

THERMODYNAMIQUE DU CORPS PUR

Chapitre 3

Équilibre diphasé d'un corps pur

3.1. Les différents états de la matière

Nous ne parlerons ici que des états de la matière « ordinaire », dans des conditions de pression et de température telles que les atomes sont constitués et stables. Les différents états de la matière correspondent alors à différentes façons, pour ces atomes, d'interagir et parfois de se lier. Plusieurs classifications des états de la matière peuvent être faites, selon la densité, selon la fluidité ou selon l'ordre.

Classification selon la densité

États condensés

Ainsi nommerons-nous les états de la matière pour lesquels les atomes, les molécules ou les ions sont très proches les uns des autres. Les distances inter atomiques sont de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques : c'est le cas de tous les solides et de ce que l'on appelle usuellement les liquides. La caractéristique principale des phases condensées est la très faible compressibilité : le volume occupé par la matière dans ces phases varie très peu lorsque l'on augmente la pression, même de façon importante¹.

États expansés

Les distances entre les structures élémentaires (atomes, molécules, ions) sont grandes par rapport aux dimensions atomiques. Ces états de la matière se caractérisent par une forte compressibilité : le volume occupé est très sensible à la pression à laquelle est soumise la matière.

L'état de la matière que l'on qualifie usuellement de gazeux est un état expansé. Toutefois, cette classification est mise en défaut par le fait que l'on peut passer continûment d'un état gazeux à un état condensé que l'on qualifie usuellement de « liquide ».

Remarque : aux températures élevées, l'attachement des électrons aux atomes ne résiste pas à l'énergie du chaos. La matière est alors dans un état de « plasma » : c'est de très loin l'état le plus abondant dans l'univers visible, puisque la plupart des étoiles en sont constituées.

¹ Il existe des états de la matière hyper condensés dont la densité atteint l'ordre de grandeur de la densité nucléaire, soit l'ordre de grandeur de 10^{12} fois la densité atomique. C'est le cas dans les « étoiles à neutron », stade d'évolution d'une étoile comme le Soleil lorsque, les forces d'expansion dues aux réactions nucléaires ayant disparu faute de combustible nucléaire, l'étoile subit un effondrement gravitationnel. Et encore n'est-ce pas là le stade ultime (s'il en est un ...) des fortes densités de matière : les neutrons sont encore « pleins de vide ».

Classification selon la fluidité

État fluide

Du point de vue macroscopique, l'état fluide est caractérisé — comme son nom l'indique — par l'aptitude de la matière dans cet état à s'écouler plus ou moins facilement. Retenus par effet de gravitation ou par des limites imposées par des formes solides, les fluides prennent la forme des récipients qui les contiennent. Cela s'applique aussi bien à de l'eau dans un vase ou à l'atmosphère toute entière retenue par gravitation autour de la Terre.

Du point de vue microscopique, les molécules peuvent se déplacer librement les unes par rapport aux autres. Il en résulte un mouvement incessant que l'on appelle chaos moléculaire. Cette agitation permanente correspond à une énergie d'autant plus grande que la température est élevée.

Aux températures et pressions usuelles, il est souvent possible de distinguer nettement deux comportements fluides extrêmes, les *liquides* et les *gaz*.

- Les liquides sont des fluides denses, très peu compressibles. Ils forment en présence d'une atmosphère une phase condensée que l'on peut contenir, par effet de gravitation, dans le fond d'un récipient. Du point de vue microscopique, on dira que, dans un liquide, les molécules sont « les unes sur les autres » : chaque molécule définit autour d'elle un espace de protection impénétrable.
- Les gaz sont des fluides moins denses, facilement compressibles. Ils ont, à l'échelle des expériences de laboratoire, un caractère expansif en volume¹⁰ : une masse de gaz occupe la totalité du volume dans lequel elle est enfermée. Du point de vue microscopique, nous verrons que les distances intermoléculaires sont alors grandes par rapport aux dimensions propres des molécules (dans l'air que nous respirons, les distances intermoléculaires sont de l'ordre de grandeur de dix fois les dimensions des molécules).

Pour tout corps pur, il est possible de passer continûment d'un état que l'on qualifie usuellement de liquide à un état que l'on qualifie usuellement de gazeux : nous dirons qu'il y a continuité de l'état fluide.

État solide

L'état solide est un état condensé de la matière tel que, dans un déplacement d'ensemble, les positions relatives des différents points sont invariantes. La forme des solides, par opposition aux fluides, est constante.

Du point de vue microscopique, les positions relatives des atomes sont fixes. L'agitation thermique se traduit par des vibrations des atomes autour de leur position moyenne, sans qu'il y ait de déplacement moyen associé.

Remarque : certains solides peuvent être considérés comme des fluides extrêmement visqueux — la viscosité caractérise la résistance du fluide à l'écoulement. On observe par exemple la variation continue de la viscosité du verre liquide lorsque baisse la température : initialement très liquide, le verre devient plus « épais », pour devenir pâteux avant d'être finalement franchement solide. Dans ce cas, nous observons une évolution continue entre l'état fluide et l'état solide.

Classification selon l'ordre

État amorphe

L'état amorphe est caractérisé par l'inexistence d'ordre à grande distance. Cela signifie qu'il n'y a aucune corrélation entre les caractéristiques — position ou orientation — des molécules, des atomes ou des ions, si l'on considère des distances relatives très grandes par rapport à leurs dimensions propres.

Dans tous les gaz, et dans la plupart des liquides, il n'existe pas d'ordre à grande distance. L'état fluide est le plus souvent un état amorphe. Il existe cependant des liquides pour lesquels il apparaît un « ordre à

grande distance » de position ou d'orientation mutuelle des molécules : on parle alors de cristaux liquides ou d'états mésomorphes.

Dans un fluide, chaque molécule définissant autour d'elle-même un espace de protection, il existe un ordre partiel à courte distance. Ce sera particulièrement le cas pour les phases condensées. Dans un liquide, il existe systématiquement une distance minimale d'approche intermoléculaire définissant des positions relatives privilégiées de « premiers voisins ». Une couche de premiers voisins définit à son tour un espace de protection partielle auquel correspondent, moins précisément définies, des positions privilégiées de seconds voisins. Ainsi de suite, au fur et à mesure que l'on s'éloigne, l'ordre s'estompe, les positions relatives deviennent totalement aléatoires.

Pour certains solides, tels que le verre, la description précédente est parfaitement adaptée : il existe un ordre à courte distance, conséquence des liaisons rigides inter atomiques, mais à grande distance, toute notion d'ordre disparaît, aussi bien en position qu'en orientation. Nous dirons que le verre est un solide amorphe.

État cristallin

Une phase cristalline est caractérisée par l'existence d'un agencement ordonné des atomes, y compris à grande distance. Bien que la notion de cristal soit plus générale, l'ordre à grande distance se traduit le plus souvent par une triple périodicité des positions spatiales.

Cette classification selon l'ordre ne concerne pas que les phases solides. Citons le cas du paraméthoxybenzylidène-p butyl-aniline, liquide dont les molécules, en forme de bâtonnets, tendent à s'orienter préférentiellement dans une même direction, si du moins la température est suffisamment basse : il s'agit alors d'un *cristal liquide* de type *nématique*.

La classification selon l'ordre ne concerne pas uniquement l'agencement géométrique des motifs d'atomes : dans le cas d'une substance ferromagnétique, par exemple, ce sont les moments magnétiques élémentaires des atomes qui sont ordonnés.

3.2. Transitions de phase

Nous dirons qu'un corps pur subit une transition de phase lorsque l'on observe une discontinuité de certaines de ses propriétés physiques. Selon l'*ordre* de la transition de phase, cette discontinuité est plus ou moins immédiatement visible.

Transitions de phase du premier ordre

La transition de phase est dite du *premier ordre* si elle s'accompagne d'une chaleur latente de changement d'état. CP_α et CP_β étant deux phases d'un même corps pur CP. La chaleur latente molaire de changement d'état physique est définie comme la différence d'enthalpie molaire entre ses deux états physiques, pris dans les mêmes conditions de température et de pression correspondant aux conditions physiques du changement d'état. Elle est notée $L_{\alpha\beta}$ ou $\Delta_{\alpha\beta}H$:

$$L_{\alpha\beta} = \Delta_{\alpha\beta}H = H_{m\beta}^* - H_{m\alpha}^*$$

Nous définissons également l'entropie molaire de changement d'état comme la différence entre les entropies molaires des deux phases. La transition de phase étant une transformation isotherme, l'entropie molaire de changement d'état est égale au rapport de l'enthalpie molaire de changement d'état par la température thermodynamique $T_{\alpha\beta}$ du changement d'état :

$$\Delta_{\alpha\beta}S = S_{m\beta}^* - S_{m\alpha}^* = \frac{\Delta_{\alpha\beta}H}{T_{\alpha\beta}}$$

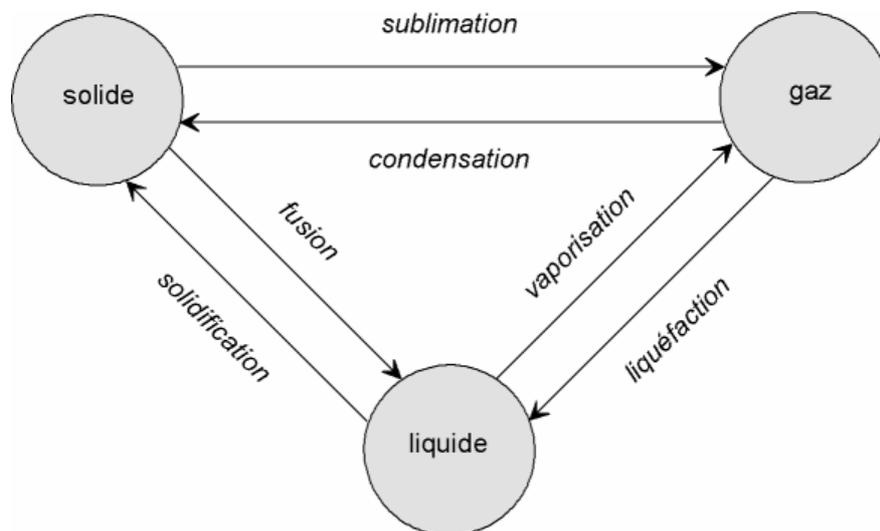
En conséquence, dans une transition de phase, l'enthalpie libre molaire de réaction à la température $T_{\alpha\beta}$ du changement d'état est nulle :

$$\Delta_{\alpha\beta}G(T_{\alpha\beta}) = G_{m\beta}^* - G_{m\alpha}^* = \Delta_{\alpha\beta}H - T_{\alpha\beta}\Delta_{\alpha\beta}S = 0$$

Remarque : les tables de valeurs des enthalpies et entropies de changement d'état donnent souvent des grandeurs massiques, en principe notées par les mêmes symboles en lettres minuscules $\ell_{\alpha\beta} = \Delta_{\alpha\beta}h$, $\Delta_{\alpha\beta}s$, etc. M_m étant la masse molaire du corps pur, nous avons la correspondance suivante :

$$\ell_{\alpha\beta} = \Delta_{\alpha\beta}h = \frac{\Delta_{\alpha\beta}H}{M_m}$$

Un corps pur peut généralement exister soit dans un état de phase gazeuse, soit dans un état de phase liquide, soit dans un — ou plusieurs — états de phase solide. Chaque transition de phase est désignée par un terme de nomenclature particulier. Le schéma ci-dessous représente ces différents changements d'état.



Ces changements d'état correspondent à des réagencements des interactions entre atomes et, par conséquent, à une modification de l'ordre dans la matière. Il s'agit de transitions de phase de première espèce : les enthalpies et entropies molaires de changement d'état ne sont pas nulles.

Remarque : de façon générale, les chaleurs latentes molaires de fusion (*solide* → *liquide*), de vaporisation (*liquide* → *vapeur*) et de sublimation (*solide* → *vapeur*) sont positives. L'entropie de changement d'état est donc aussi positive. Nous constatons que cet accroissement de l'entropie du corps pur correspond à la transformation d'une phase plus ordonnée vers une phase moins ordonnée. Cette constatation est très générale, elle dépasse même la simple considération des changements d'état d'un corps pur. Toute évolution réversible génératrice d'entropie s'accompagne de la création d'un plus grand désordre.

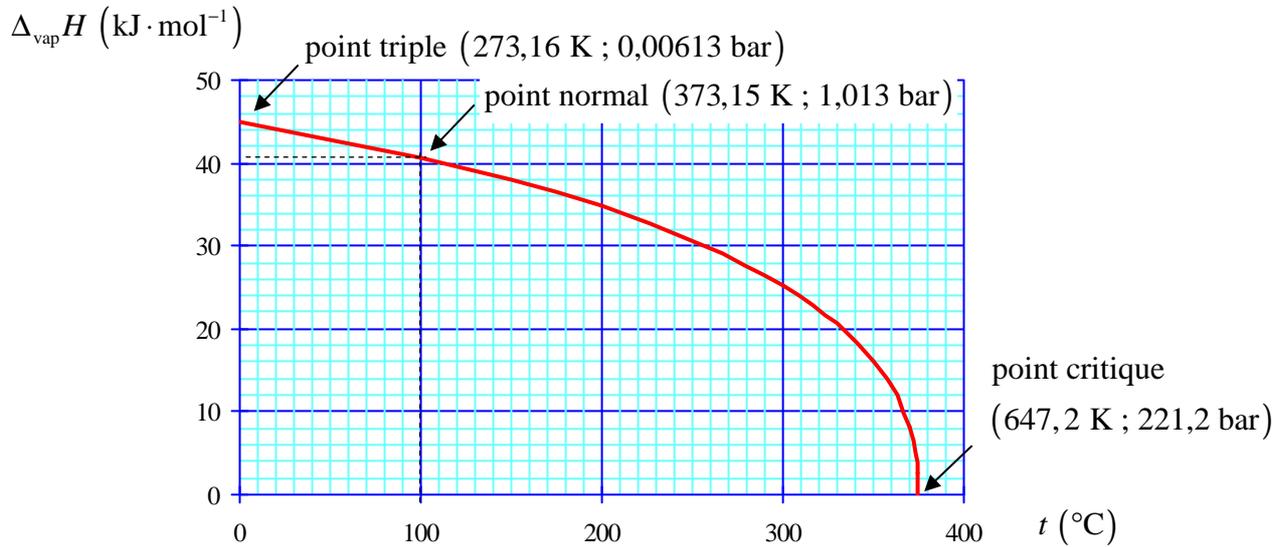
Variation des chaleurs latentes avec la température

Les chaleurs latentes dépendent des conditions physiques du changement d'état. Par exemple, les chaleurs latentes de vaporisation des fluides sont d'autant moins importantes que l'on se rapproche de la température critique. Ce comportement traduit le fait qu'au voisinage de l'état critique, il y a peu de différence entre les deux phases. Dans tous les cas, cette grandeur $L_{\alpha\beta}$ ne dépend que d'un seul paramètre intensif : en effet, si la température est fixée, la pression est fixée en conséquence.

Exemple : pour la vaporisation de l'eau, d'équation bilan $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{gaz})}$, l'enthalpie molaire de changement d'état a pour expression :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}}(T) &= H_{\text{m H}_2\text{O}_{(\text{gaz})}}^*(p_{\text{vap}}(T), T) - H_{\text{m H}_2\text{O}_{(\text{liq})}}^*(p_{\text{vap}}(T), T) \\ &= \Delta_{\text{f}} H_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{gaz})}}(p_{\text{vap}}(T), T) - \Delta_{\text{f}} H_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}}(p_{\text{vap}}(T), T) \end{aligned}$$

La figure suivante représente les variations avec la température de la chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau entre le point triple (273,16 K ; 613 Pa) et le point critique (647,2 K ; 221,2 bar). Cette courbe doit être vue en complément du diagramme des phases de l'eau qui est présenté plus loin.



Transitions de phase du second ordre

On appelle transitions de phase du second ordre, ou d'ordre supérieur, les transitions de phase pour lesquelles les chaleurs latentes sont nulles :

$$\Delta_{\alpha\beta} H = T_{\alpha\beta} \Delta_{\alpha\beta} S = 0$$

Les transitions de phase *liquide = gaz* au point critique sont de cette nature.

Sont également de cette nature les transitions *métal normal = métal supraconducteur* ainsi que les transitions *liquide visqueux = liquide superfluide*. La transition *fer ferromagnétique = fer paramagnétique* est également une transition de phase du second ordre.

3.3. Évolution d'un système diphasé

Considérons un système constitué de deux phases CP_{α} et CP_{β} d'un même corps pur CP, en quantités n_{α} et n_{β} . Le système est en équilibre mécanique au contact d'un pressostat de pression p_0 et en équilibre thermique au contact d'un thermostat de température T_0 . La fonction de Gibbs molaire G_{m}^* d'un corps pur s'identifie à son potentiel chimique μ^* dans les mêmes conditions de température et de pression. La fonction de Gibbs de ce système a donc pour expression :

$$G = n_{\alpha} \mu_{\alpha}^* + n_{\beta} \mu_{\beta}^*$$

Toute évolution du système du fait de la transition de phase d'équation bilan $\text{CP}_{\alpha} = \text{CP}_{\beta}$ peut être caractérisée par un avancement ξ , de la même façon que pour une réaction chimique. Rappelons que l'avancement est un paramètre algébrique homogène à une quantité de matière.

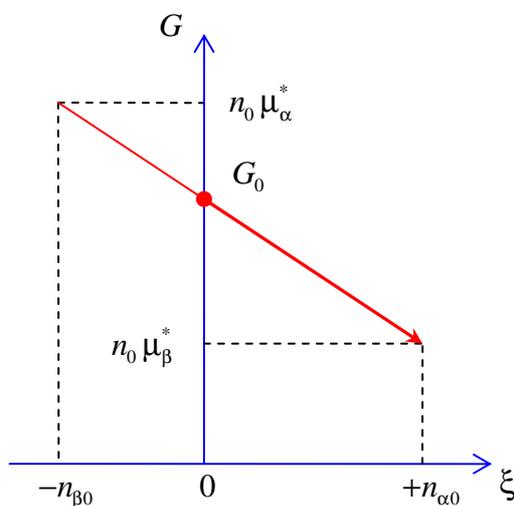
| | | | |
|---|---------------------------------|---|-------------------------------|
| | CP_α | = | CP_β |
| quantités de matière initiale | $n_{\alpha 0}$ | | $n_{\beta 0}$ |
| quantités de matière après avancement ξ | $n_\alpha = n_{\alpha 0} - \xi$ | | $n_\beta = n_{\beta 0} + \xi$ |

La fonction de Gibbs G est donc une fonction affine de l'avancement de la transition de phase dont le sens de variation dépend du signe de l'enthalpie libre molaire de changement d'état $\Delta_{\alpha\beta}G = \mu_\beta^* - \mu_\alpha^*$. En effet, nous pouvons écrire :

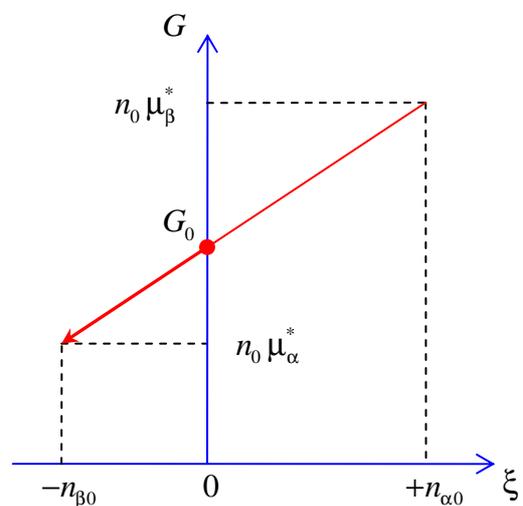
$$G = (n_{\alpha 0} - \xi)\mu_\alpha^* + (n_{\beta 0} + \xi)\mu_\beta^* = n_{\alpha 0}\mu_\alpha^* + n_{\beta 0}\mu_\beta^* + \xi(\mu_\beta^* - \mu_\alpha^*)$$

soit
$$G = G_0 + \xi(\mu_\beta^* - \mu_\alpha^*)$$

Comme le montre la figure suivante, l'avancement peut prendre les valeurs extrêmes $+n_{\alpha 0}$ (disparition totale de la phase CP_α) et $-n_{\beta 0}$ (disparition totale de la phase CP_β). En notant $n_{\alpha 0} + n_{\beta 0} = n_0$ la quantité totale de matière, les valeurs extrêmes de la fonction de Gibbs sont alors $n_0\mu_\alpha^*$ et $n_0\mu_\beta^*$.



$\Delta_{\alpha\beta}G < 0$, soit $\mu_\beta^* < \mu_\alpha^*$
 évolution jusqu'à disparition
 totale de la phase CP_α



$\Delta_{\alpha\beta}G > 0$, soit $\mu_\beta^* > \mu_\alpha^*$
 évolution jusqu'à disparition
 totale de la phase CP_β

Nous avons déjà montré que toute évolution réelle d'un système thermodynamique isobare et isotherme doit s'accompagner d'une diminution de sa fonction de Gibbs, second principe oblige. Il s'ensuit que l'évolution ne peut se faire que dans le sens impliquant l'apparition de la phase dont le potentiel chimique est le plus bas.



Attention ! Le second principe de la thermodynamique nous a permis de démontrer le sens d'évolution possible du système diphasé. Cela ne veut pas dire que cette évolution se fera systématiquement de façon spontanée. Le carbone diamant a, dans les conditions usuelles de température et de pression, un potentiel chimique supérieur au carbone graphite :

$$C_{\text{diamant}} = C_{\text{graphite}} \quad \Delta_r G = \mu_{\text{graphite}}^* - \mu_{\text{diamant}}^* < 0$$

Nous constatons bien cependant que le diamant ne se transforme pas spontanément en graphite (ce serait là une nouvelle version du conte de Cendrillon). Des considérations cinétiques interviennent qui interdisent la transition dont l'énergie d'activation est trop élevée.

3.4. Condition d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

Variance d'un corps pur

La variance ν d'un système thermodynamique à l'équilibre est le nombre de paramètres intensifs qu'il est possible de modifier indépendamment, sans changer le nombre ϕ ni la nature des phases en équilibre.

Le corps pur sous une seule phase ($\phi=1$), quelle que soit la nature de celle-ci, est généralement un système divariant ($\nu=2$) : les deux paramètres intensifs définissant la variance sont la température T et la pression p .

Lorsque deux phases d'un même corps pur coexistent à l'équilibre ($\phi=2$), la température et la pression ne peuvent varier indépendamment sans changer le nombre de phases. Le système est alors monovariant ($\nu=1$) La pression d'équilibre du système diphasé est fonction de la température : $p_{\alpha\beta} = f(T_{\alpha\beta})$.

Dans le cas d'un point triple, trois phases d'un même corps pur coexistent à l'équilibre ($\phi=3$), la température et la pression sont alors parfaitement définies et le système est invariant ($\nu=0$).

De façon générale, la variance du corps pur a pour expression : $\nu = 3 - \phi$

Corps pur sous deux phases

L'étude précédente nous a démontré que deux phases CP_α et CP_β d'un même corps pur ne peuvent coexister que si les fonctions de Gibbs molaires des deux phases sont identiques. Ces fonctions d'état sont *a priori* fonction de la température et de la pression. Nous comprenons ainsi pourquoi un corps pur en équilibre thermodynamique sous deux phases est un système monovariant. Il existe alors nécessairement une relation entre la pression et la température qui s'écrit :

$$\mu_\alpha^*(p, T) = \mu_\beta^*(p, T) \quad \Rightarrow \quad p = p_{\alpha\beta}(T)$$

Un corps pur sous deux phases est en équilibre thermodynamique à la seule condition que la pression et la température aient des valeurs telles que les potentiels chimiques des deux phases soient identiques. La pression est alors fonction de la température.

Corps pur sous trois phases

Un corps pur sous trois phases CP_α , CP_β et CP_γ est en équilibre thermodynamique à la seule condition que la pression et la température aient des valeurs telles que les potentiels chimiques des trois phases soient identiques. Cela correspond à la double condition :

$$\mu_\alpha^*(p, T) = \mu_\beta^*(p, T) = \mu_\gamma^*(p, T) \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} p = p_t \\ T = T_t \end{cases}$$

Cette double condition ne peut être satisfaite que pour une valeur précise p_t de la pression et une valeur précise T_t de la température définissant le point triple associé aux trois phases CP_α , CP_β et CP_γ .

Remarque : rappelons que, par définition de l'échelle Kelvin, le point triple de l'eau correspond exactement à une température $T_{t,H_2O} = 273,16$ K. La pression triple de l'eau a pour valeur $p_{t,H_2O} \approx 613$ Pa.

Formule de Clapeyron

Émile Clapeyron, ingénieur et physicien français, fait assurément partie des fondateurs de la thermodynamique. Nous lui devons en particulier d'avoir sauvé de l'oubli, en 1864, le texte de Sadi Carnot dans lequel ce dernier exposait dès 1824 la nécessité de disposer de deux sources de chaleur de températures différentes pour transformer de la chaleur en travail mécanique — cette affirmation est équivalente au second principe de la thermodynamique.

Il introduisit l'usage de représentations graphiques des transformations thermodynamiques en diagramme (V, p) que nous appelons aujourd'hui diagrammes de Clapeyron.

Nous lui devons également d'avoir établi un certain nombre de relations entre les coefficients thermo élastiques et calorimétriques d'un fluide homogène. Nous avons démontré ces relations de Clapeyron au chapitre précédent.

Enfin, Clapeyron démontre que dans une transition de phase du premier ordre $CP_\alpha \rightarrow CP_\beta$, la chaleur latente molaire de changement d'état $\Delta_{\alpha\beta}H = H_{m\beta}^* - H_{m\alpha}^*$ est égale au produit de la température $T_{\alpha\beta}$ par la différence de volume molaire des deux phases $\Delta_{\alpha\beta}V = V_{m\beta}^* - V_{m\alpha}^*$ et par la dérivée $\frac{dp_{\alpha\beta}}{dT}$ de la pression de changement d'état par rapport à la température :

$$\Delta_{\alpha\beta}H = T_{\alpha\beta} \Delta_{\alpha\beta}V \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT}$$

Pour démontrer cette formule de Clapeyron, rappelons-nous tout d'abord l'expression de la différentielle du potentiel chimique d'un système homogène :

$$d\mu^* = -S_m^* dT + V_m^* dp$$

Cette relation est vraie pour chaque phase CP_α et CP_β . Si deux phases sont en équilibre thermodynamique à la température T et à la pression p , nous avons :

$$\mu_\alpha^*(p, T) = \mu_\beta^*(p, T)$$

La fonction $p_{\alpha\beta}(T)$ exprimant les variations avec la température de la pression de changement d'état, les deux phases sont encore en équilibre thermodynamique à la température $T + dT$ et à la pression $p + \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT} dT$. Pour une variation de la pression égale à $dp = \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT} dT$, les variations des potentiels chimiques doivent être identiques pour les deux phases : $d\mu_\alpha^* = d\mu_\beta^*$

soit

$$-S_{m\alpha}^* dT + V_{m\alpha}^* \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT} dT = -S_{m\beta}^* dT + V_{m\beta}^* \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT} dT$$

Compte tenu de la relation $\Delta_{\alpha\beta}H = T_{\alpha\beta} \Delta_{\alpha\beta}S = T_{\alpha\beta} (S_{m\beta}^* - S_{m\alpha}^*)$, nous aboutissons à la formule de Clapeyron.

3.5. Surface d'état d'un corps pur

Représentation « 3D »

Un corps pur sous une seule phase homogène est un système divariant dont l'état est parfaitement défini par la connaissance de sa température et de sa pression. Nous pouvons représenter l'équation d'état de chaque phase par une surface dans un diagramme tridimensionnel.

Lorsqu'il y a coexistence de deux phases à l'équilibre, le système devient monovariant et les surfaces représentant l'état sont des nappes cylindriques engendrées par des droites parallèles à l'axe.

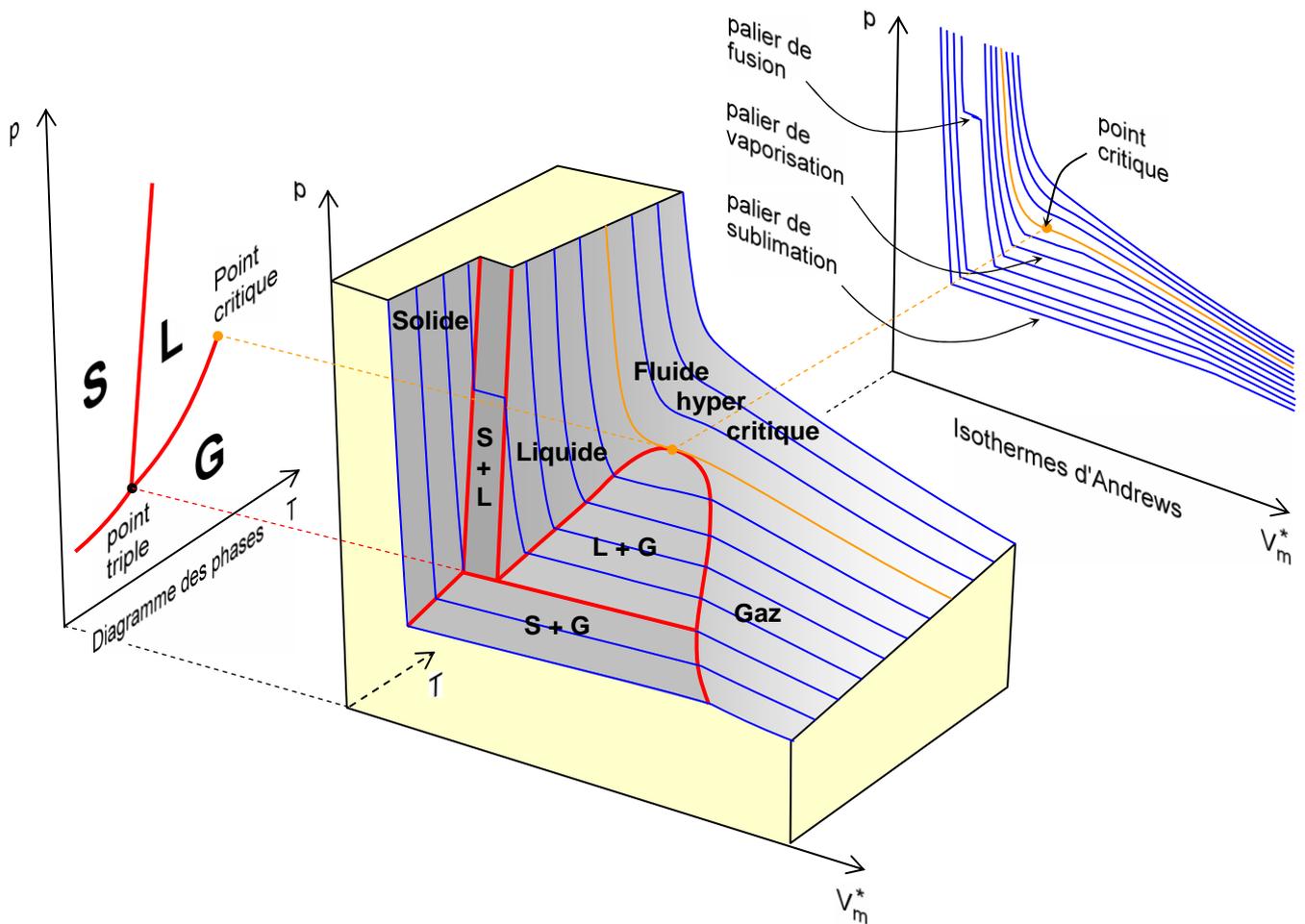


Diagramme des phases

Le diagramme des phases d'un corps pur représente dans le plan (T, p) les domaines de stabilité des différentes phases, solide (S), liquide (L) et gazeuse (G). Nous reconnaissons sur un tel diagramme les lignes de coexistence de deux phases.

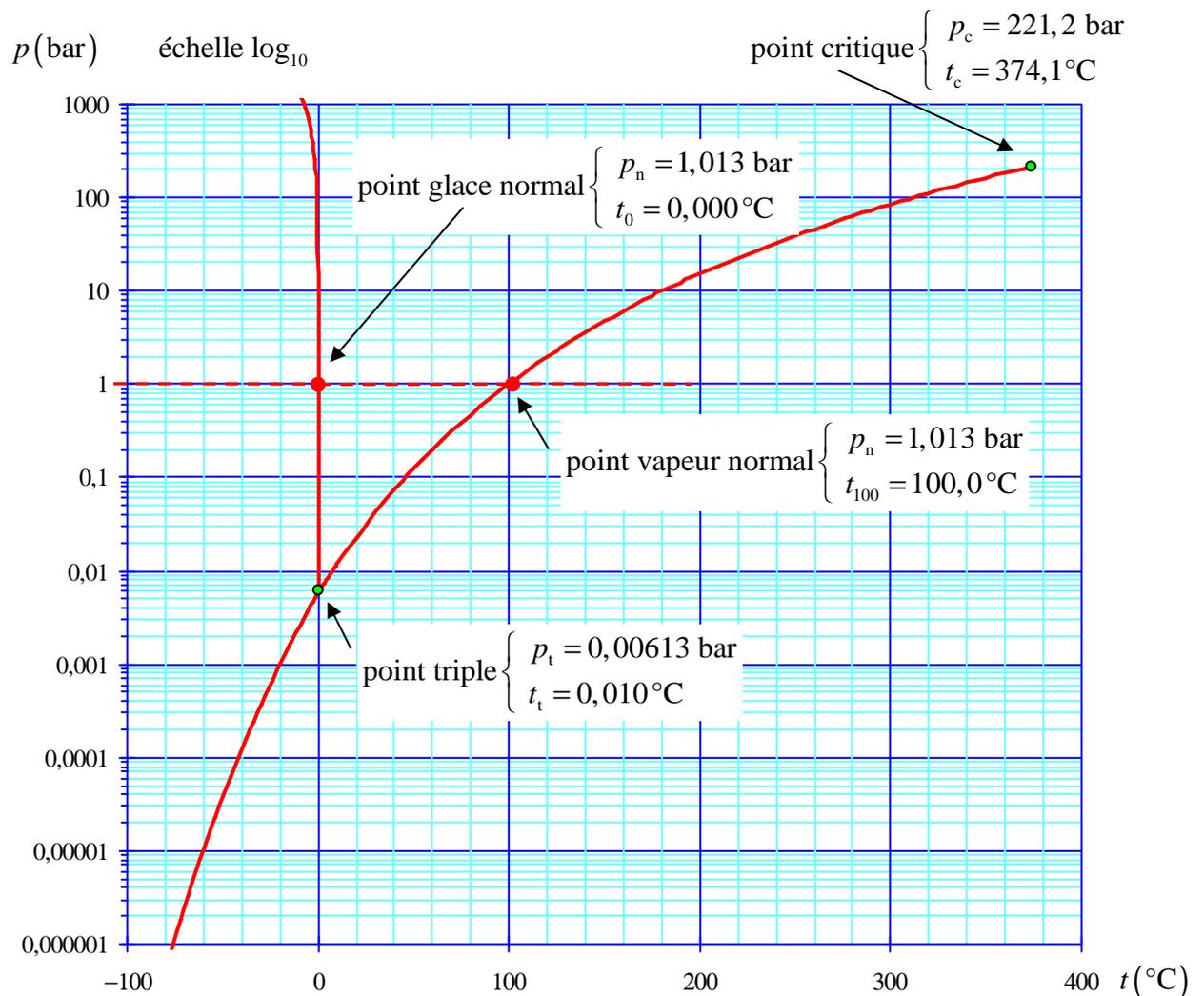
Remarquons en particulier que les états liquide et gaz ne constituent qu'un seul et même état fluide : la courbe de coexistence des états liquides et gazeux s'arrête au point critique dont les paramètres d'état (p_c, T_c, V_{mc}^*) sont caractéristiques du corps pur.

A l'intersection des surfaces de stabilité des systèmes diphasés, un système triphasé en équilibre thermodynamique peut être observé : c'est le point triple de la substance pure, correspondant à une pression et une température parfaitement définies (p_t, T_t) .

Pour un même corps pur, il existe souvent plusieurs phases solides distinctes correspondant à des modes de cristallisation différents. On parle alors de polymorphisme et il existe en conséquence autant de points triples différents. La figure ci-dessus représente la surface de phase d'un corps pur dans le cas d'une seule phase solide dont la densité est supérieure à celle de la phase liquide (c'est le cas le plus fréquent, mais remarquons que de ce point de vue, l'eau est une exception : la glace flotte sur l'eau liquide).

Les différences d'ordre de grandeur des densités entre les phases condensées et la phase gazeuse sont telles qu'il est généralement impossible de lire sur un même diagramme linéaire l'ensemble des lignes de changement d'état.

Exemple : le diagramme suivant représente le diagramme d'état du corps pur H_2O en coordonnées semi-logarithmiques : cela permet de faire apparaître sur un même diagramme le point triple, le point glace normal, le point vapeur normal et le point critique.

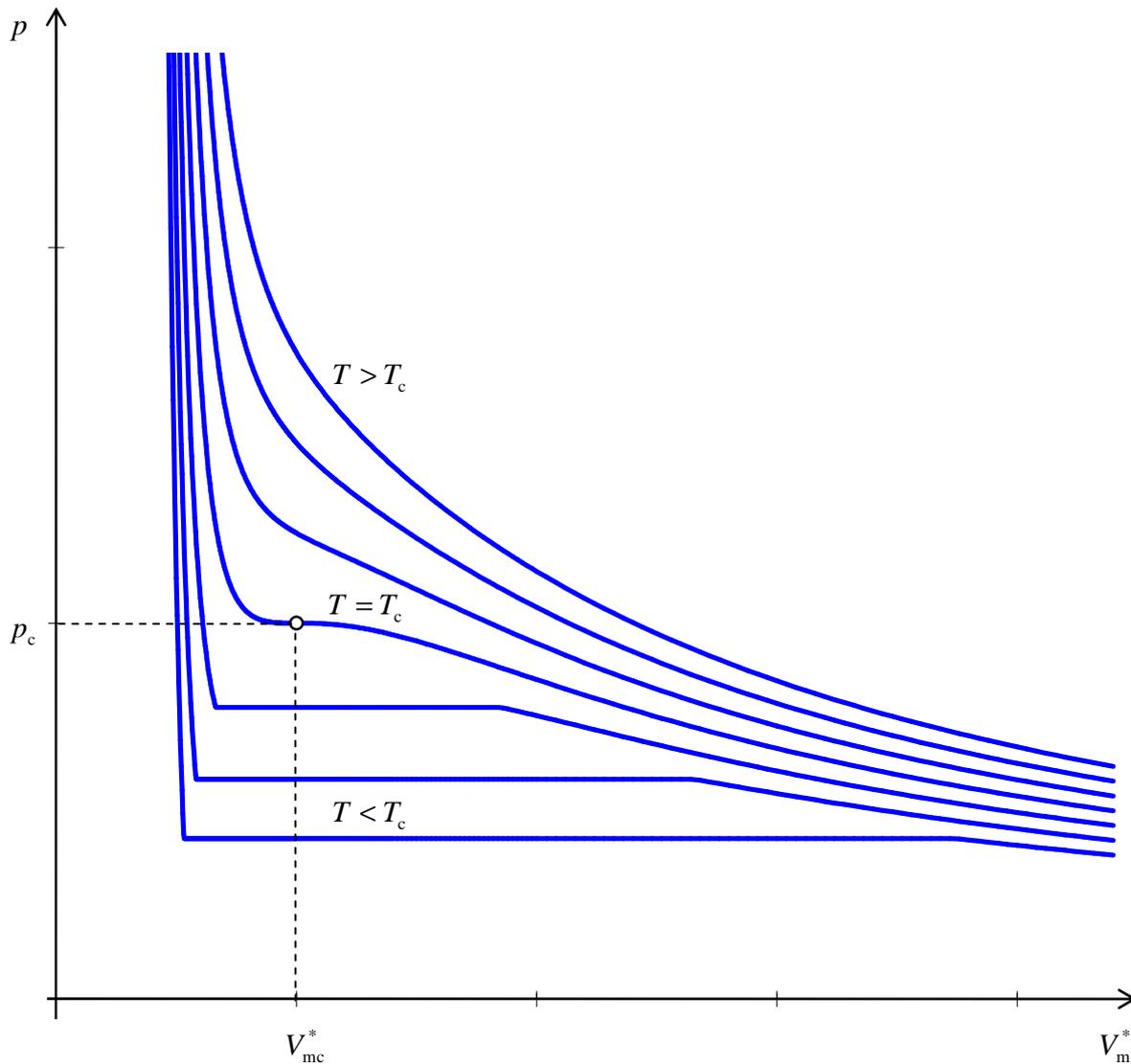


Réseau d'isothermes d'Andrews

La représentation paramétrique de la fonction d'état dans le plan (V, p) porte le nom de réseau d'isothermes d'Andrews, en hommage au physicien irlandais Thomas Andrews qui publia en 1869 la découverte de la température critique et de la continuité des états liquide et gazeux.

Réseau d'isotherme d'un fluide réel

Nous allons étudier plus particulièrement les réseaux d'isothermes d'Andrews représentant l'état fluide en diagramme de Clapeyron (V, p).



Ces isothermes font apparaître les phénomènes de changement d'état pour les températures inférieures à la température critique T_c caractéristique de chaque corps pur. Pour chaque température T inférieure à T_c , il existe une pression $p_{\text{vap}}(T)$ à laquelle peuvent coexister deux phases distinctes du même corps pur : le liquide de saturation et la vapeur saturante.

Par contournement de l'état critique, il est toujours possible de passer continûment, c'est-à-dire sans phénomène de vaporisation, d'un état de liquide de saturation à un état de vapeur saturante : nous dirons qu'il y a continuité de l'état fluide.

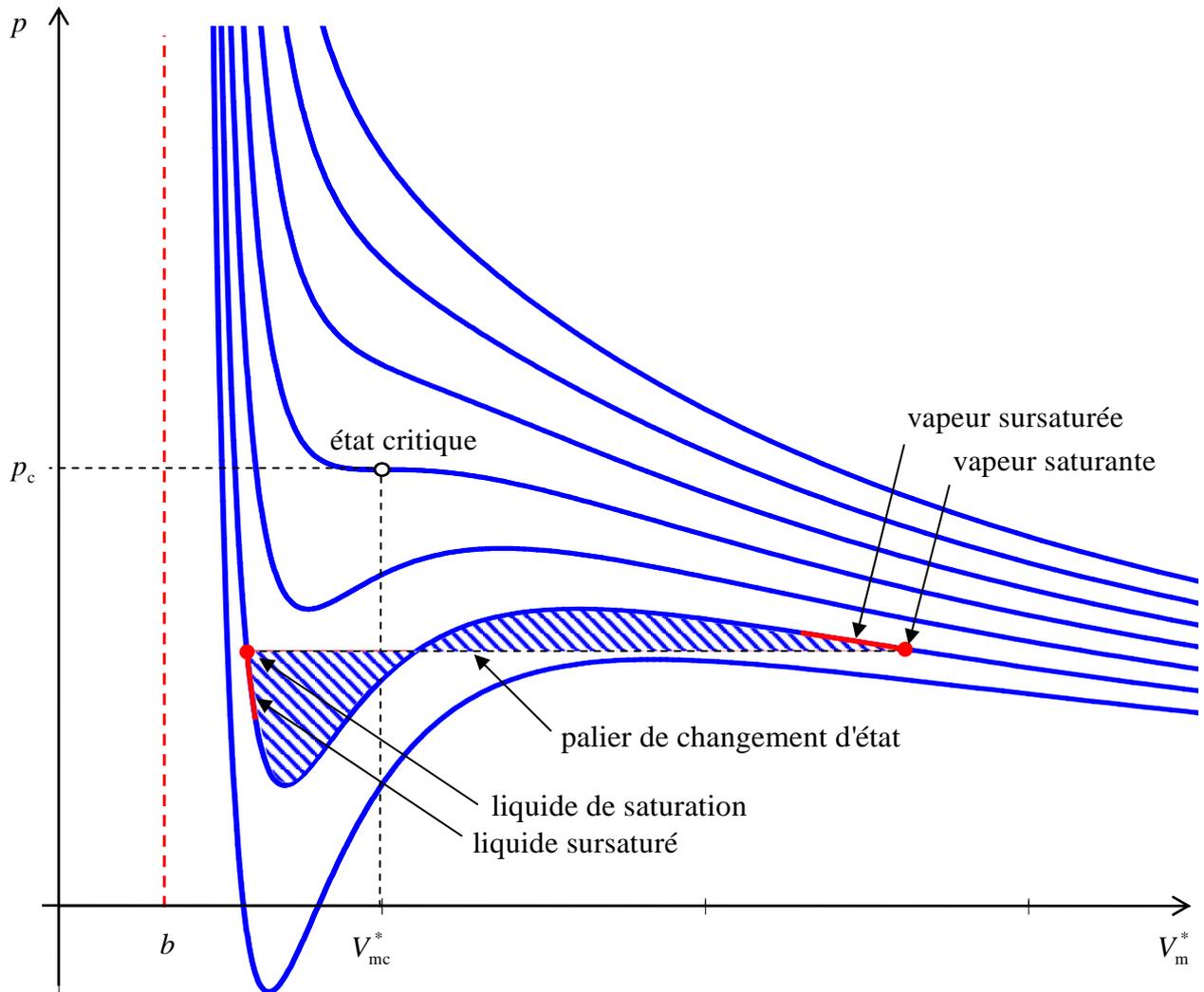
Modèle de Van der Waals

Plusieurs études expérimentales des équations d'état des fluides réels ont été réalisées au XIX^e siècle et plusieurs modèles théoriques furent proposés. Parmi tous, le modèle proposé par le physicien néerlandais *Johannes Van der Waals* est sans doute le plus connu.

Pour rendre compte des écarts de comportement entre les gaz réels et le gaz parfait, Van der Waals proposa une équation d'état dans laquelle le covolume molaire est constant et la pression interne inversement proportionnelle au carré de la concentration molaire, soit :

$$\left(p + \frac{a}{V_m^{*2}} \right) (V_m^* - b) = RT$$

Le réseau de courbes suivant représente les isothermes décrites par l'équation d'état de Van der Waals. On y reconnaît le covolume molaire b , volume molaire limite du fluide sous très forte pression. Pour les températures supérieures à la température critique, la pression est fonction monotone décroissante du volume molaire.



Van der Waals démontra que cette équation d'état implique l'existence d'un terme de dépendance de l'énergie interne molaire avec le volume molaire, de la forme :

$$U_m^*(T, V_m^*) = f(T) - \frac{a}{V_m^*}$$

Les forces attractives intermoléculaires ont pour conséquence l'existence d'une énergie potentielle interne microscopique, fonction croissante de la distance intermoléculaire moyenne, c'est-à-dire fonction croissante du volume molaire.

Les gaz réels n'obéissent pas aux lois de Joule : l'énergie potentielle microscopique interne, partie intégrante de l'énergie interne des gaz, est fonction de la concentration moléculaire, donc du volume occupé par le gaz. Van der Waals a compris que ces forces intermoléculaires sont de même nature que les forces qui assurent la cohésion des phases condensées.

Pour les températures inférieures à la température critique, l'équation d'état de Van der Waals fait apparaître des états du fluide de compressibilité isotherme négative. Ces états n'ont jamais été observés : jamais on n'a vu un fluide augmenter de volume lorsque la pression qui lui est appliquée augmente. Maxwell a démontré qu'un fluide qui aurait cette propriété se séparerait nécessairement en deux phases, la pression du système diphasé obéissant à la règle suivante : les aires délimitées entre le palier de changement d'état et l'isotherme doivent être égales — sur la figure précédente, ces aires sont hachurées.

Remarque : on observe cependant des états que l'on qualifie d'états sursaturés. D'une part, les liquides sursaturés, observés à des pressions inférieures à la pression de vaporisation. D'autre part, les vapeurs sursaturées, observées à des pressions supérieures à la pression de liquéfaction. Ces états sursaturés ne sont pas stables : la moindre perturbation provoque la séparation du fluide en deux phases. Le phénomène est utilisé dans les *chambres à bulles* et dans les *chambres de Wilson* pour observer les trajectoires de particules ionisantes.

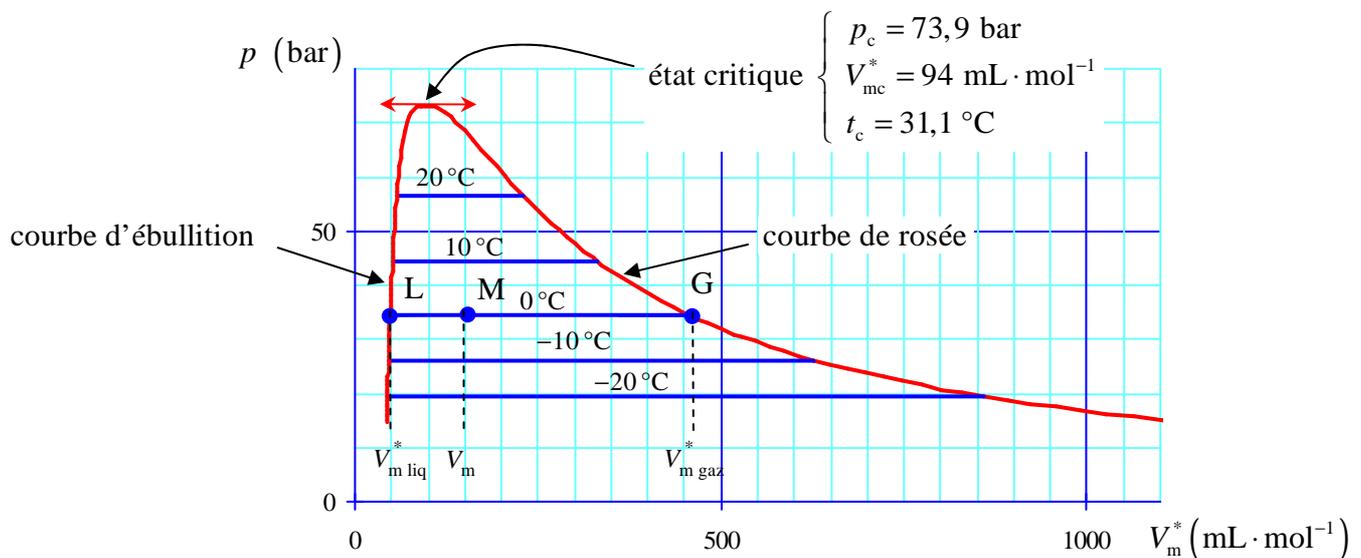
L'équation de Van der Waals prévoit même l'existence d'états fluides de pression négative, c'est-à-dire d'états hypothétiques dans lesquels les forces attractives intermoléculaires donnent une cohésion propre au fluide comme c'est le cas pour les états solides.

3.6. Système diphasé liquide - gaz

Titres d'un système diphasé

L'observation simultanée de deux phases fluides, à une température donnée, implique que la pression soit égale à la pression de vapeur saturante correspondant à cette température. Le volume molaire moyen V_m du système diphasé est alors nécessairement compris entre le volume molaire $V_{m\text{ liq}}^*$ de la phase liquide et le volume molaire $V_{m\text{ gaz}}^*$ de la phase gazeuse.

Exemple : la figure suivante représente les paliers de liquéfaction du dioxyde de carbone CO_2 , en diagramme de Clapeyron :



Dans un diagramme en coordonnées de Clapeyron, les extrémités du palier de liquéfaction correspondent aux états de liquide de saturation pur (point L) et de vapeur saturante pure (point G). Un état diphasé quelconque sera représenté par un point M sur le palier de liquéfaction, caractérisé par le volume molaire moyen du système. Ce volume molaire est égal à la somme des volumes occupés par la vapeur saturante et par le liquide de saturation pour une quantité de matière totale unité. L'état diphasé peut être caractérisé par le titre de la phase gazeuse :

$$x_{\text{gaz}} = \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{gaz}} + m_{\text{liq}}} = \frac{n_{\text{gaz}}}{n_{\text{gaz}} + n_{\text{liq}}} = 1 - x_{\text{liq}}$$

La masse molaire du corps pur étant la même dans l'état liquide et dans l'état gazeux, il y a coïncidence entre le titre molaire et le titre massique, aussi n'est-il pas nécessaire de préciser de qualificatif.

Le volume molaire a pour expression $V_m = x_{\text{liq}} V_{m \text{ liq}}^* + x_{\text{gaz}} V_{m \text{ gaz}}^*$. Le palier de changement d'état est ainsi séparé en deux segments LM et MG, respectivement proportionnels aux titres en gaz et en liquide :

$$\frac{LM}{x_{\text{gaz}}} = \frac{MV}{x_{\text{liq}}}$$

Fonctions d'état d'un système diphasé

Enthalpie, énergie interne et entropie d'un système diphasé

La différence d'enthalpie molaire entre la phase vapeur et la phase liquide correspond à la chaleur latente molaire de vaporisation :

$$\Delta_{\text{vap}} H = H_{m \text{ gaz}}^* - H_{m \text{ liq}}^*$$

L'enthalpie du système diphasé est égale à la somme des enthalpies des deux phases. Nous pouvons donc écrire, pour une quantité de matière totale n_0 :

$$H = n_0 (1 - x_{\text{gaz}}) H_{m \text{ liq}}^* + n_0 x_{\text{gaz}} H_{m \text{ gaz}}^* = n_0 (H_{m \text{ liq}}^* + x_{\text{gaz}} \Delta_{\text{vap}} H)$$

Connaissant l'enthalpie du système diphasé, on en déduit immédiatement l'énergie interne :

$$U = H - pV = n_0 (U_{m \text{ liq}}^* + x_{\text{gaz}} \Delta_{\text{vap}} U)$$

avec

$$\Delta_{\text{vap}} U = \Delta_{\text{vap}} H - p_{\text{vap}}(T) (V_{m \text{ gaz}}^* - V_{m \text{ liq}}^*)$$

Nous voyons qu'il s'agit simplement de tenir compte du travail de refoulement isobare à la pression extérieure $p_{\text{vap}}(T)$. La variation d'énergie interne accompagnant une vaporisation est, de ce fait, toujours inférieure à la variation d'enthalpie.

La même relation s'applique à l'entropie molaire du système diphasé : $S = n_0 (S_{m \text{ liq}}^* + x_{\text{gaz}} \Delta_{\text{vap}} S)$

Ces fonctions d'état H , U et S d'un système diphasé ne dépendent que du titre en vapeur x_{gaz} et de la température T .

Fonction de Gibbs d'un système diphasé

À l'équilibre thermodynamique, les deux phases ont même fonction de Gibbs molaire, nous en déduisons :

$$G_m = \mu_{\text{liq}}^* = \mu_{\text{gaz}}^* \quad \text{et} \quad G = n_0 G_m$$