

PHY2001 - cours 2.7

Les changements de phase

Les changements de phase

Table de matière et objectifs

- Les changements de phase d'une substance pure
 - Définition de phase
 - Définition de substance pure
 - Les phases de la matière
- États stables et métastables

10.1 – Introduction

Types de changements ou transitions de phase

Les *transitions du premier ordre* sont celles qui impliquent une **enthalpie de transition de phase** (ou enthalpie de changement d'état, encore parfois appelée **chaleur latente**). Au cours de ces transitions, le système absorbe ou émet une quantité d'énergie molaire (ou massique) qui ne dépend que de la température de transition. C'est le cas de nombreux systèmes, et notamment des transitions solide-liquide; liquide-gaz; gaz-solide ou solide-solide.

Les *transitions du second ordre* sont des transitions dites « de phase continues » ; il n'y a pas d'enthalpie associée. C'est le cas par exemple de la transition ferromagnétique, et de la transition superfluide.

Nous étudierons dans ce cours les transitions de phase des substances pures de premier ordre les plus communes dans notre planète :

solide-liquide; liquide-gaz; gaz-solide ou solide-solide

10.1 - Les phases de la matière

Définition de substance pure

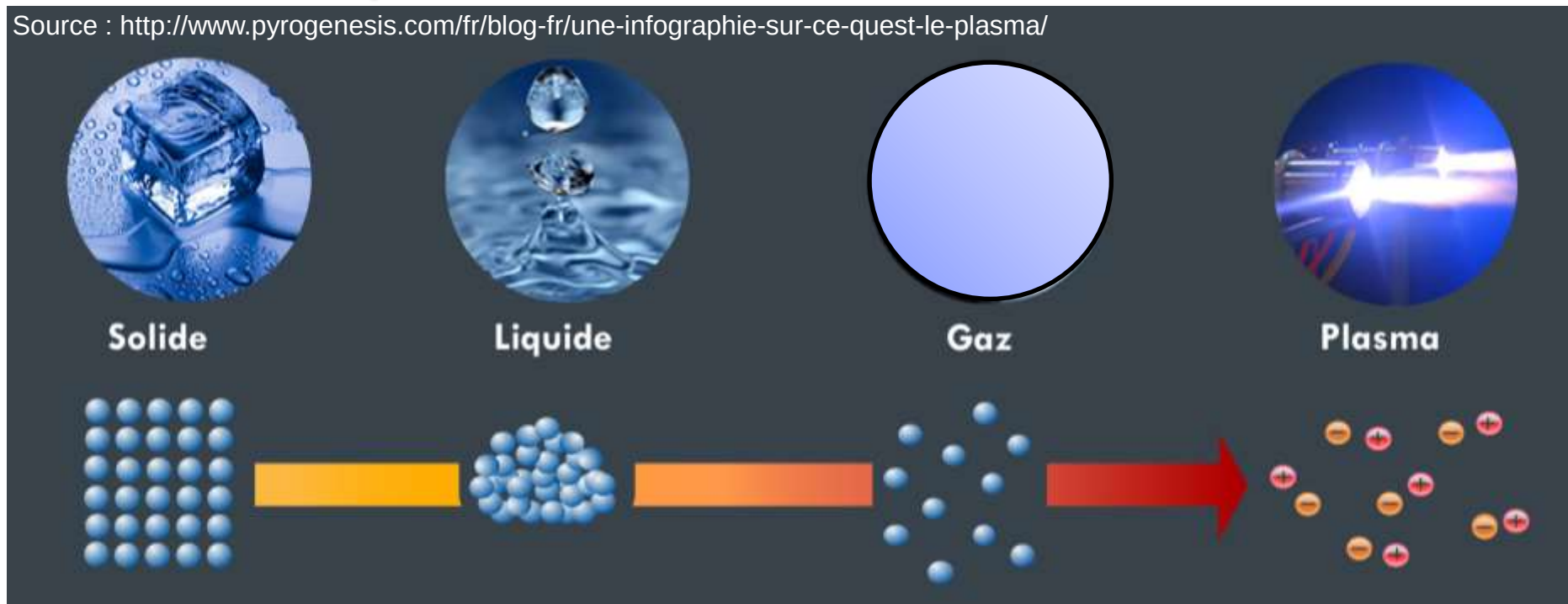
Une substance pure

- 1) Est constituée d'une multitude d'atomes identiques ou de molécules identiques, qui peuvent être des éléments ou des composés.
- 2) Sa composition est stable.

Exemples de substance pure : eau distillée, sel, sucre, gaz carbonique...

10.1 - Les phases de la matière

Source : <http://www.pyrogenesis.com/fr/blog-fr/une-infographie-sur-ce-quest-le-plasma/>



Dans des conditions normales, sur Terre la matière peut se présenter sous 3 états

- solide
- liquide
- gazeux

Exceptionnellement sur Terre, la matière peut être ionisée et son état est appelé plasma

10.1 – Les phases de la matière

Plasma



Le plasma thermique peut facilement atteindre des températures de plus de 10 000 degrés Celsius.

Le plasma est considéré comme le 4^e état de la matière. 99% de la matière ordinaire de l'univers est dans l'état de plasma. Les étoiles sont un exemple.

Sur Terre le plasma est une phase rare puisque conditions terrestres sont éloignées des conditions compatibles avec cette phase. Sur Terre le plasma est visible lorsque la température est assez élevée pour que les électrons se libèrent des forces d'attraction du noyaux. Les aurores boréales, les éclairs sont des exemples de plasma dans notre planète. Les néons et d'autres transformations de la matière à haute énergie sont des plasmas créés artificiellement.

10.1 - Les phases de la matière

Définition de phase

On appelle **phase** un système **homogène** à l'intérieur duquel les propriétés macroscopiques intensives restent constantes ou varient de façon continue d'un point à un autre.

Une substance pure peut avoir des phases distinctes. Toutefois dans chacune de ces phases, elle conserve toujours la même composition chimique.

Un corps pur constitué d'une seule phase est dit **monophasée** et constitue un système **homogène**.

Un corps pur constitué de deux phases est dit **diphasée** et constitue un système **hétérogène**.

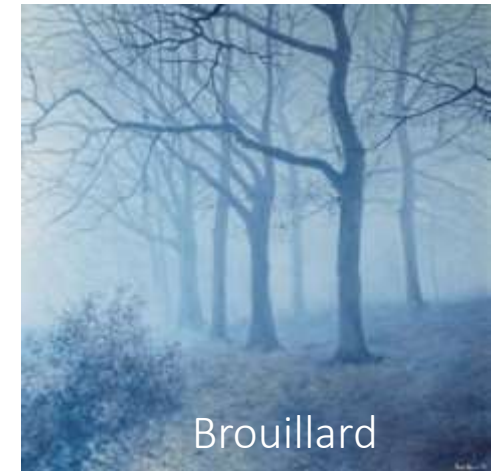


En générale un système est **hétérogène** s'il est constitué de plusieurs phases. Il contient en générale des surfaces de discontinuité.

10.1 – Définition de phase

Exemples

Une phase sera considérée encore comme telle si elle est dispersée en un grand nombre de portions (solide pulvérisé, émulsion d'huile dans l'eau, nuage...).



Lorsqu'elle est trop dispersée, la surface devient très grande par rapport à la masse (volume); les phénomènes dus aux actions de surface prennent une très grande importance, et on doit introduire des variables supplémentaires (surface), ainsi que la variable intensive correspondante, la tension superficielle σ .

http://www.newton-s.com/images-du-site/poudre_ref.jpg/image (potasse)

<http://cm1cm2.ceyreste.free.fr> (émulsion huile-eau)

10.1 - Définition de phase



Dans les deux exemples ci-dessus comment pouvons-nous définir le système pour qu'il soit formé d'une substance pure?

À savoir :

- Deux ou plusieurs gaz ne forment qu'une phase.
- Deux liquides peuvent former deux phases différentes s'ils sont incomplètement miscibles.
- Deux solides forment généralement deux phases distinctes même s'il s'agit d'une même substance cristallisant dans deux formes différentes.
- Il arrive cependant que deux solides ne donnent naissance qu'à une seule espèce de cristaux homogènes (solution solide).

10.1 – Définition de phase

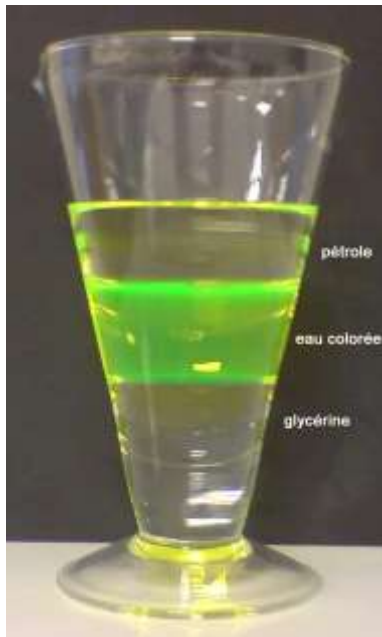
Exemples

Les plagioclases constituent une solution solide continue dont la composition varie depuis le terme sodique albite, $(\text{Si}_3\text{AlO}_8)\text{Na}$, jusqu'au terme calcique anorthite, $(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8)\text{Ca}$.

plagioclase



Source : Wikipédia, Jurema Oliveira, DP



Le système liquide ci-contre est formé de 3 phases : le pétrole, l'eau et la glycérine

Nuage = vapeur + solide + liquide

vapeur

solide

liquide

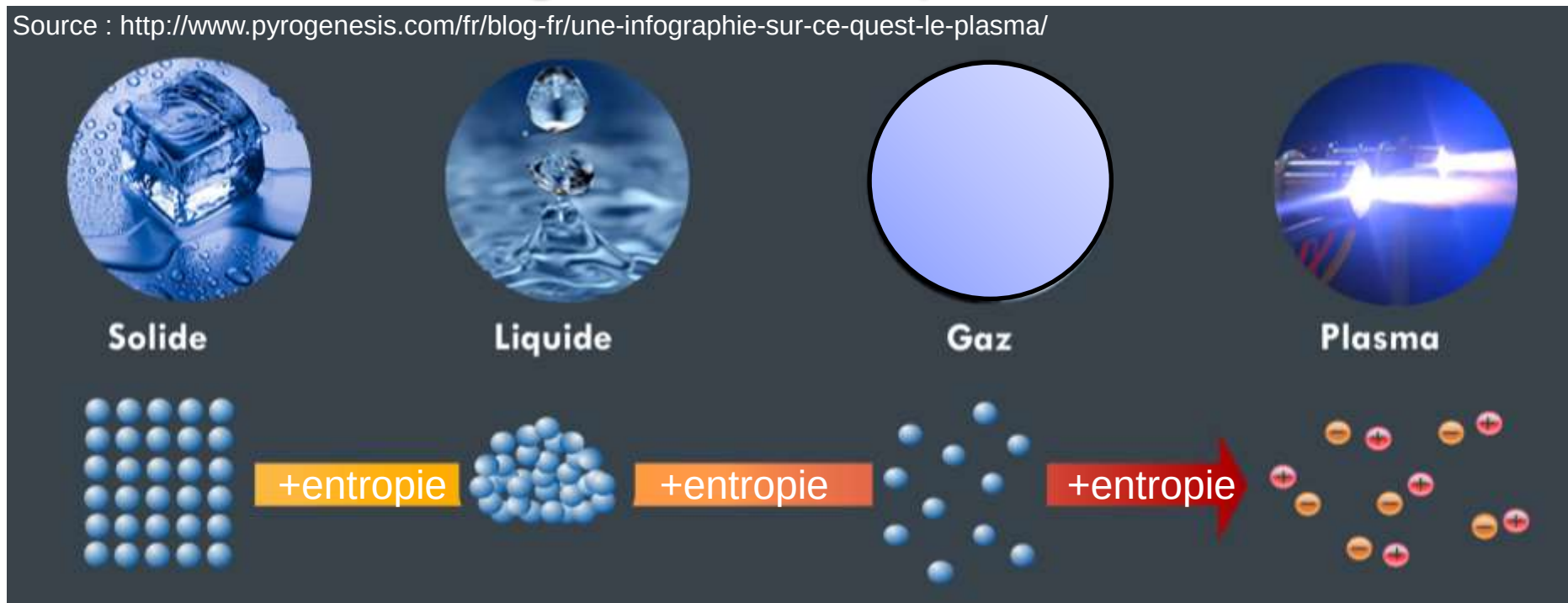
Rue Monk , Montréal

Première accumulation de neige à Montréal, le 24 novembre, 2016.

Photo de George Huard

10.2 - Les changements de phase

Source : <http://www.pyrogenesis.com/fr/blog-fr/une-infographie-sur-ce-quest-le-plasma/>



À l'échelle microscopique, un changement d'état correspond à une réorganisation de la matière : les interactions entre atomes (ou molécules) sont modifiées;

À l'échelle macroscopique, ces trois états se distinguent par des valeurs différentes des paramètres intensifs : masse volumique, capacité calorifique molaire, etc.

10.1 – Définition de phases

Leurs propriétés

Les trois principales phases, solide, liquide et gazeuse, sont différenciées par leurs propriétés physiques

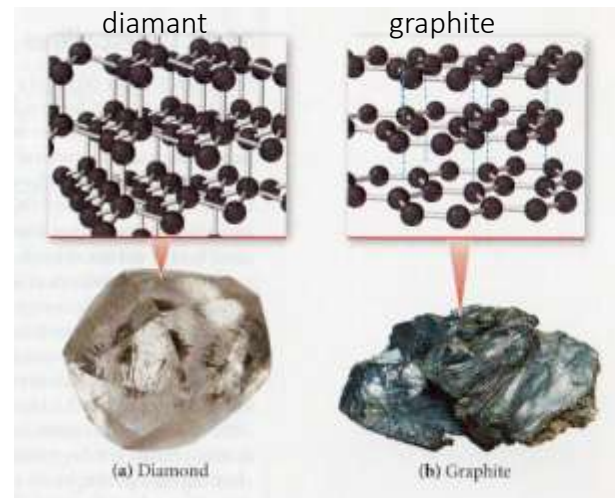
	Condensé	Fluide	Forme	Volume	Compressibilité	diffusion
Solide	Oui	Non	Définie	Défini	~nulle	Nulle
Liquide	Oui	Oui	Indéfinie	Défini	Faible	lente
Gaz	Non	Oui	Indéfinie	Indéfini	grande	rapide

Elles diffèrent aussi par leur entropie. Pour une même substance on observe que
 $S(\text{phase solide}) < S(\text{phase liquide}) < S(\text{phase gazeuse})$

10.2 - Les changements de phase



On doit ajouter aussi tous les changements de phases «solide – solide» correspondant aux variétés allotropiques, formes cristallines distinctes d'un même composé. La figure à droite montre 3 formes allotropiques du carbone : le diamant, le graphique et le fullerène (découvert en 1980, réseaux cristallin en forme de sphère, (ellipsoïde ou tube) formée de 60 atomes de carbone)



10.1 – Les changements de phase

Pourquoi l'eau change-t-elle de phase?

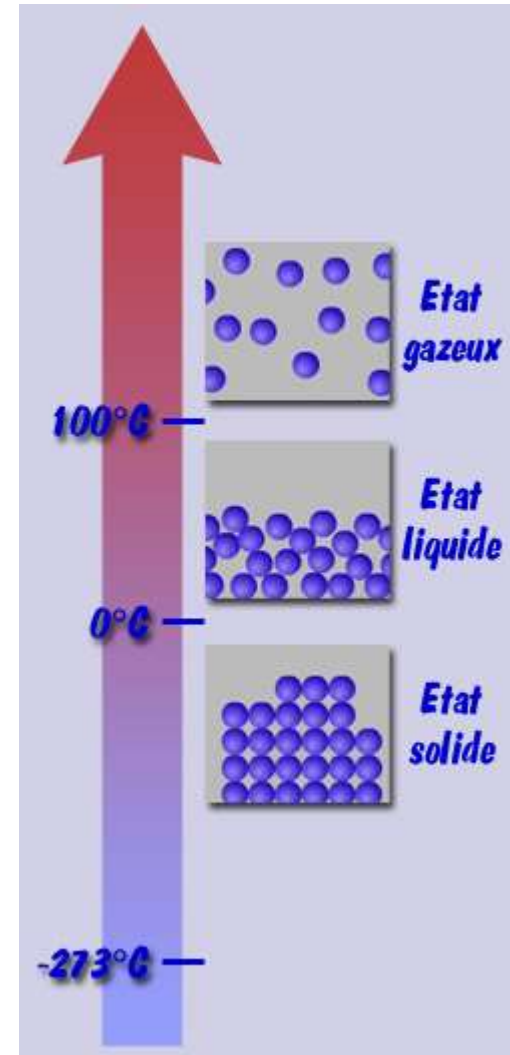


Le facteur le plus commun : changement de la température...

Les températures sur la planète changent et les caractéristiques thermodynamiques de l'eau sont telles que les trois phases de l'eau trouvent des conditions où elles sont stables.

Critère de stabilité?

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$
$$(\Delta G_{\text{sys}})_{p,T} = (\Delta H_{\text{sys}})_{p,T} - T(\Delta S_{\text{sys}})_{p,T} < 0$$

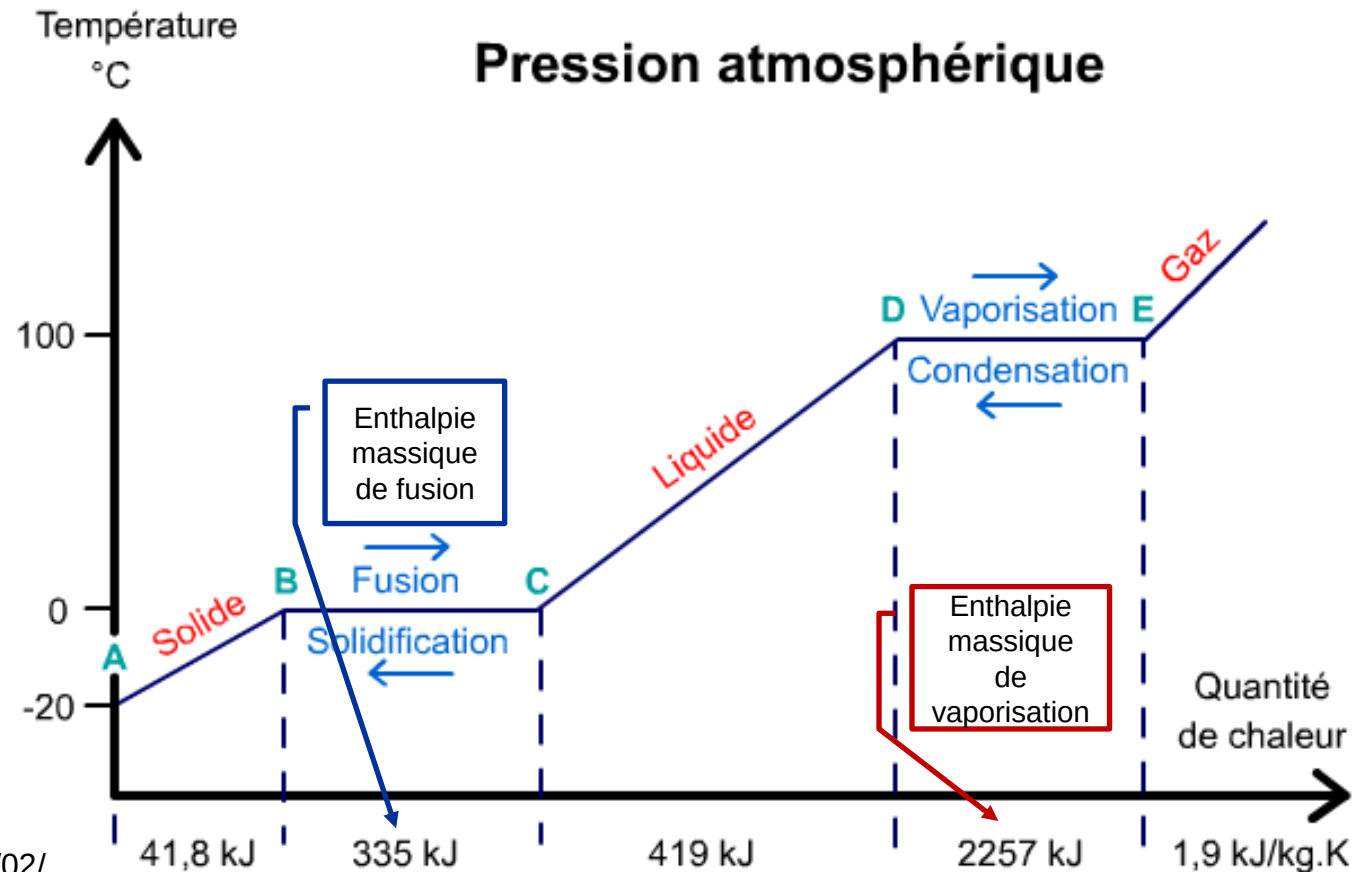


10.2 – Les changements de phase

Enthalpie des transition de phase : $(\Delta G_{\text{sys}})_{p,T} = (\Delta H_{\text{sys}})_{p,T} - T(\Delta S_{\text{sys}})_{p,T}$

Exemple 1 : Prenons comme exemple l'eau pour montrer les variations d'enthalpie pour les transformations particulières que sont les transitions ou changements de phase. Notre système est constitué de 1 kg d'eau à la pression atmosphérique qu'on chauffe de -20°C à 150°C.

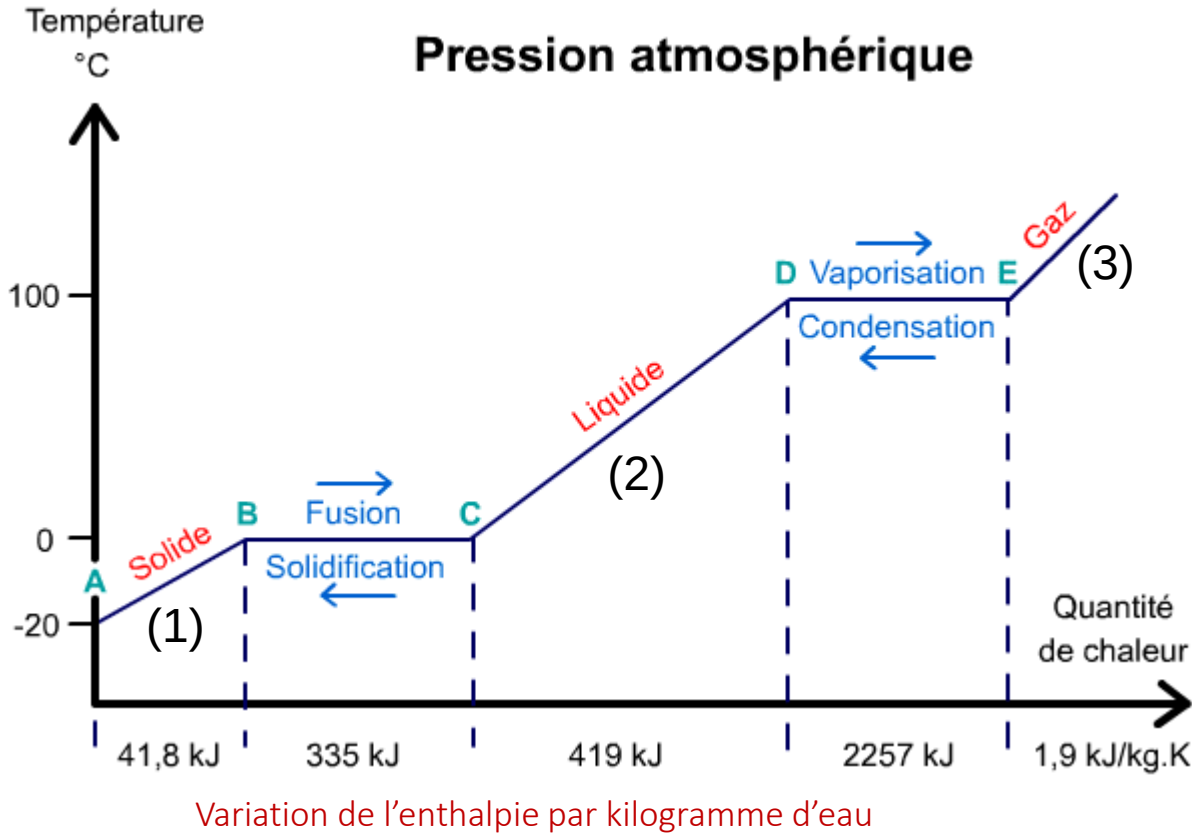
Dans cet exemple les transformations se font à pression standard. Si la pression est différente les températures de transition de phase sont différentes. Les enthalpies massiques de transition de phase (ou chaleurs latentes) auront aussi des valeurs différentes. Elles sont fonction de la température.



Variation de l'enthalpie par kilogramme d'eau

10.2 - Les changements de phase

Les capacités calorifiques et les chaleurs latentes ou enthalpie de changement d'état



Exemple 1 (suite)

- 1) Ce graphique permet-il de calculer la capacité calorifique massique de la substance?
- 2) Quelle capacité calorifique sera définie en
 - 1) (1) ?
 - 2) (2) ?
 - 3) (3) ?
- 3) Quelle est la valeur de la capacité calorifique d'une substance pendant un changement de phase?
- 4) La chaleur latente d'un changement de phase est égale à la chaleur échangée avec l'environnement à pression et température constantes. La chaleur latente est égale à la variation de quelle variable d'état?

10.2 - Les changements de phase

Capacités calorifiques et enthalpies de transition

Retenons les points suivants :

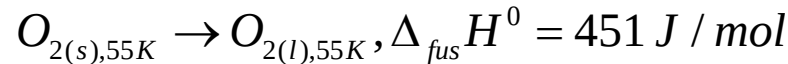
- Pour une phase, l'échange de chaleur, à pressions constante, avec l'environnement, se traduit par une variation de température de cette phase. Le gain ou la perte d'énergie thermique de la phase par unité de masse (ou par mole) dépend de sa capacité calorifique massique (ou molaire) et de la variation de température.
- Au cours d'une transition de phase, l'échange de chaleur avec l'environnement a lieu à pression et température constantes. Durant la transition de phase, deux états physiques coexistent en équilibre. Le gain ou la perte d'énergie thermique des deux phases en présence dépend de la quantité de matière et des enthalpies de transitions de phase (aussi appelées chaleurs latente de transition de phase)

10.2 - Les changements de phase

Entropie de transition, $(\Delta G_{\text{sys}})_{p,T} = (\Delta H_{\text{sys}})_{p,T} - T(\Delta S_{\text{sys}})_{p,T}$

Une transition de phase s'accompagne d'une variation d'entropie.

Exemple 2 : considérons la transition de phase du dioxygène solide à dioxygène liquide, à la pression standard. Le point de fusion standard du dioxygène est égal à 55 K.



$$\Delta_{\text{fus}} S \left(J.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H (J.\text{mol}^{-1})}{T_{\text{fus}} (K)} = 8,2 \text{ J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

On peut aussi travailler avec des grandeurs massiques :

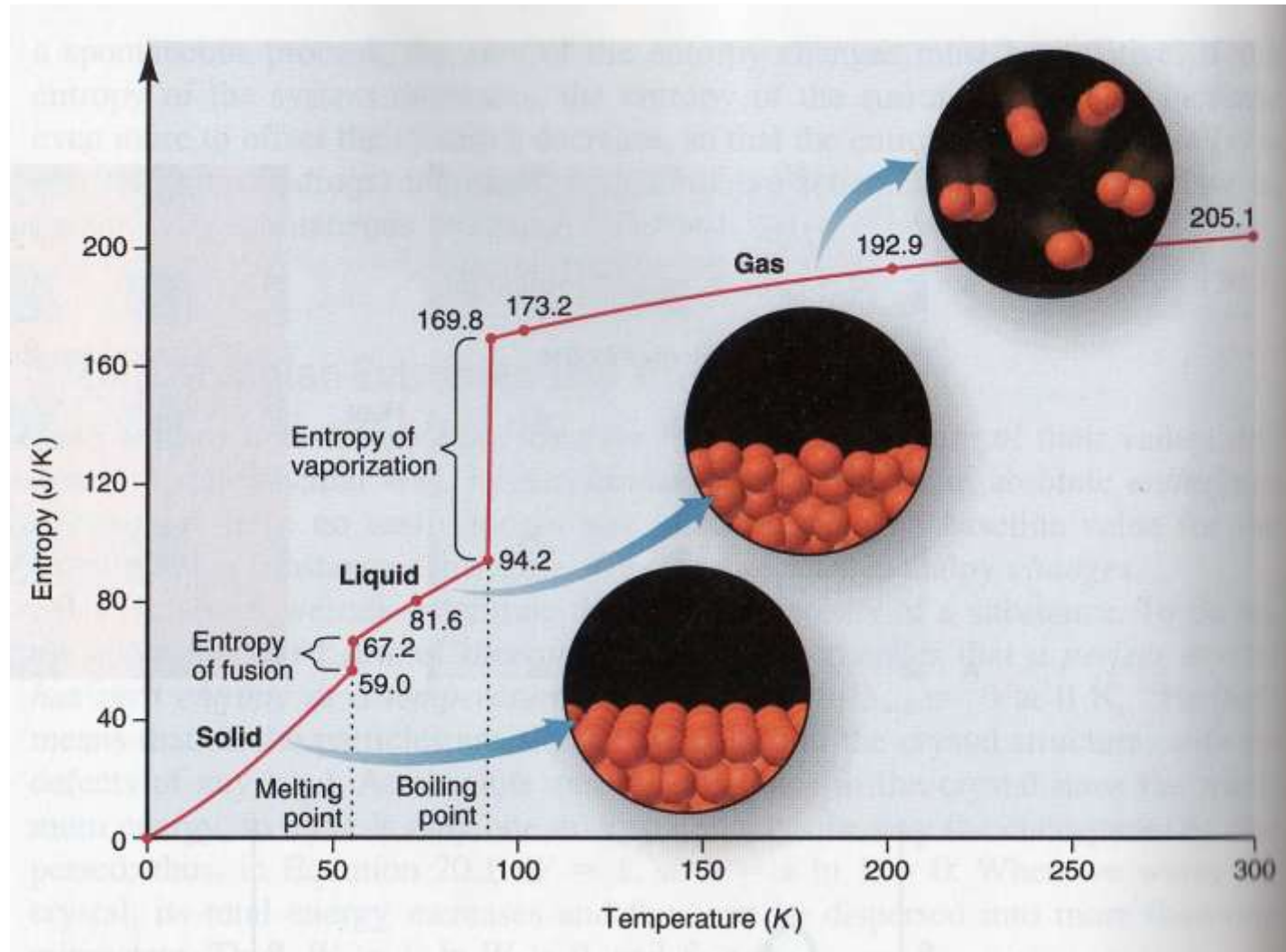
$$\Delta_{\text{fus}} s \left(J.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} S (J.\text{mol}^{-1})}{M_{O_2} (\text{kg}.\text{mol}^{-1})} = \frac{\Delta_{\text{fus}} h (J.\text{kg}^{-1})}{T_{\text{fus}} (K)}$$

10.2 - Les changements de phase

Entropie de transition

Exemple 2 (suite) :

La figure illustre l'augmentation d'entropie du dioxygène en fonction de la température. Il faut noter les variations brutales de l'entropie au cours des transitions de phase. L'entropie augmente aussi de façon régulière en fonction de la température pour une même phase

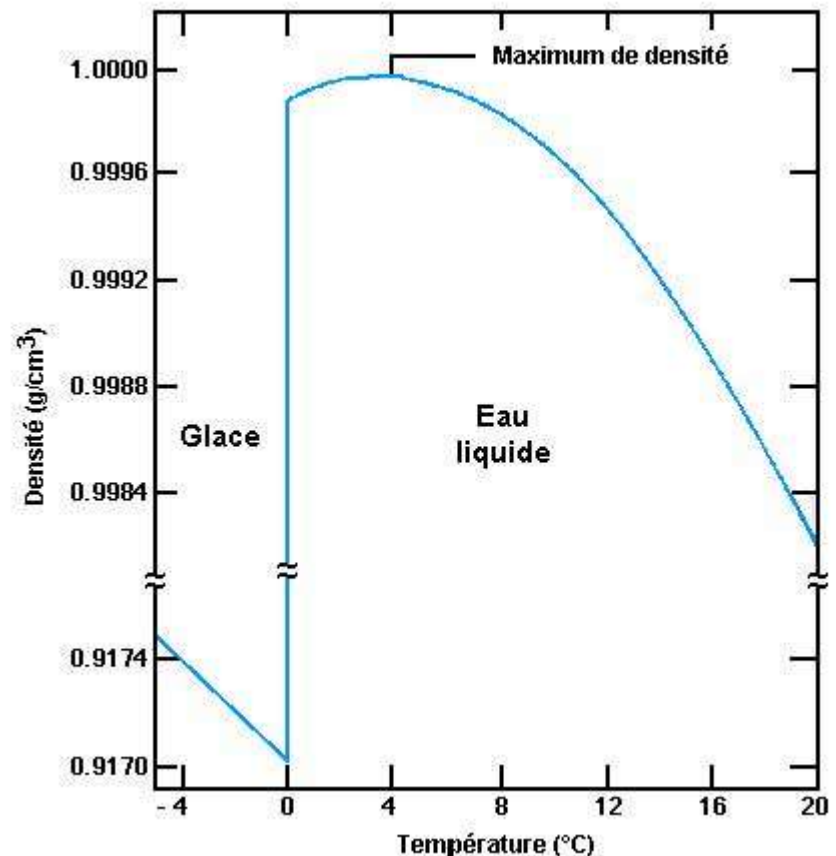


10.2 – Les changements de phase

Lors d'une transition de phase de première ordre, les propriétés intensives du corps pur varient brutalement.

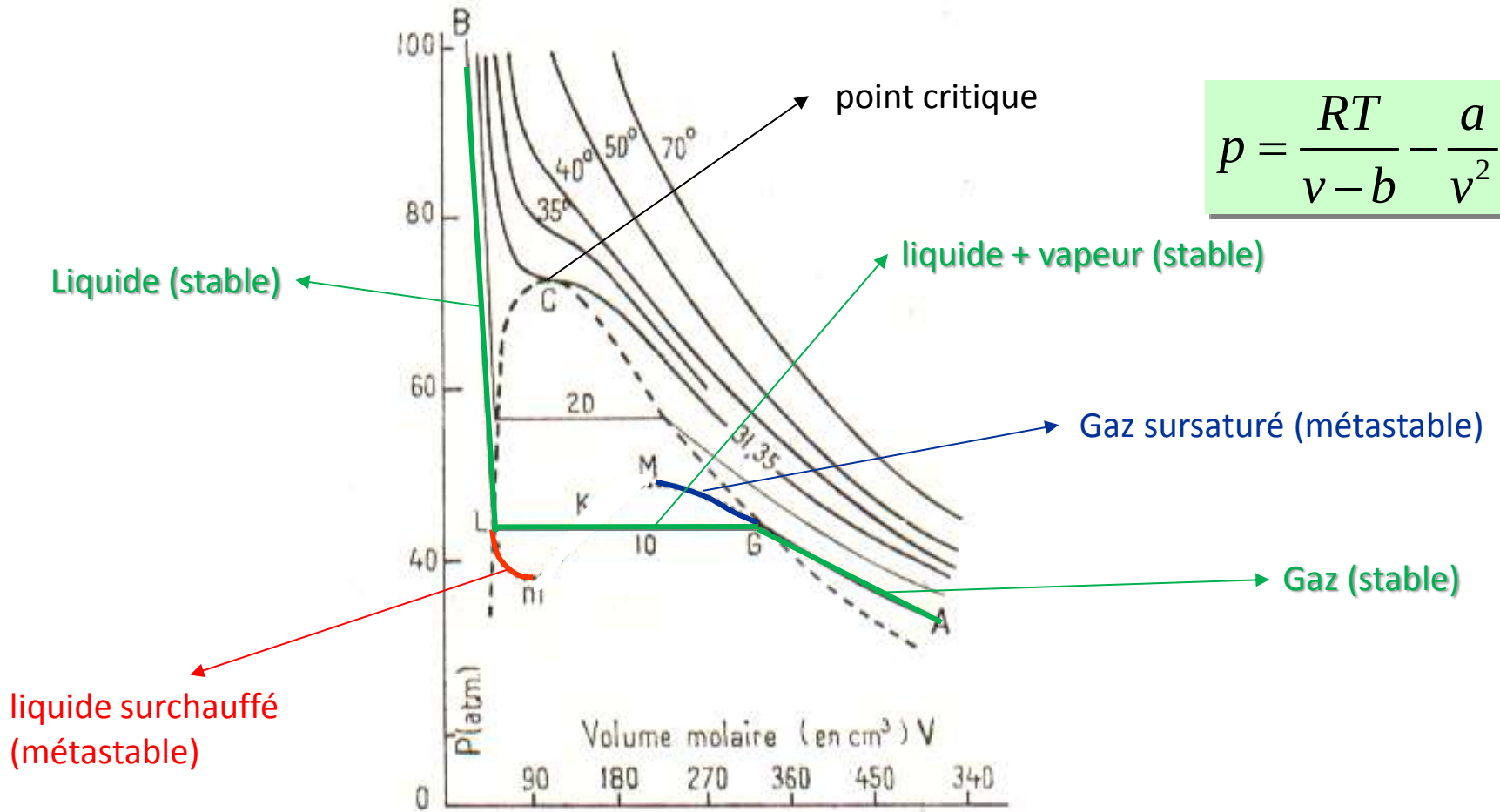
Le graphique montre la discontinuité de la masse volumique (densité) de l'eau à 0°C température de fusion de la glace à la pression atmosphérique (pression standard).

On voit aussi que le maximum de densité de l'eau pure aux conditions standard a lieu à la température de 4°C.



10.2 – Les changements de phase

Retour sur l'équation d'état de van der Waals



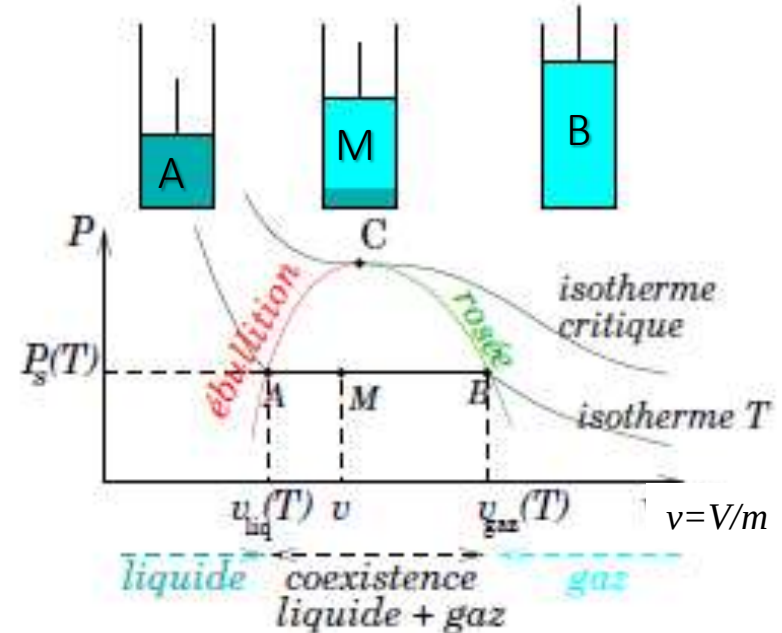
Isothermes de Van der Waals ou d'Andrews
du dioxyde de carbone CO₂

10.2 – Les changements de phase

Courbe de saturation

Expérimentalement, à température constante et inférieure à la température critique, lorsqu'on diminue le volume d'une substance pure gazeuse on observe les phénomènes illustrés sur la figure :

- Quand le volume spécifique est élevé, le fluide est dans l'état gazeux. La fonction $p(V)$ suit l'isotherme. C'est la **vapeur sèche**. $G_{m,liq}(p,T) > G_{m,vap}(p,T)$.
- Quand le volume atteint le point B, la première goutte de liquide apparaît. C'est le **point de rosée**. Si on continue de diminuer le volume il aura de la condensation du gaz. $G_{m,liq}(p,T) = G_{m,vap}(p,T)$.
- Dans le domaine de volume spécifique compris entre $v_{gaz}(T)$ et $v_{liq}(T)$, **il y a coexistence des deux phases, liquide + vapeur**. Dans ce domaine on a $G_{m,liq}(p,T) = G_{m,vap}(p,T)$.
- Quand le volume diminue jusqu'en A, la dernière bulle de vapeur disparaît. $G_{m,liq}(p,T) = G_{m,vap}(p,T)$.
- À partir de A on est en **phase liquide**. La pression augmente très rapidement car le liquide est quasi-incompressible. $G_{m,liq}(p,T) < G_{m,vap}(p,T)$



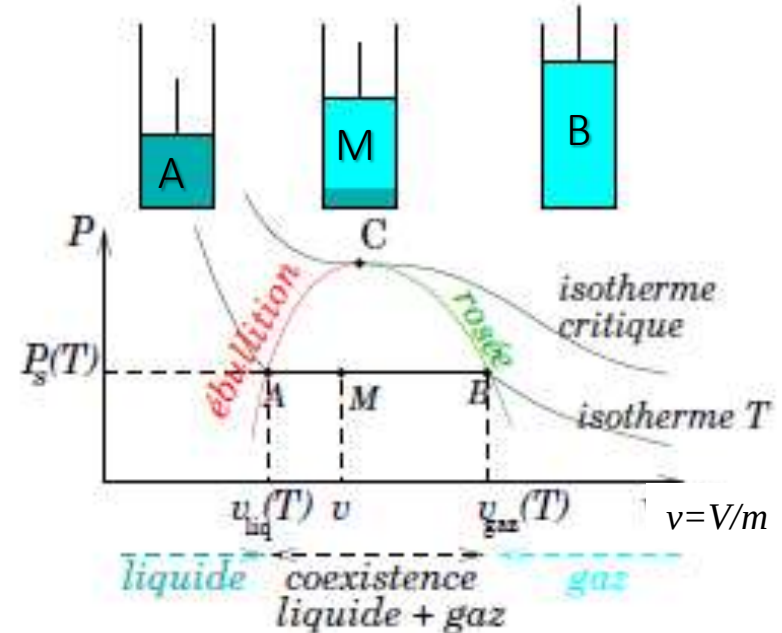
(source: http://lptms.u-psud.fr/nicolas_pavloff/enseignement/thermodynamique)

10.2 – Les changements de phase

Courbe de saturation

Expérimentalement, lorsqu'on diminue, à température constante et inférieure à la température critique, le volume d'une substance pure gazeuse on observe le phénomène illustré sur la figure :

- En faisant varier la température on construit le lieu des points de transition vapeur – liquide. On définit ainsi la **courbe de saturation**. Celle-ci est composée de :
 - La **courbe de rosée** qui correspond à la transition **vapeur → liquide**
 - La **courbe d'ébullition** qui correspond à la transition **liquide → vapeur**
- On remarque que lorsque la température tend vers la température critique, les volumes massiques de l'eau liquide et de la vapeur tendent à être égaux. Ils sont égaux au point critique (point C)



(source: http://lptms.u-psud.fr/nicolas_pavloff/enseignement/thermodynamique)

10.2 – Les changements de phase

Proportion de chaque phase sur un palier

Au point M on a un mélange liquide plus vapeur. La masse totale du corps pur m se décompose en masse de liquide m_{liq} et masse de vapeur m_{vap} .

$$m = m_{liq} + m_{vap}$$

La fraction massique de chaque phase est définie par :

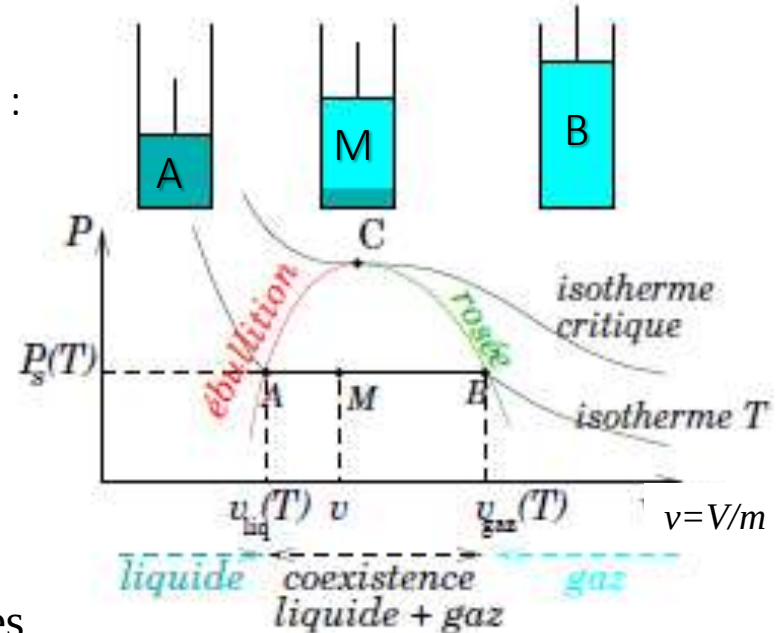
$$f_{liq} = \frac{m_{liq}}{m}; f_{vap} = \frac{m_{vap}}{m} \Rightarrow f_{liq} + f_{vap} = 1$$

Le volume total du fluide est :

$$V = V_{liq} + V_{vap}$$

$$V = m_{liq} v_{liq} + m_{vap} v_{vap}$$

où v_{liq} et v_{vap} sont les volumes massiques des 2 phases



(source: http://lptms.u-psud.fr/nicolas_pavloff/enseignement/thermodynamique)

10.2 – Les changements de phase

Proportion de chaque phase sur un palier : règle des moments

Le volume massique moyen du mélange est :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{m_{liq} v_{liq} + m_{vap} v_{vap}}{m}$$

$$v = f_{liq} v_{liq} + f_{vap} v_{vap} = f_{liq} (v_{liq} - v_{vap}) + v_{vap}$$

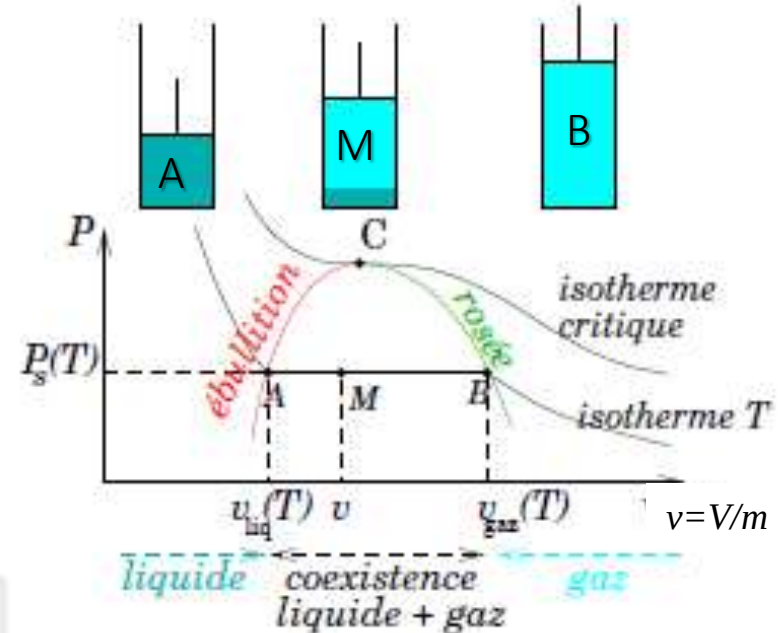
$$f_{liq} (v_{liq} - v_{vap}) = v - v_{vap}$$

$$f_{liq} = \frac{v - v_{vap}}{(v_{liq} - v_{vap})}$$

$$f_{liq} = \frac{AM}{AB}$$

Règle des moments

Cette règle permet de trouver toutes les propriétés extensives du mélange diphasique.



(source: http://lptms.u-psud.fr/nicolas_pavloff/enseignement/thermodynamique)

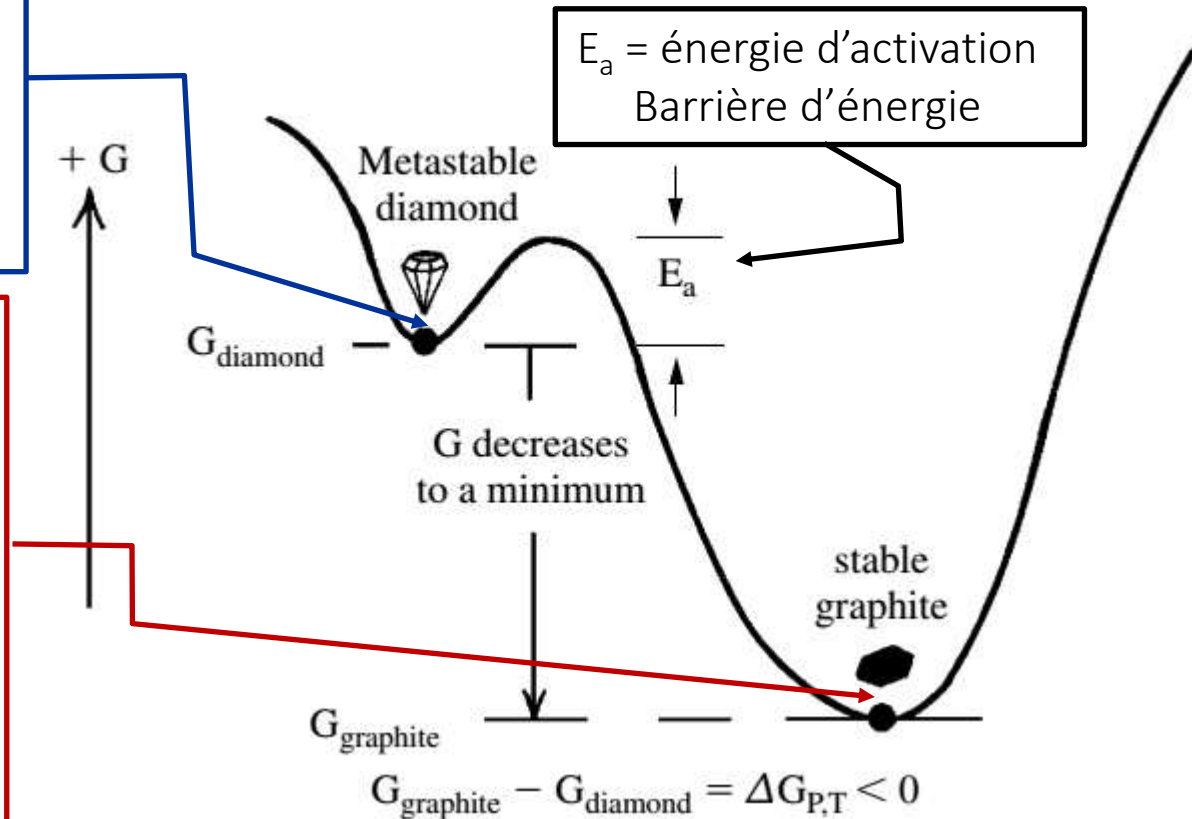
Consolidation des connaissances : faite le même raisonnement(diapos 23 à 26) mais en utilisant des grandeurs molaires au lieu de massiques.

10.2 – Les changements de phase

États métastables et stables

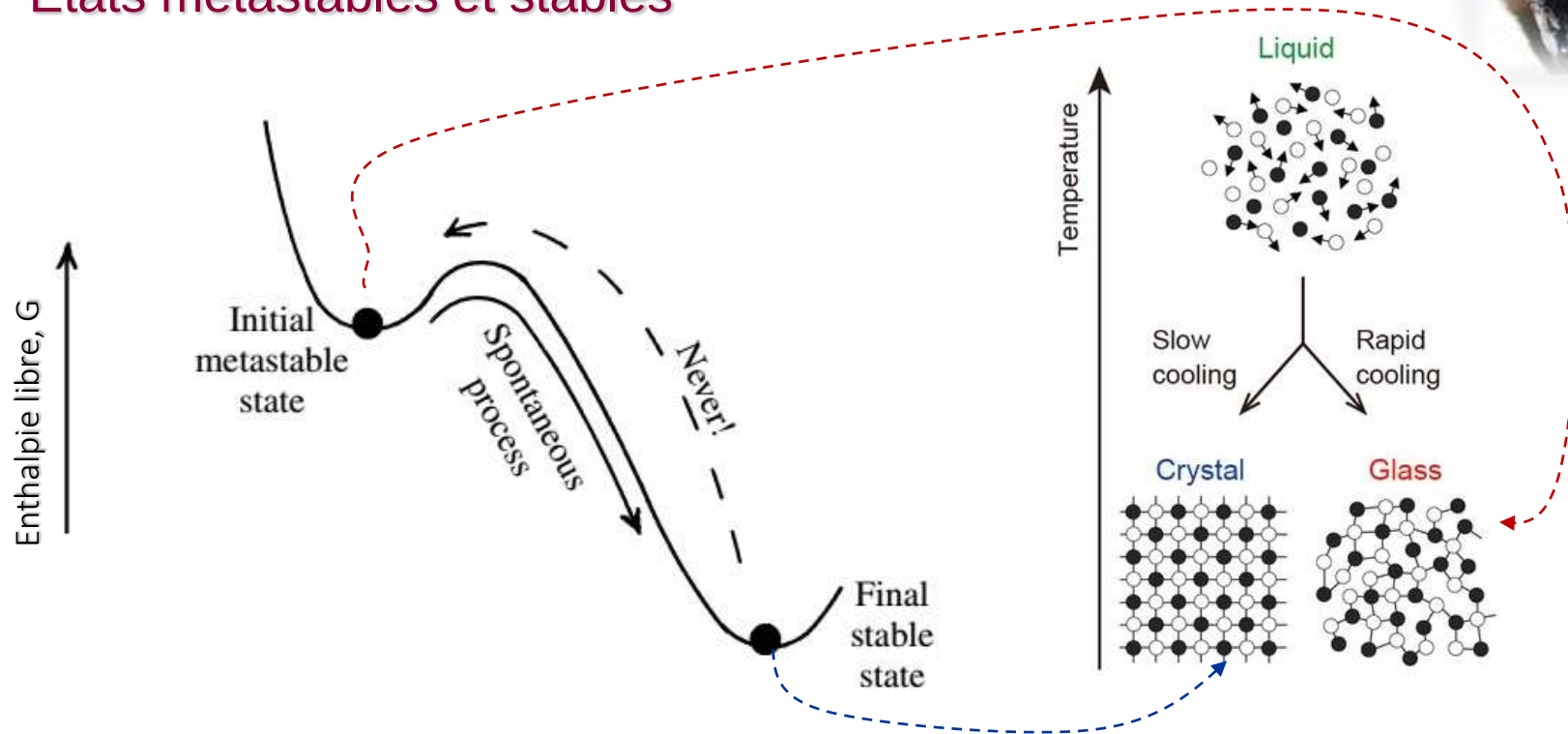
La thermodynamique étudie les états d'équilibre. Les états métastable correspondent à un minimum relatif de l'enthalpie libre, G , et sont expliqués par la cinétique chimique.

La phase stable de la substance dépend de son état thermodynamique. Dans le cas d'une substance pure il nous suffit de connaître la pression, le volume et la température pour connaître l'état stable de la substance. Elle correspond à un minimum de l'enthalpie libre, G .



10.2 – Les changements de phase

États métastables et stables

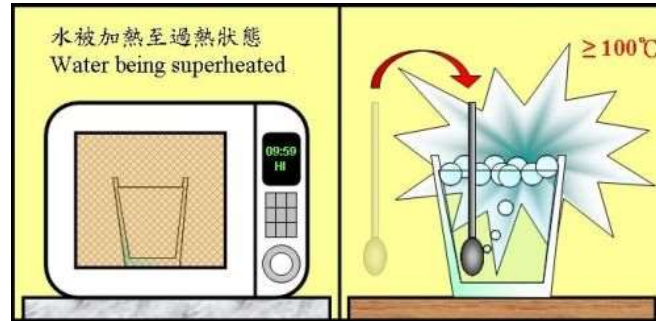


La conversion du verre volcanique métastable en cristaux plus stables, un processus appelé dévitrification dans des conditions proches de l'atmosphère, est un exemple de processus irréversible. Le minimum d'énergie dans lequel le verre métastable est «installé» doit être surmonté, en surmontant l'énergie d'activation, avant qu'il puisse passer à un état d'énergie plus faible. Les liaisons atomiques dans le verre doivent être brisées ou reformées en structures cristallines plus stables. La dévitrification du verre se produit spontanément dans le sens d'une énergie décroissante, jamais en sens inverse.

10.2 – Les changements de phase

État métastable : l'eau surchauffée

Lu sur internet



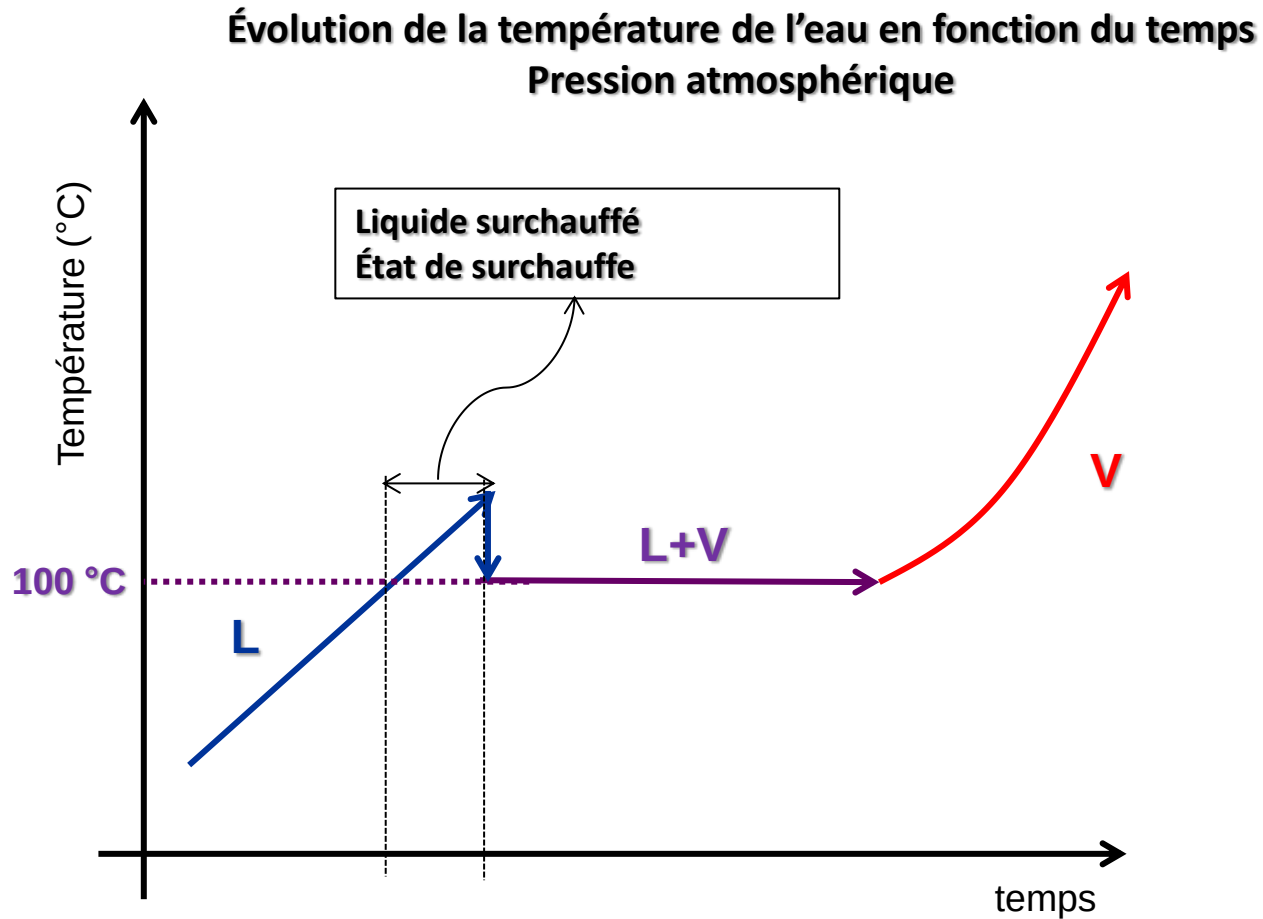
«J'ai voulu faire bouillir de l'eau dans un micro-onde. Au bout de trois minutes, à ma surprise, l'eau semblait calme, j'ai retiré la tasse et là, ça m'a littéralement explosé à la figure avec des brûlures au second degré.»

Le phénomène est connu sous le nom de "sur-échauffement". Ça se produit lorsque l'eau est chauffée et particulièrement lorsque le contenant est neuf. L'eau se réchauffe au-delà du point d'ébullition. C'est un équilibre métastable.

Ce qui se produit par la suite: l'eau est déplacée soudainement, ce qui est un choc suffisant pour causer la création rapide de bulles de vapeur qui expulsent l'eau chaude.

10.2 – Les changements de phase

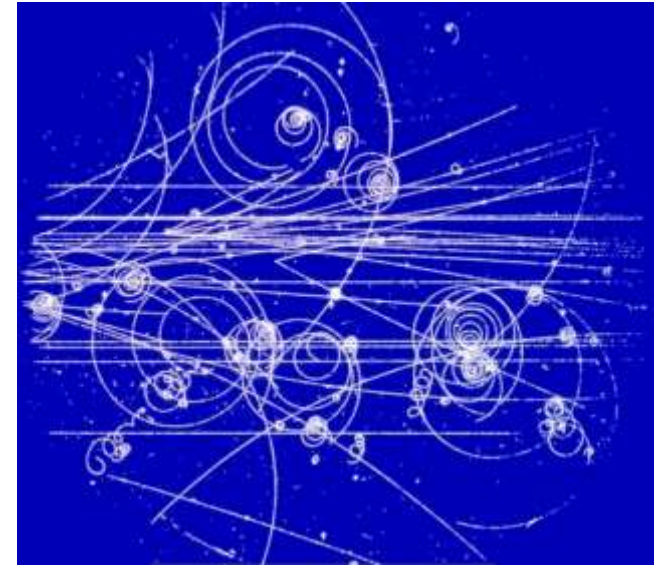
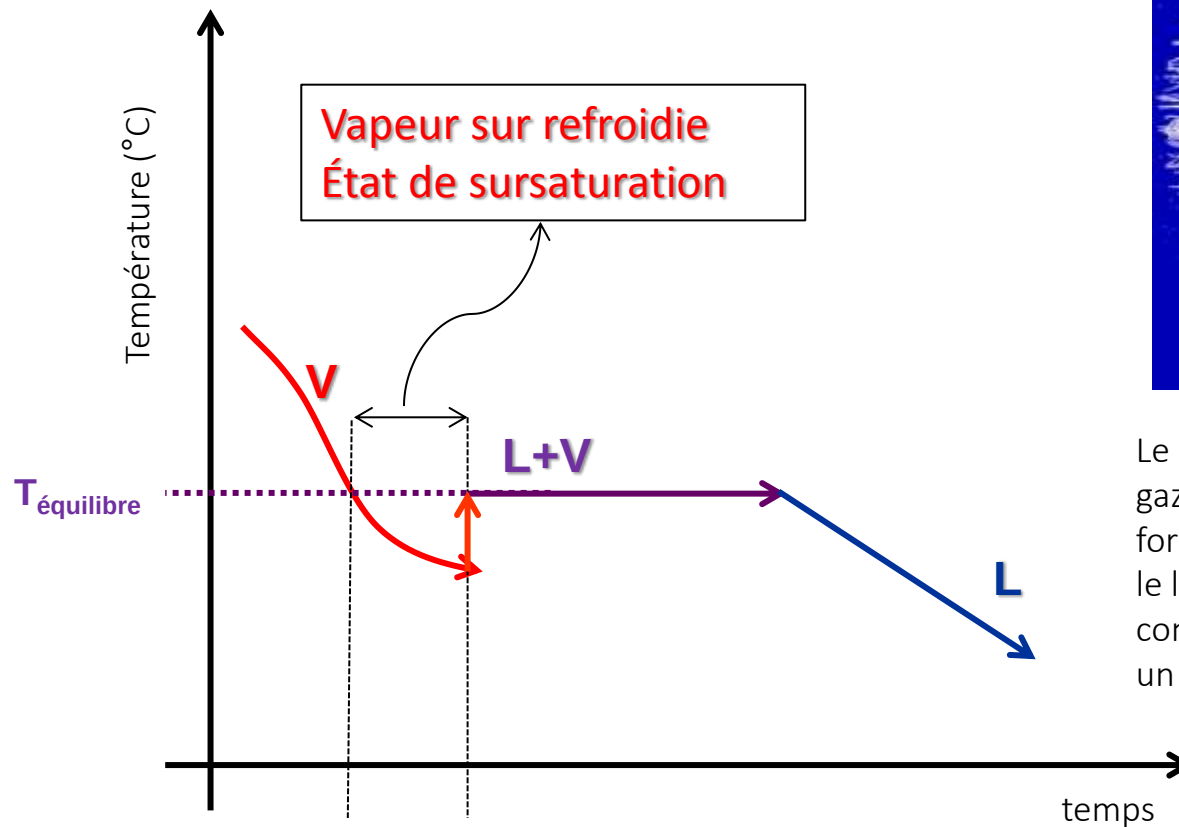
État métastable : l'eau surchauffée



10.2 – Les changements de phase

État métastable : et la sursaturation?

Évolution de la température de l'eau en fonction du temps
Pression atmosphérique



Le passage d'une particule ionisée dans un gaz sursaturé en vapeur provoque la formation de gouttelettes de condensation le long de la trajectoire. Les cercles concentriques sont des électrons déviés par un champ magnétique (CERN, 1970)

10.2 – Les changements de phase

Gaz sursaturé

Dans la nature les états de sursaturation sont rares. Pourquoi?

Quand la pression de vapeur atteint sa valeur d'équilibre, les molécules de fluide se déposent sur les poussières présentes sous l'influence de forces d'adhésion ou de forces électrostatiques s'exerçant entre les impuretés et le fluide.

Les poussières ou impuretés agissent ainsi comme des centres de condensation. Ce sont les noyaux de condensation.

Lorsque ces centres de condensation n'existent pas, le changement d'état passe obligatoirement par la formation de très petites gouttelettes de liquide qui s'évaporent immédiatement sous l'effet de collisions avec d'autres molécules de vapeur.

En conséquence, pour observer le phénomène de sursaturation, il faut éliminer toutes les poussières ou impuretés dans le gaz.

10.2 – Les changements de phase

Par contre, sur Mars, il semble que l'atmosphère est sursaturée...

Les chercheurs ont découvert que la sursaturation en vapeur d'eau est un phénomène fréquent sur Mars. Ils ont même relevé dans l'atmosphère martienne des niveaux de sursaturation très élevés, jusqu'à plus de dix fois supérieurs à ceux rencontrés sur Terre.



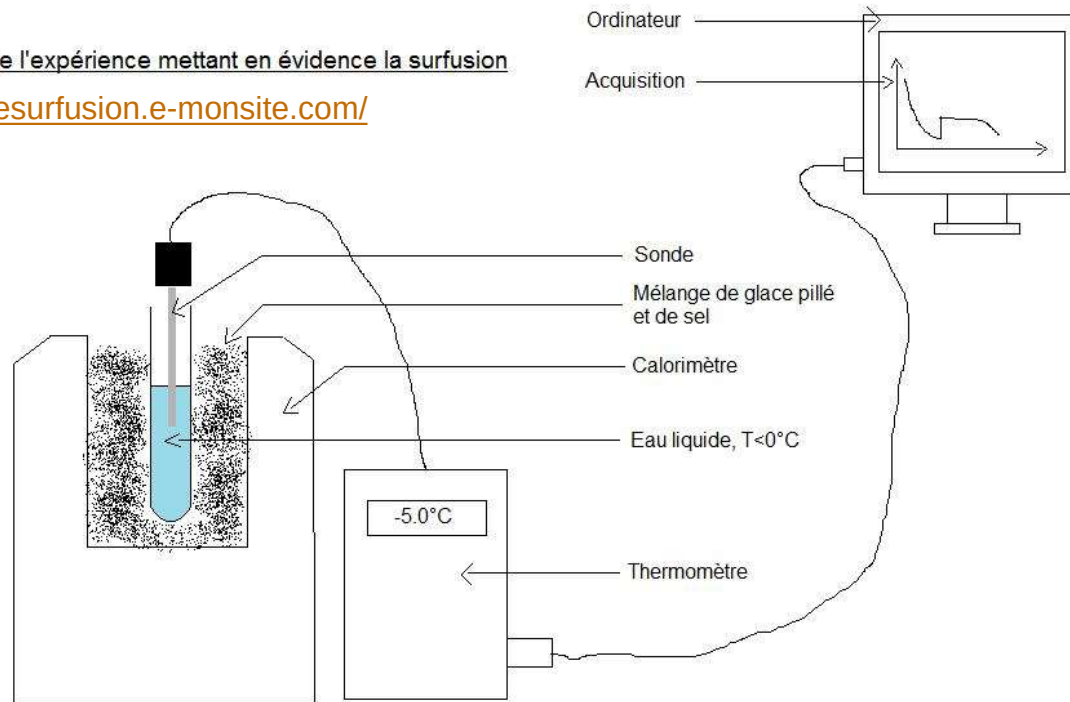
<http://www2.cnrs.fr/presse/communiquer/2298.htm>

10.2 – Les changements de phase

Est-ce que l'eau devient toujours solide à 0°C?

Schéma de l'expérience mettant en évidence la surfusion

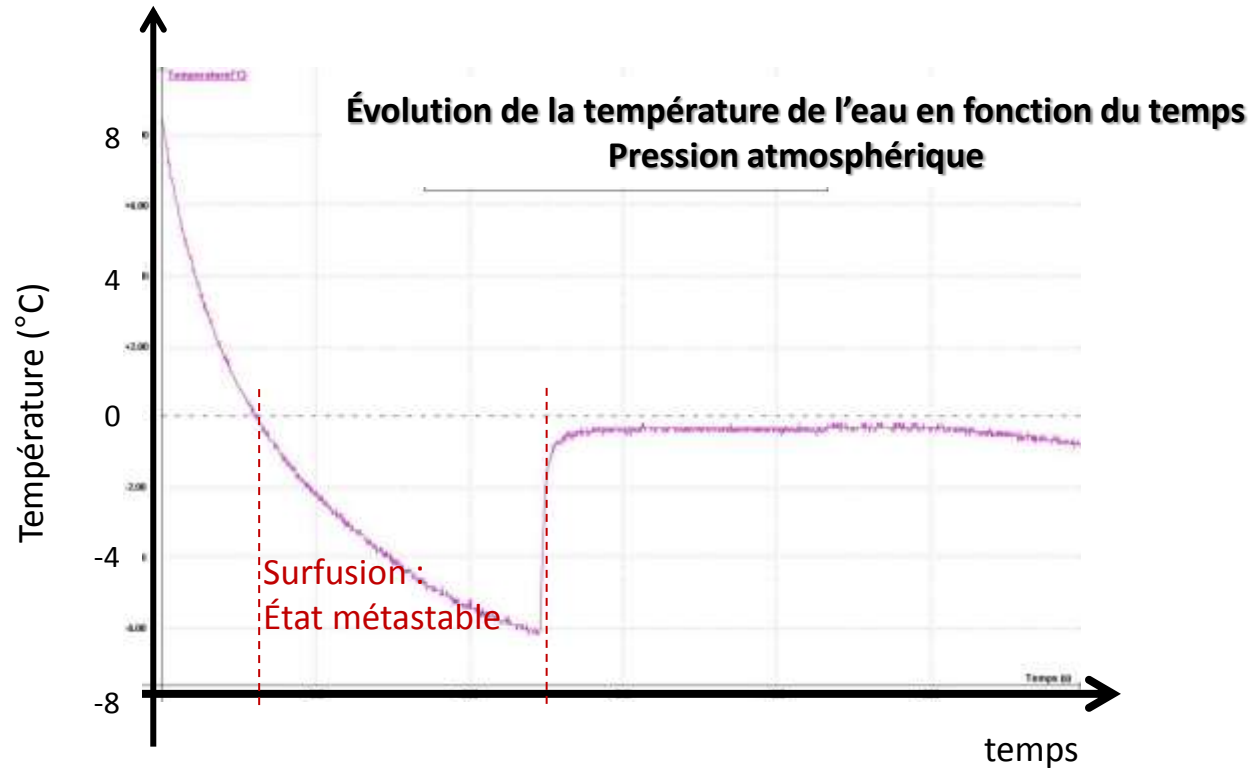
<http://tpesurfusion.e-monsite.com/>



<http://www.koreus.com/video/surfusion-eau.html>

10.2 – Les changements de phase

Est-ce que l'eau devient toujours solide à 0°C?



<http://www.koreus.com/video/surfusion-eau.html>

10.2 – Les changements de phase

Surfusion : les nuages surfondus



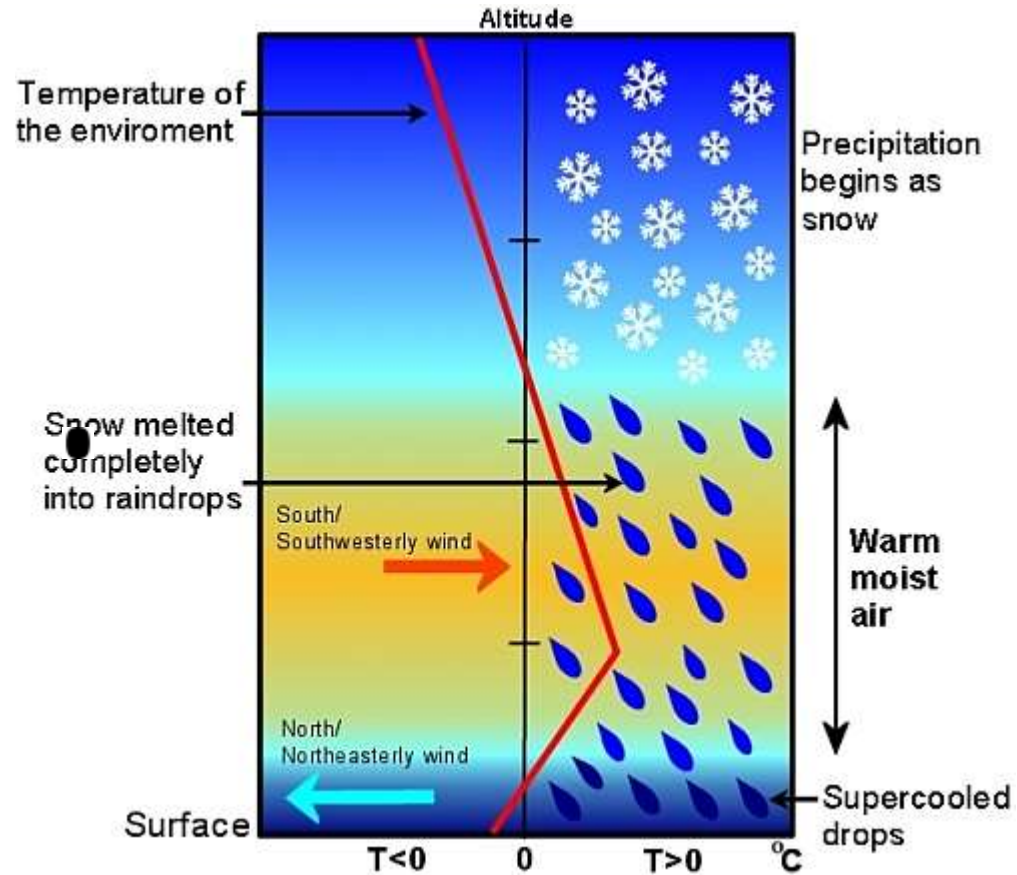
10.2 – Les changements de phase

Le verglas – un exemple dérangerant des conséquences de la surfusion



Le 25 novembre 2018.

Photo de Patrick Sanfaçon, La Presse.

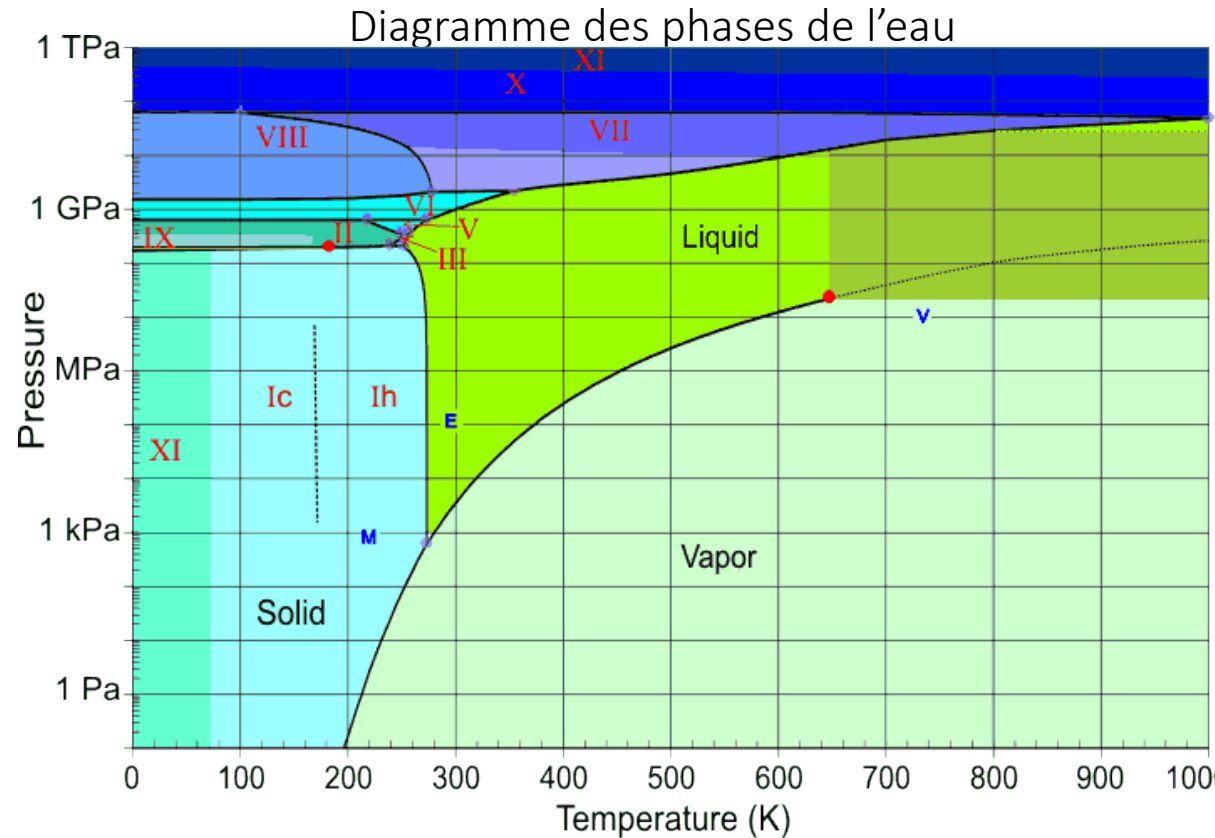


À venir Les diagrammes de phase

Diagrammes d'équilibre (p,T)

Au-delà de la température, quelle autre variable thermodynamique contrôle les changements de phase?

Pour décrire une phase nous utilisons le couple de variables intensives (p,T). Selon la valeur de T et de p, un corps pure aura une ou plusieurs phases en équilibre (stables) le diagramme des phases de l'eau montre le domaine d'existence de chacune des phases de l'eau.



<http://webhome.phy.duke.edu/~hsg/363/table-images/water-phase-diagram.html>



une petite pause!

APRÈS LA PAUSE

- La température d'inversion d'équilibre
- Lien entre l'équilibre chimique et l'équilibre thermodynamique

Résumé

- **Phase** : Si un système thermodynamique est entièrement homogène, physiquement et chimiquement, on dit qu'il constitue une seule phase. Dans le cas contraire, on appelle phases ses parties homogènes.
- Les substances pures peuvent être en phase gazeuse, liquide, solide (plusieurs phases solides sont possibles), plasma et hypercritique.
- **Plasma** : Lorsque l'ionisation est suffisamment importante pour que le nombre d'électrons par unité de volume soit comparable à celui des molécules neutres, le gaz devient alors un fluide conducteur qu'on appelle plasma. Exemple : La foudre, le cœur des flammes, traînée des étoiles filantes
- **État hypercritique** : On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique.
- **Enthalpie de changement de phase** : les chaleurs latentes
- **État métastable** : état qui ne correspond pas au maximum d'entropie de l'univers. À pression et température constantes, il ne correspond pas au minimum absolu de l'enthalpie libre mais à un minimum relatif.

Résumé : états de la matière et changements d'état

- États de la matière
 - Solide, liquide, gazeux et plasma
- Les solides ont des formes plus ou moins rigides comme conséquence des forts liens tridimensionnels entre leurs atomes.
- Les liquides sont des ensembles d'atomes ou de molécules qui peuvent changer de forme tout en conservant leur volume.
- Un gaz est une collection d'atomes ou de molécules qui tendent à occuper tout le volume disponible.
- Quand un gaz est soumis à des températures très élevées, les particules que les forment sont ionisées par les fortes collisions qui se réalisent entre elles. Le plasma constitue l'état de la matière le plus commun dans l'univers. Les lumières fluorescentes sont des exemples des effets lumineux des plasmas.