction entre l'état liquide et l'état gazeux n'a plus cours. Qu'est-ce que cela signifie ? Et pourquoi le dioxyde de carbone supercritique est-il un solvant intéressant ?

Pour le comprendre, examinons les propriétés qui distinguent liquides et gaz. À l'échelle microscopique, ces propriétés résultent d'une compétition entre l'agitation thermique et les forces attractives qui s'exercent entre les molécules, les forces dites de van der Waals. Ces dernières, responsables de la cohésion de la matière, ne sont intenses qu'à courte portée, lorsque les molécules sont quasiment au contact. Elles favorisent donc l'apparition d'amas compacts.

À basse température (pas trop basse cependant, sinon on obtient un solide !), l'agitation thermique des molécules n'est pas suffisante pour contrecarrer les forces de cohésion : les molécules restent au contact. On a alors un liquide, c'est-à-dire un fluide dense (de l'ordre de un kilogramme par litre), et de volume bien défini.

En revanche, à haute température, l'agitation thermique permet aux molécules de s'éloigner les unes des autres, et

la matière est alors gazeuse – dans une phase peu dense qui occupe tout le volume qui lui est offert, au hasard des mouvements de ses constituants.

À température fixée, le passage du liquide au gaz (ou inversement) se produit à une pression bien précise, sans états intermédiaires. Ainsi, quand on place un kilogramme d'eau dans un récipient fermé de un mètre cube à 20°C , on obtient deux phases séparées, de l'eau liquide (une tonne par mètre cube) coexistant avec de la vapeur d'eau (17 grammes par mètre cube), le tout à une pression d'environ 0,023 atmosphère. Impossible d'avoir un fluide homogène de densité comprise entre 17 grammes et une tonne par mètre cube ! Pourquoi ?

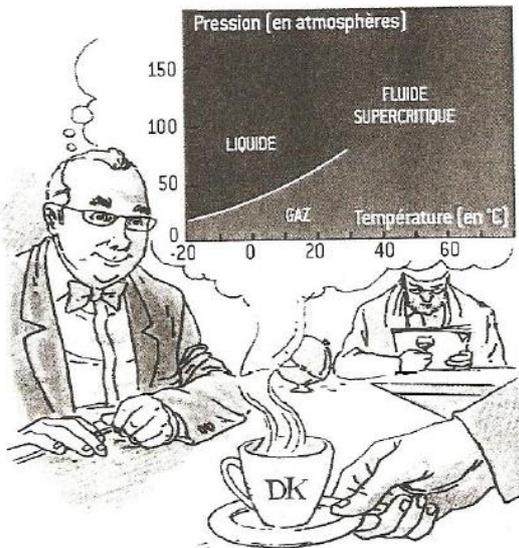
Même pour les physiciens, cela reste assez mystérieux. D'autant plus qu'au-delà d'une certaine pression et d'une certaine température, valeurs qualifiées de critiques et qui définissent le « point critique », on passe continûment d'une phase peu dense (proche d'un gaz) à une phase dense (proche d'un liquide). C'est la zone supercritique (voir la figure 1). Pour l'eau, il faut dépasser 374°C et 220 atmosphères.

Une densité aisément ajustable

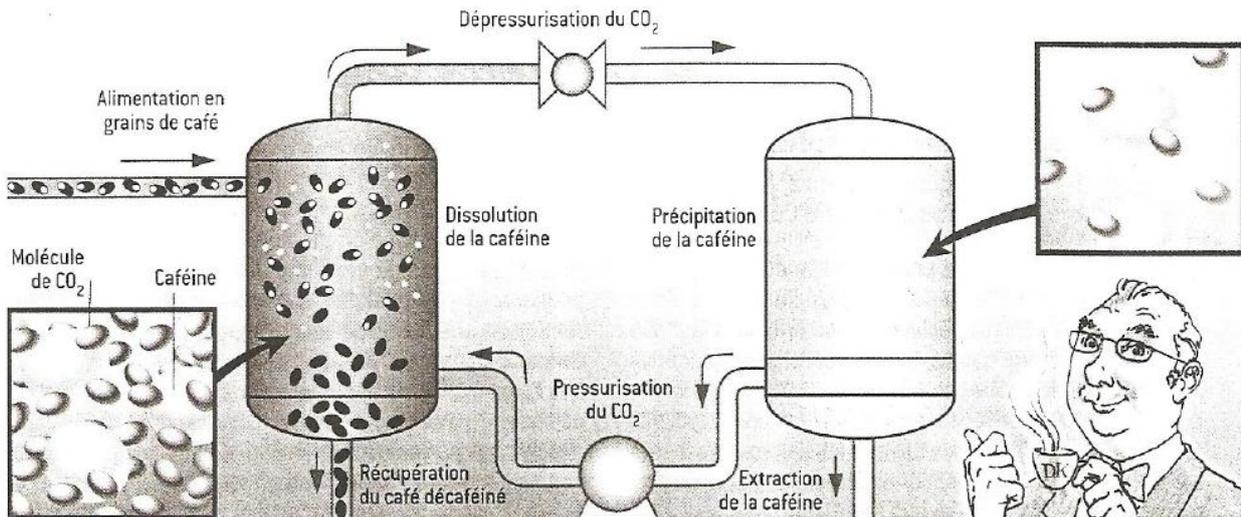
Atteindre ces conditions n'est pas simple, mais le jeu en vaut la chandelle : quand un fluide est au voisinage du point critique, on peut faire varier sa densité de façon importante sur une faible plage de températures ou de pressions. Prenons l'exemple de l'eau à environ 240 atmosphères. Sa masse volumique est de 998 kilogrammes par mètre cube à 50°C , presque comme pour l'eau ordinaire, mais tombe à 372 à 380°C et à 148 à 400°C : dans cet intervalle de 20 degrés, la densité est divisée par 2,5, alors même que la densité de l'eau liquide sous une atmosphère entre 20°C et 40°C ne varie que de six millièmes, et celle de la vapeur entre 100°C et 120°C de cinq pour cent. On obtiendrait des résultats similaires en faisant varier la pression à température fixée.

L'intérêt fondamental de ces propriétés a ravi les physiciens dès leur découverte en 1822 par le baron Charles Cagniard de la Tour. Mais pendant près d'un siècle, ces fluides sont restés des curiosités de laboratoire. Après une première utilisation pour la désasphaltisation du propane, en 1936, les

1. Au-delà d'une certaine température et d'une certaine pression dites critiques, le dioxyde de carbone est dans une phase « supercritique », à mi-chemin entre un gaz et un liquide. Cet état a des propriétés intéressantes pour certaines applications, l'élimination de la caféine du café par exemple.



Dessins de Bruno Vacaro



2. L'élimination de la caféine en utilisant comme solvant du dioxyde de carbone supercritique. La caféine se dissout bien dans le fluide supercritique (en violet), mais précipite lorsque le fluide est

dépressurisé et devient gazeux (en bleu) : sa solubilité dépend de la densité du fluide, densité que l'on fait varier facilement en agissant sur la pression.

applications industrielles des fluides supercritiques, en particulier comme solvants, se sont multipliées à mesure que l'on maîtrisait les techniques des hautes pressions. Pour quelle raison ? Parce qu'en jouant sur la densité d'un fluide, on module la solubilité de certains composés en son sein, c'est-à-dire la quantité de matière qui peut y être dissoute.

Généralement, cette solubilité croît avec la densité du fluide qui sert de solvant, car les interactions des molécules du fluide avec celles du composé sont alors plus nombreuses. De plus, le fait que le fluide soit supercritique et bien plus compressible qu'un liquide ordinaire (il permet des variations de densité plus importantes) favorise la solubilité, les molécules du solvant pouvant mieux s'organiser autour de la molécule du composé.

D'où l'idée d'un procédé d'extraction particulièrement simple : le fluide supercritique, à une densité proche de celle d'un liquide, est mis en contact avec le milieu matériel qui contient le composé qui nous intéresse. Ce dernier se dissout. On dépressurise alors le mélange. Il s'ensuit une diminution considérable de la densité du fluide, donc de son pouvoir solvant. Le composé précipite et on le récupère. On peut alors remettre le fluide sous pression et le réinjecter dans le circuit (voir la figure 2).

Des fluides peu visqueux

Ainsi extrait-on la caféine des grains de café, le solvant étant le dioxyde de carbone supercritique – l'un des fluides les plus utilisés, car c'est un gaz propre, non toxique, non inflammable et dont la température et la pression critiques sont relativement basses : respectivement 31,2 °C et 73 atmosphères.

Un fluide supercritique a en outre de remarquables propriétés de transport. Même à des densités proches de celle des liquides, sa viscosité est proche de celle des gaz, soit 100 fois

inférieures, tandis qu'il diffuse 100 fois plus vite que les liquides. Un tel fluide pénètre donc facilement dans les matériaux poreux et le composé dilué en est rapidement évacué. C'est en pratique indispensable, les solubilités restant faibles (plus faibles d'ailleurs que dans les liquides dans des conditions normales). Pour la caféine dans du dioxyde de carbone à 300 atmosphères et à 60 °C, elle est de seulement 0,2 pour cent en masse, et il faut faire passer 150 kilogrammes de dioxyde de carbone dans un kilogramme de café afin de retirer 95 pour cent de sa caféine. Mais l'énorme avantage est qu'on n'a pas à effectuer d'opérations complexes pour éliminer le solvant des grains de café et pour récupérer la caféine du solvant.

Ces mêmes propriétés permettent au dioxyde de carbone supercritique de pénétrer dans le liège pour extraire les molécules responsables du goût de bouchon. Et il y a bien d'autres applications : extraction d'épices, de colorants ou d'arômes, raffinage d'huiles, purification de principes actifs en pharmacie, nettoyage à sec, voire pasteurisation.

Avec un fluide supercritique, enfin, l'absence d'interfaces liquide-gaz implique la quasi-absence de forces de capillarité (les forces qui font coller entre eux les cheveux lorsqu'ils sont mouillés) entre objets de très petite taille. De plus en plus d'applications concernent ainsi les nanotechnologies, notamment la lithographie ou le séchage de nanostructures, édifices qui ne sont alors pas endommagés lorsque le solvant supercritique est évacué.

Jean-Michel COURTY et Édouard KIERLIK sont professeurs de physique à l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris.

M. A. MCHUGH et V. J. KRUKONIS, *Supercritical fluid extraction : principles and practice* [2^e édition], Butterworth-Heinemann, 1994.