Chapitre VII :
Changement d'état du corps pur

Plan :

****

I- DESCRIPTION DES SYSTEMES CHIMIQUES : *DEFINITIONS* 2

1- Système : *définition* 2

2- Variables d'état : *définition* 2

3- Grandeur extensive et intensive 2

4- Phase ou état physique 3

5- Grandeur de composition chimique 3

II- DIAGRAMME DE PHASE DU CORPS PUR 4

1- Diagramme de phases en coordonnées (P, T) 4

2- Courbe de changement d'état 5

3- Variétés allotropiques 8

4- Courbe d'analyse thermique 9

5- Variance 11

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

Chapitre VII :
Changement d'état du corps pur

Ce chapitre est consacré au ***corps pur*** sous ses différents ***états physiques*** et aux ***transformations physiques*** d'un état à un autre.
On présente les conditions de température et de pression sous lesquelles un corps pur est stable dans un de ses états physiques, ainsi que les conditions pour réaliser l'équilibre entre deux états physiques.
En première année, on se contente de considérations qualitatives en se limitant exclusivement aux changements d'état du corps pur.
En seconde année, on disposera des outils thermodynamiques (potentiel chimique) permettant une analyse plus détaillée.
Le cas des mélanges binaires, beaucoup plus complexe, sera étudié en seconde année et utilisé pour la compréhension des processus physiques mis en jeu au cours d'une distillation fractionnée ou d'une re-cristallisation.

I- Description des systèmes chimiques : *Définitions*

1- Système : *définition*

Un système est une partie de l'univers à laquelle on s'intéresse, séparée de l'extérieur par une ***frontière*** ou ***enveloppe*** ; l'extérieur étant alors le lieu d'observation.
Cette ***enveloppe*** peut être :
- ***perméable*** ou non ;
- ***calorifugée*** ou non ;
- ***indéformable*** ou non.

La transformation ayant lieu dans un système délimité par cette ***enveloppe*** peut avoir lieu :
- ***avec transfert de matière avec l'extérieur*** ou non ;
- ***avec transfert de chaleur avec l'extérieur*** ou non ;
- ***avec volume constant*** ou non.

Exemples : réacteur chimique; cellule galvanique ou pile ; moteur.

Un ***système*** peut être donc :
- ***ouvert :*** ce type de ***système*** peut échanger de la matière avec l'extérieur (pris algébriquement : gain pour le système compté positivement; perte pour le système compté négativement).
- ***fermé :*** pour ce type de ***système***, il n'y a pas d'échange de matière; la ***masse totale du système reste constante***.
- ***isolé : système*** fermé qui n'échange ni travail ni chaleur ou transfert thermique avec l'extérieur.

2- Variables d'état : *définition*

Les ***variables d'état*** sont l'ensemble de toutes les ***grandeurs physico-chimiques mesurables*** d'un système chimique et par conséquent de toutes les grandeurs définies à partir de celles-ci, définit l'***état thermodynamique*** de ce système constitue les ***variables d'état***.

Exemples : température, pression, volume, masse, viscosité, indice de réfraction, résistivité électrique, constante diélectrique...

3- Grandeur extensive et intensive

Une ***grandeur extensive*** est un paramètre qui caractérise un système physique et qui est proportionnel à la taille de ce système, le système étant supposé à l'équilibre et homogène.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

De manière générale, on dit qu'une grandeur X est ***extensive*** lorsque la somme des valeurs de cette grandeur pour deux systèmes (1) et (B) disjoints est égale à la valeur de la grandeur pour la réunion des systèmes :

$$X[(A)U(B)] = X(A) + X(B)$$

Attention : il ne faut pas confondre réunion et mélange. Ainsi le mélange de 1,0 L d'eau et de 1,0 L de méthanol aura un volume différent de 2L car le mélange n'est pas idéal. Dans le cas des mélanges la plupart des grandeurs extensives ne vérifient pas la loi d'additivité.

Les ***grandeurs d'état*** qui ne sont pas extensives sont dites ***intensives*** comme par exemple :
- la température, la pression, les pressions partielles ;
- les fractions molaires, les concentrations molaires.

Les ***grandeurs d'état intensives*** ne dépendent pas de la taille du système.

4- Phase ou état physique

Lorsque les grandeurs intensives d'un système sont ***continues*** des coordonnées de l'espace, le système est constitué par une ***phase***. Le système est dit ***monophasique***.

Les gaz sont parfaitement miscibles. Un système gazeux constitue toujours un système monophasique.
Les liquides peuvent n'être que partiellement miscibles. Dans ce cas, le système est ***polyphasique*** et on a une démixtion.
Les solides peuvent parfois former des systèmes ***monophasiques*** (***solution solide*** ou ***alliage***) mais le plus souvent, un solide constitue une phase distincte.

Dans un système ***polyphasique***, une au moins des propriétés intensives est une fonction ***discontinue*** des coordonnées spatiales. La surface de discontinuité constitue la limite de phase.

Une ***phase*** est dite ***uniforme*** si les grandeurs intensives ont même valeur en tout point de ce système chimique.
Lorsqu'il comprend plusieurs espèces, le système est alors dit ***solution***. On dit aussi que les grandeurs d'état sont ***uniformes***.

5- Grandeur de composition chimique

Lorsque le système chimique est uniforme, on peut définir des ***variables intensives de composition chimique*** pour décrire la composition de phase :

- ***titre en moles ou fraction molaire :***

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{avec} \quad \sum_i x_i = 1$$

- ***titre en masse ou fraction massique*** w_i :

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \quad \text{avec} \quad \sum_i w_i = 1$$

- ***molalité*** m_i (nombre de mole de soluté i ramené à la masse de solvant, peu différente de la masse de solvant) :

$$m_i = \frac{n_i}{m_{solvant}}$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

La composition globale d'un système chimique est définie par la liste des espèces chimiques présentes A_1, A_2, ...A_r.

Dans le cas d'un ***système polyphasique*** constitué de ϕ phases, chaque phase α a une composition globale caractérisée par les quantités $n_{1,\alpha}$, $n_{2,\alpha}$... $n_{r,\alpha}$ ($\alpha = 1, 2 ...\phi$) respectivement en A_1, A_2, ...A_r.

La quantité n_i de l'espèce chimique A_i est alors :

$$n_i = \sum_{\alpha=1}^{\phi} n_{i,\alpha}$$

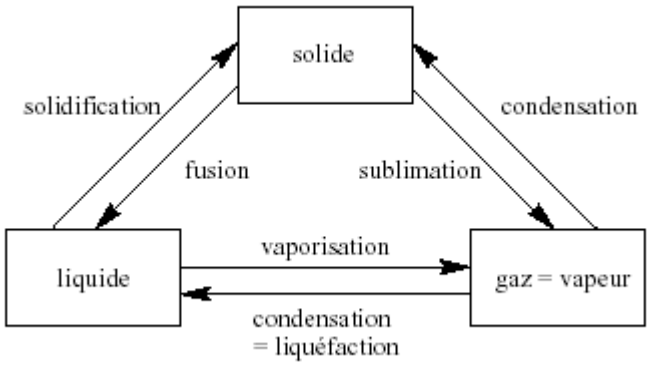
(pour $i = 1, 2, ...r$)

II- Diagramme de phase du corps pur

1- Diagramme de phases en coordonnées (P, T)

a- *Les différents types de changement d'état*

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 :



Les différents changements d'état du corps pur

À une température et une pression données, un corps pur existe généralement sous une seule phase physique : le corps pur est alors dit monophasé.

b- *Diagramme de phase P, T*

Sur un diagramme en coordonnées (T, P), on peut donc mettre en évidence trois domaines distincts :

- celui du ***solide*** à pression élevée et basse température ; il s'agit d'un état très ***ordonné*** avec une cohésion forte entre les atomes, les ions ou les molécules constituants le solide (cf. Cours Cristallographie) ;
- celui du ***liquide*** à pression moindre et température plus élevée ; il s'agit d'un état beaucoup ***moins ordonné*** que le précédant, avec une cohésion plus faible que celle de l'état solide mais restante plus forte que celle de l'état gazeux ;
- et celui du ***gaz*** à faible pression et température élevée ; il s'agit d'un état très ***désordonné*** où la cohésion est très faible voire nulle pour le gaz parfait.

C'est le diagramme de phases du corps pur considéré. Le corps pur est pour tout un domaine de pression et de température quelconques soit dans un état solide, soit dans un état liquide ou soit dans un état gazeux.

c- *Exemple de diagramme de phase P, T*

Le ***diagramme de phases*** (l'échelle n'étant pas linéaire) expérimental du dioxyde de carbone CO_2 est présenté ci-dessous :

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.