



**Transformation
de la matière**

Exploiter le diagramme de phases (p,T) d'un corps pur



Quand on ne sait pas !

- Le diagramme (p,T) d'un corps pur permet de déterminer dans quel état physique se trouve ce corps pour une température et une pression données. Ce diagramme est aussi appelé diagramme de phases, le terme phase désignant ici une forme de la matière uniforme en tout point par sa composition chimique et son état physique. Un corps pur peut se trouver dans les états suivants :
 - ▶ solide; auquel cas on considère que les particules qui le composent sont en contact entre elles. C'est un état condensé. On distingue les solides amorphes dans lesquels les particules s'agencent de manière désordonnée et les solides cristallins dans lesquels les particules s'organisent de manière parfaitement ordonnée. Certains corps purs peuvent cristalliser sous plusieurs formes, chaque forme cristalline possible est alors appelée forme allotropique.
 - ▶ liquide; auquel cas la distance moyenne entre particules est du même ordre que la taille caractéristique des particules. C'est un état condensé et désordonné.
 - ▶ gaz; auquel cas la distance moyenne entre particules est très grande devant la taille caractéristique des particules. C'est un état dispersé et désordonné.
- A chaque changement d'état correspond un nom qui dépend du sens dans lequel s'effectue le changement d'état :

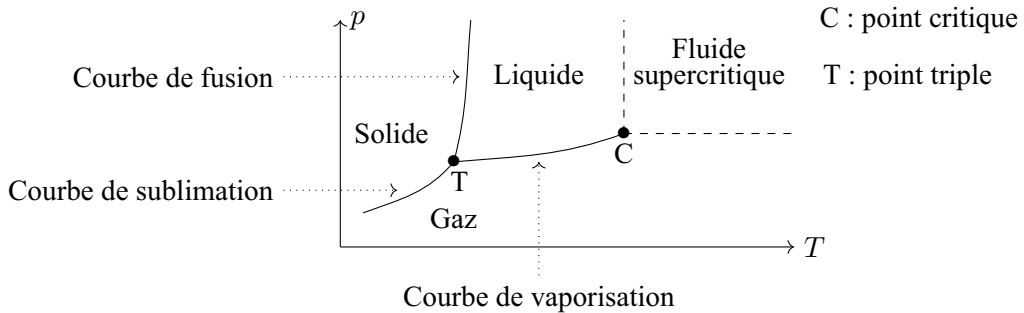
| Changement d'état | Nom | Changement d'état | Nom |
|-------------------|--------------|-------------------|----------------|
| Solide → Gaz | Sublimation | Gaz → Solide | Condensation |
| Solide → Liquide | Fusion | Liquide → Solide | Solidification |
| Liquide → Gaz | Vaporisation | Gaz → Liquide | Liquéfaction |

- Les domaines d'existence de chaque phase sont séparés par des courbes portant le nom d'un changement d'état : la courbe de sublimation sépare le domaine du solide et celui du gaz, la courbe de fusion sépare le domaine du solide et celui du liquide et la courbe de vaporisation sépare le domaine du liquide et celui du gaz.
La courbe de vaporisation s'arrête en un point appelé point critique au delà duquel il n'est plus possible de distinguer le liquide du gaz. On dit alors que le corps pur est sous forme

de fluide supercritique. Ses propriétés sont intermédiaires entre celles d'un gaz et celles d'un liquide.

Le point où trois courbes délimitant les domaines d'existence de trois phases se croisent, c'est-à-dire le point pour lequel trois phases peuvent coexister, s'appelle le point triple. On peut observer plusieurs points triples sur un diagramme (p,T) si le corps pur peut se trouver dans plusieurs phases solides.

- En règle générale, le diagramme (p,T) d'un corps pur n'ayant qu'une seule phase solide a l'allure suivante :



Attention, dans le cas de l'eau (et du bismuth), la pente de la courbe de fusion est négative.

Que faire!

- Connaître l'allure du diagramme (p,T) d'un corps pur.
- Savoir placer les phases dans un diagramme (p,T).
- Pour un couple (p,T) donné, identifier l'état physique d'un corps pur.

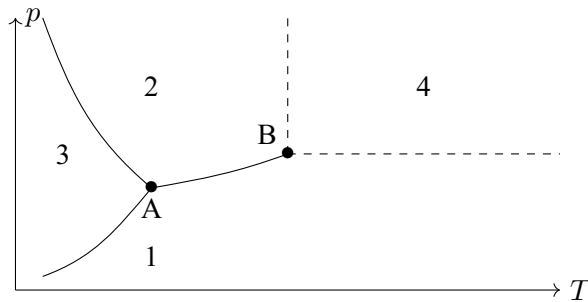
Conseils

- Pour placer les phases dans un diagramme (p,T), se souvenir de l'évolution d'un corps pur lorsque la température augmente : tout d'abord solide, puis liquide, puis gazeux.

Exemple traité

On donne le diagramme pression-température de l'eau ci contre.

- 1 Associer à chaque domaine (numéroté de 1 à 4) l'état physique dans lequel se trouve l'eau parmi les propositions suivantes : solide, liquide, gaz et fluide supercritique.
- 2 Donner les noms des points A et B. Les coordonnées respectives de ces points sont ($T_A = 273,16 \text{ K}$; $p_A = 0,006 \text{ bar}$) et ($T_B = 673,16 \text{ K}$; $p_B = 220 \text{ bar}$).



- 3 Sur Mars, la température moyenne en surface varie entre -100°C et 0°C et la pression atmosphérique est d'environ 600 Pa. Sous quel état physique se trouve essentiellement l'eau sur Mars actuellement ?

↳ Source : d'après CCP TSI

► SOLUTION

- 1 La correspondance domaine/état physique est la suivante :

| Zone | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------|-----|---------|--------|-----------------------|
| Etat physique | Gaz | Liquide | Solide | Fluide super-critique |

- 2 Le point A est le point triple de l'eau et le point B son point critique.
 3 Sur Mars, la pression atmosphérique est de 660 Pa donc de 0,006 bar, comme au point A, et la température est inférieure à 0°C donc à 273,15 K (température inférieure à celle du point A). On se trouve alors dans le domaine 3, l'eau est solide.

Exercices

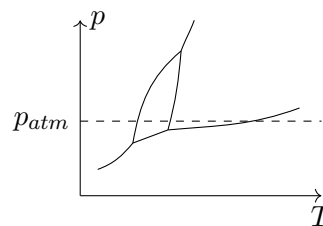
EXERCICE 1.1

- 1 Donner l'allure du diagramme (p, T) du dioxyde de carbone en y plaçant les états solide, liquide et gaz.
- 2 Préciser le nom du changement d'état qui permet de passer de l'état solide à l'état liquide.
- 3 Le point triple est un point remarquable de ce diagramme. Quelle est la particularité de ce point ?
- 4 Un autre point remarquable est le point critique. Quelle est la particularité de ce point ?

EXERCICE 1.2

Certains corps existent sous plusieurs états solides. Par exemple, le soufre existe sous la forme α et β . Sous pression atmosphérique, le passage $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ a lieu à 95°C , le passage $S_\beta \rightarrow S_l$ (liquide) à 119°C et le passage $S_l \rightarrow S_g$ (gaz) à 444°C .

- 1 Comment appelle-t-on les formes S_α et S_β ?
- 2 Attribuer les domaines du diagramme ci-contre.
- 3 Combien de points triples y a-t-il?



Pour vous aider à démarrer

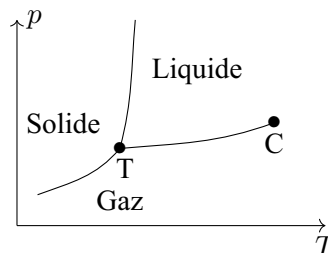
EXERCICE 1.1 Le diagramme du CO_2 n'est pas une exception.

EXERCICE 1.2 Utiliser la courbe $p = p_{atm}$ pour attribuer facilement les domaines.

Solutions des exercices

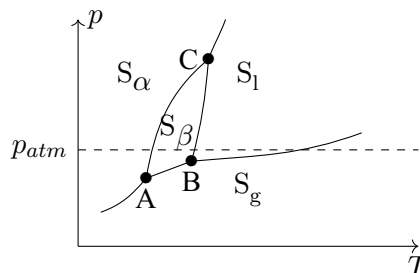
EXERCICE 1.1

- 1 Le diagramme (p, T) du dioxyde de carbone a l'allure ci-contre
- 2 Ce changement d'état s'appelle la fusion.
- 3 Au point triple, trois phases coexistent (ici : liquide, solide et gaz).
- 4 Au delà du point critique, il n'est plus possible de distinguer le liquide du gaz. Il est possible de passer de manière continue d'un état à l'autre en contournant ce point.

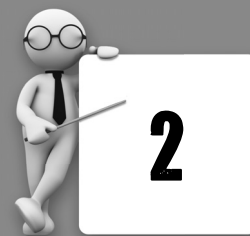


EXERCICE 1.2

- 1 S_α et S_β sont des formes allotropiques du soufre.
- 2 En augmentant la température à pression atmosphérique, on passe de l'état S_α à l'état S_β , puis à l'état liquide et enfin à l'état gazeux.
- 3 Il y a trois points triples (A, B et C) sur ce diagramme.



Décrire la composition d'un système chimique



Quand on ne sait pas !

- Un système physico-chimique est composé de plusieurs constituants physico-chimiques contenus dans un même domaine d'espace. Chaque constituant est caractérisé par sa formule chimique et son état physique (solide, liquide, gazeux, et éventuellement aqueux : dissout dans une solution).
- Lorsqu'un système ne comporte qu'un constituant, c'est un corps pur. Sinon, c'est un mélange.

EXEMPLE 1 Un verre d'eau pure ne contient que le constituant H_2O , c'est un corps pur. L'air est un mélange des constituants N_2 , O_2 et d'autres gaz, c'est un mélange.

- On décrit l'état d'un système par un ensemble de variables d'état (pression, température, masse volumique, quantité de matière...) parmi lesquelles on peut distinguer :
 - ▶ les grandeurs extensives qui dépendent de la quantité de matière contenue dans le système (la masse par exemple),
 - ▶ les grandeurs intensives qui n'en dépendent pas (la température par exemple).
- Pour décrire un mélange, on précise les grandeurs globales associées au système ainsi que les paramètres de composition et les grandeurs physiques spécifiques à chaque constituant.
- Parmi les paramètres de composition les plus souvent utilisés, on a
 - ▶ la fraction molaire x_i du constituant i : en notant n_i la quantité de matière du constituant i et $n = \sum_i n_i$ la quantité de matière totale contenue dans le système, on a :

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

- ▶ la fraction massique w_i du constituant i : en notant m_i la masse du constituant i et $m = \sum_i m_i$ la masse totale du système, on a :

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

Le reste des grandeurs pertinentes dépend de l'état physique du système, notamment l'activité qui est une grandeur SANS UNITE.

- Pour un gaz, on pourra par exemple donner, avec $p^\circ = 1 \text{ bar}$ la pression standard :

| Grandeur globale | Grandeur spécifique au constituant i |
|---------------------|--|
| Pression totale p | Pression partielle $p_i = x_i p$ avec $\sum_i p_i = p$ Activité $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$ |

- Pour une solution diluée, on pourra par exemple donner, avec $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration standard et V le volume de solution :

| Grandeur globale | Grandeur spécifique au constituant i |
|---|--|
| Concentration molaire $c = \frac{n}{V}$ Concentration massique $c_m = \frac{m}{V}$ | Concentration molaire $c_i = \frac{n_i}{V}$ Concentration massique $c_{mi} = \frac{m_i}{V}$ Activité $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ (soluté) Activité $a_{\text{solvant}} = 1$ (solvant) |

- Pour un mélange de liquides miscibles, l'activité de chaque constituant sera $a_i = x_i$. Pour un liquide seul dans sa phase, l'activité est $a = 1$.
- Pour un solide, l'activité est $a = 1$.

Que faire !

- Identifier les constituants d'un système et leur état physique.
- Connaître les différentes définitions de l'activité, pour chaque état physique.
- Déterminer l'activité de chaque constituant.

Conseils

- Noter systématiquement les états physiques des constituants pour éviter les contresens.

Exemple traité

On dissout une masse $m = 0,50 \text{ g}$ de chlorure de fer (III) FeCl_3 dans un volume d'eau $V = 100 \text{ mL}$. On donne $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 1 Lister les constituants de la solution ainsi obtenue ainsi que leur état physique.
- 2 Calculer les concentrations massique c_m , et molaire c , de la solution.
- 3 Calculer les concentrations molaire c_i , et massique c_{mi} , de chaque ion.
- 4 Calculer l'activité de chaque constituant.

► SOLUTION

- 1 La solution comporte de l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, ainsi que des ions $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ et $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$.
- 2 La concentration massique de la solution est $c_m = \frac{m}{V} = 5,0 \text{ g.L}^{-1}$. La quantité de matière dissoute est $n = \frac{m}{M_{\text{Fe}} + 3M_{\text{Cl}}}$.
La concentration molaire est donc $c = \frac{n}{V} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 3 La concentration molaire des ions Fe^{3+} est $c_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{V} = c = 3,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
La concentration massique de cet ion est $c_{m,\text{Fe}^{3+}} = \frac{m_{\text{Fe}^{3+}}}{V} = \frac{nM_{\text{Fe}}}{V} = 1,7 \text{ g.L}^{-1}$.
La concentration molaire des ions Cl^{-} est $c_{\text{Cl}^{-}} = \frac{n_{\text{Cl}^{-}}}{V} = 3c = 9,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
La concentration massique de cet ion est $c_{m,\text{Cl}^{-}} = \frac{m_{\text{Cl}^{-}}}{V} = \frac{3nM_{\text{Cl}}}{V} = 3,3 \text{ g.L}^{-1}$.
- 4 L'activité des ions est $a_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c^\circ} = 3,1 \times 10^{-2}$ et $a_{\text{Cl}^{-}} = \frac{c_{\text{Cl}^{-}}}{c^\circ} = 9,2 \times 10^{-2}$.

Exercices

EXERCICE 2.1

L'air est un mélange composé d'environ 80% de diazote N_2 et de 20% de dioxygène O_2 (proportions molaires). On s'intéresse à un système composé d'un volume $V = 1,0 \text{ m}^3$ d'air à la température $T = 25^\circ\text{C}$ et à la pression $p = 2,0 \text{ bar}$. On donne $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{N}} = 14 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 1 Quelle est la pression partielle de chaque gaz ?
- 2 Quelle est la masse molaire de l'air ?
- 3 Quelle masse de dioxygène le système contient-il ? de diazote ?
- 4 Calculer la fraction massique de chaque gaz dans l'air.

Pour vous aider à démarrer

EXERCICE 2.1

Attention à l'unité de la pression et à celle de la température !