

Chapitre 23

Description thermodynamique du corps pur en équilibre sous plusieurs phases

1 Équilibre d'un corps pur sous deux phases

1.1 Définitions

Corps pur vs. corps simple

- Un corps *simple* est une espèce chimique composé d'un seul type d'atomes. Exemple : le dioxygène, le diazote, l'hélium, ...
- Un corps *pur* est une espèce chimique composée d'un seul type de molécule.

Phase

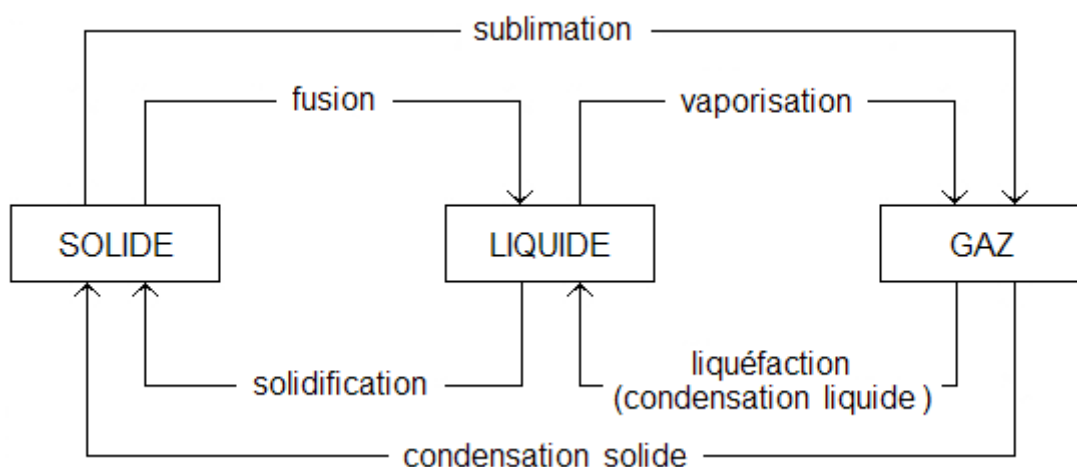
On appelle phase toute sous-partie d'un système thermodynamique dont les paramètres intensifs varient continûment avec les variables d'espace.

Transition de phase

On appelle transition de phase ou changement d'état une évolution conduisant tout ou une partie du corps pur à évoluer d'une phase à une autre.

En réalité, la notion de transition de phase dépasse le cadre des changements d'état du corps pur : transition ferromagnétique/paramagnétique pour les corps magnétiques, transition smectique/nématique pour les cristaux liquides, transition supraconductrice, ... Dans le cadre du programme, ces deux termes seront utilisés de manières équivalentes.

Les changements d'état du corps pur sont connus :



Important : ne pas confondre évaporation et vaporisation. L'évaporation est un passage de l'état liquide à l'état gazeux **sans** phénomène d'ébullition (*cf. infra*).

1.2 Variance

Variance

La variance est le nombre de "degrés de liberté" d'un système thermodynamique, nombre maximum de paramètres intensifs qu'un opérateur peut fixer librement sans rompre l'équilibre d'un système thermodynamique.

Pour le corps pur, on a la relation $v = 3 - \phi$, où ϕ est le nombre de phases du système. Si on admet l'existence d'équilibres (thermodynamiques) à plusieurs phases, on a alors :

- monophasé : $v = 2$: T et p sont libres de varier.
- diphasé : $v = 1$: si T est fixé, alors p également (et réciproquement).
- triphasé : $v = 0$: il existe un unique point (T, p) permettant l'équilibre triphasique, on l'appelle point triple.

Monovariance de l'équilibre diphasique

Le corps pur en équilibre diphasique est monovariant : un paramètre intensif fixé détermine les autres. À pression constante, le changement d'état du corps pur se fait donc de manière isotherme.

En pratique, lorsqu'elles coexistent, deux phases se distinguent par leurs masse volumique et des indices de réfraction généralement différents.

1.3 Titre massique

En réalité, la donnée de T (ou p) pour le corps pur en équilibre diphasique ne suffit pas complètement à préciser l'état du système. Il est donc nécessaire d'introduire un paramètre décrivant la répartition de matière entre les deux phases qui coexistent.

Fractions massiques/molaires

Soit un corps pur sous n phases. La fraction massique du corps dans la phase i est :

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}}$$

Le corps étant pur, cette grandeur est égale à la fraction molaire :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

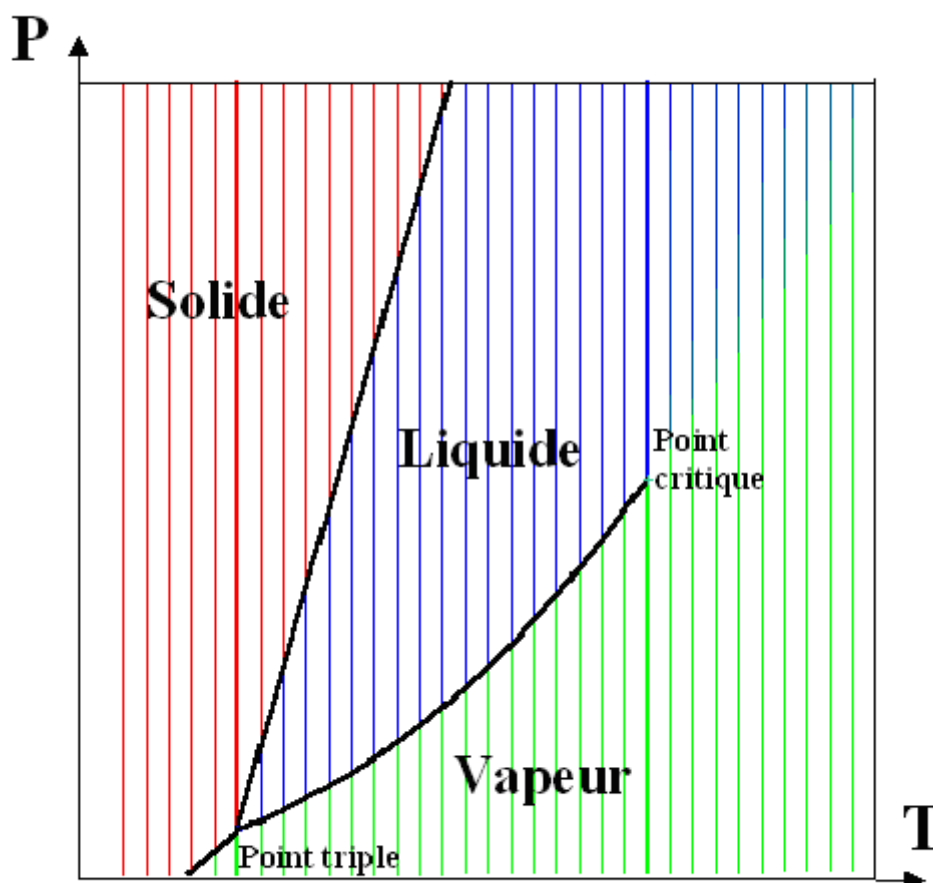
Cette égalité est vraie en vertu du fait que le corps pur possède la même masse molaire indépendamment de la phase sous laquelle il se trouve.

En revanche, les fractions volumiques sont différentes des fractions molaires/massiques (les masses volumiques des différentes phases étant différentes).

Attention : en cas de mélange de deux corps pur (on parle de mélange binaire), il n'y a plus d'identification entre les fractions molaires et massiques.

2 Diagramme (p, T) du corps pur

2.1 Allure générale

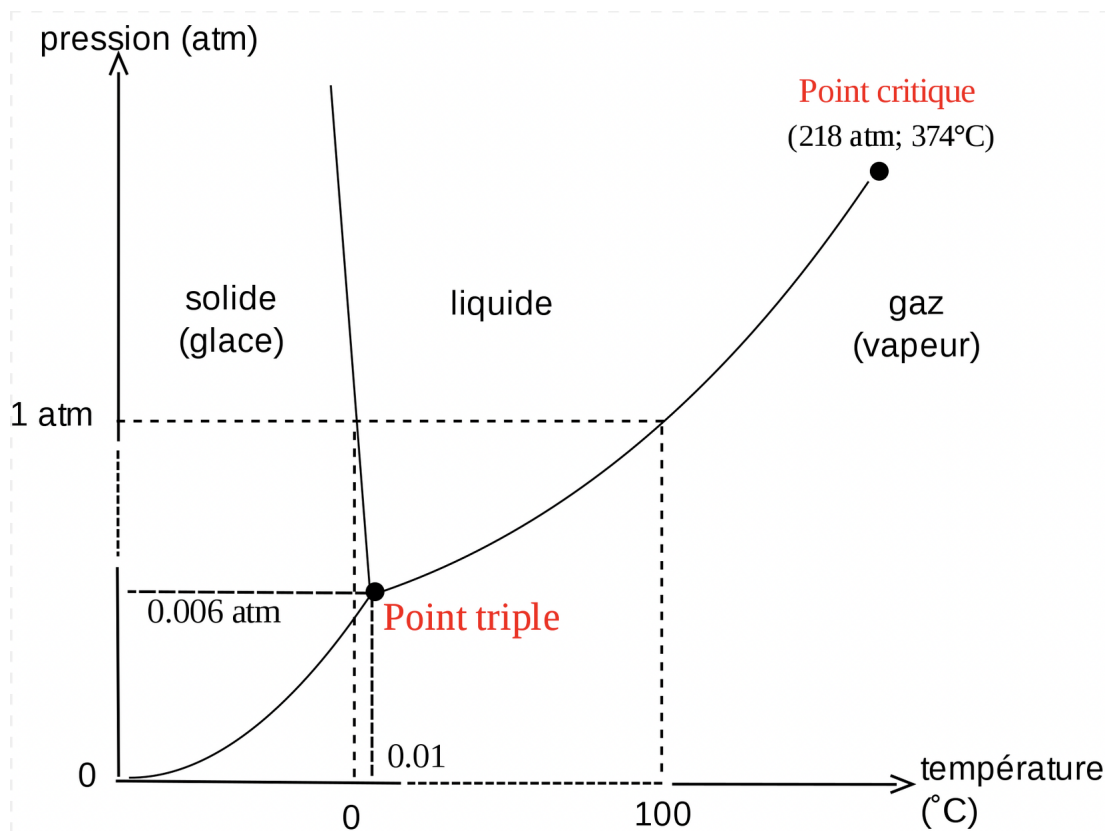


La monovariance de l'équilibre diphasique impose une relation du type $p = p(T)$ à la frontière entre les zones d'équilibre monophasique. Il s'agit des courbes de changement d'état.

À l'intersection des trois courbes correspond le point triple matérialisant l'équilibre triphasique. Quelques valeurs : pour l'eau ($T_T = 273,16 \text{ K}$, $p_T = 0,0611 \text{ bar}$), pour le diazote ($T_T = 63 \text{ K}$, $p_T = 0,13 \text{ bar}$).

L'équation des frontières est donnée par l'équation de Clapeyron (HP). Pour l'équilibre solide/liquide, c'est une droite avec une bonne approximation. On mesurera en TP la relation $p(T)$ pour le cas de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau.

2.2 Cas particulier du diagramme de l'eau



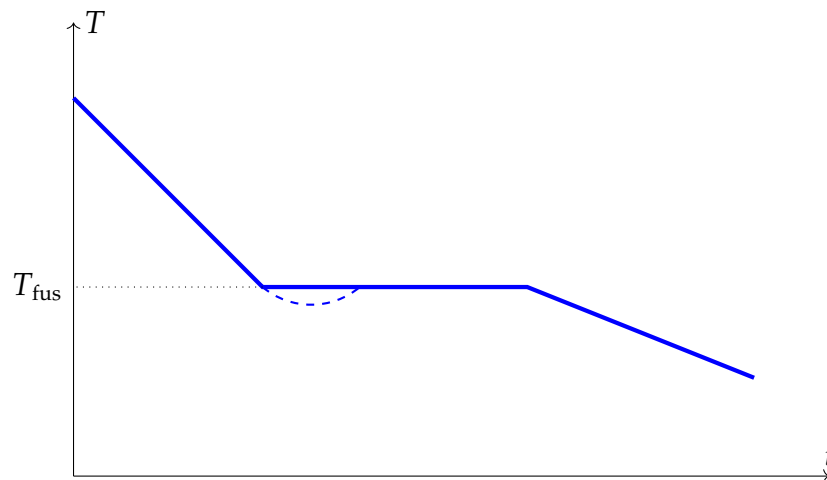
Le diagramme de l'eau (ainsi que celui du bismuth) présente une pente négative pour la courbe de fusion.

Ceci est lié (d'après la relation de Clapeyron) au fait que la glace est moins dense que l'eau liquide.

2.3 Transition solide-liquide

• On peut étudier la courbe d'analyse thermique de solidification : on refroidit le corps pur (à puissance de refroidissement constante) initialement à l'état liquide, puis on enregistre les variations de la température au cours du refroidissement du liquide.

Observations :



Cette courbe est constituée de 4 zones :

- une décroissance linéaire tant que le corps est liquide.
- un plateau à température constante égale à la température de fusion, tant que l'équilibre diphasique se maintient.
- une décroissance linéaire moins prononcée une fois que tout le corps est devenu solide.
- un léger retard à la fusion (en pointillés) : il s'agit d'un état métastable qui disparaît dès lors que le système acquiert un peu d'énergie.

• La pression a peu d'influence sur les phases condensées. Par conséquent, une variation de pression conséquente engendre une faible variation de la température de fusion.

La courbe $P_{\text{fus}} = \Pi(T)$, appelée courbe de fusion, est donc quasiment verticale, avec une pente de signe généralement positif.

La courbe de fusion ne présente pas de limitation supérieure, et est limitée dans sa partie inférieure par le point triple du corps pur.

Exception importante : L'eau, le bismuth, ...

La pente négative signifie que la phase solide est moins dense que la phase liquide.

2.4 Transition solide-gaz

La courbe $P_{\text{sub}} = \Pi(T)$ est appelée courbe de sublimation, elle est limitée dans sa partie supérieure par le point triple. Elle présente une pente positive et plus grande au niveau du point triple que la courbe de vaporisation.

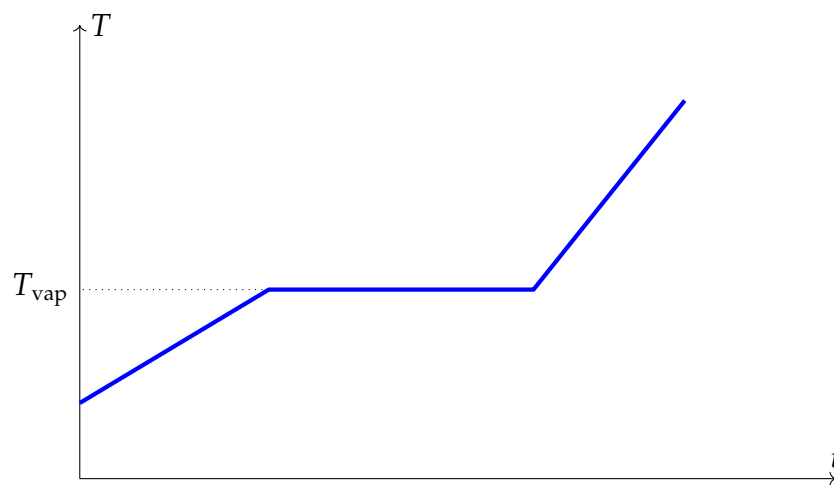
Une sublimation est réalisée soit par détente isotherme (avec nécessairement $T < T_{triple}$), ou bien par échauffement isobare ($P < P_{triple}$).

2.5 Transition liquide-vapeur

- Analyse thermique

On peut de nouveau réaliser une courbe d'analyse thermique, en partant d'un état où le corps pur est entièrement en phase liquide. On chauffe alors à P constante en mesurant la température du corps pur au cours du temps.

Observation :



- La courbe de vaporisation est limitée par deux points :

- inférieurement par le point triple
- supérieurement par le point critique.

Point critique

Au-delà du point critique, la transition L-V n'est plus observable

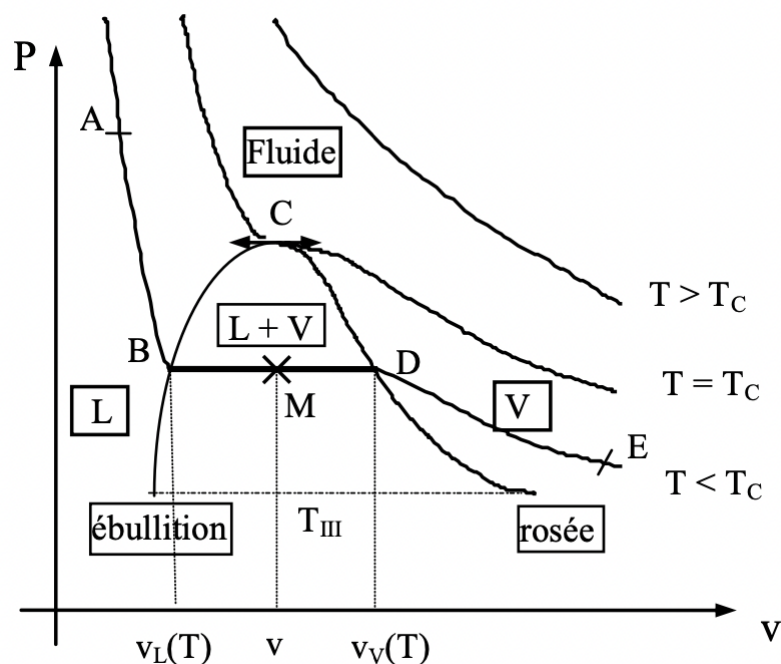
- Pression de vapeur saturante.

$P_{v,sat}$

Lors de la coexistence de gaz (vapeur) et de liquide d'un corps pur, il y a déplacement de l'équilibre (transition de phase) jusqu'à ce que la condition d'équilibre $p_{gaz} = p_{v,sat}(T)$ soit réalisée. À ce moment, l'équilibre thermodynamique est atteint.

3 Diagramme de Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur

Le diagramme de Clapeyron représente ici un couple de variable intensive : pression en fonction du volume massique. Il est important de savoir placer les phases : le liquide (phase condensée) possède un volume massique (ou molaire) plus faible que le gaz, il est donc situé à gauche.



MP2I

Suivi d'une isotherme :

- Considérons une évolution isotherme à $T < T_c$.

On part du point E , et on réalise une compression isotherme. Le volume massique diminue donc au fur et à mesure. On est initialement en présence de vapeur sèche.

En D , on croise la **courbe de rosée** : il y a alors apparition de la première goutte de liquide, on a un mélange diphasé. Jusqu'au point B , la pression reste constante tant que la température l'est, car on est en présence d'un équilibre diphasique.

On parle de palier de liquéfaction (de vaporisation si on parcourt dans l'autre sens). En continuant à diminuer v , on enrichit le mélange en phase liquide. La valeur de $p = \Pi(T)$ est appelée **pression de vapeur saturante à la température T** .

En B , on croise la courbe d'ébullition, la dernière bulle de vapeur disparaît, on a désormais une phase liquide pure.

On peut bien sûr mener la même analyse dans l'autre sens en partant de la phase liquide pure, les étapes sont alors symétriques.

- L'isotherme à $T = T_c$ (isotherme critique) passe par le point d'intersection de la courbe de rosée et de la courbe d'ébullition.

- Les isothermes pour $T > T_c$ ne présentent plus de palier, ce qui est dû au caractère supercritique du fluide, qui ne présente plus de distinction entre l'état liquide et l'état vapeur.

Allure de $p(v)$:

Noter que côté liquide, la pente de la courbe $p(v)$ est forte, lié au caractère fortement incompressible des phases condensées. Côté vapeur, on a globalement des branches d'hyperboles car le gaz peut être considéré comme parfait.

Détermination graphique de la composition du mélange**Théorème des moments**

Pour un point M appartenant à un palier d'une isotherme ($T < T_c$), en notant L le point d'ébullition et V le point de rosée de ce palier, le titre en vapeur est donné par

$$x_v = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LM}{LV}$$

Démonstration :

On a :

$$V = V_L + V_V = m_L v_L + m_V v_V \Rightarrow v = x_L v_L + x_V v_V$$

Or on a $x_L + x_V = 1$, donc :

$$v = (1 - x_v) v_L + x_v v_V \Rightarrow x_v = \frac{v - v_L}{v_V - v_L}$$

4 Fonctions d'état d'un corps pur sous deux phases

4.1 Généralités

Les deux phases d'un corps pur diphasé constituent deux sous-systèmes disjoints. On peut donc faire usage de l'extensivité des diverses fonctions d'état (eu égard aux principes de la thermodynamique).

À une température T , et à la pression d'équilibre $P = \Pi(T)$, on note u_1, h_1, s_1 respectivement les énergie interne massique, enthalpie massique et entropie massique de la phase 1 pure, et u_2, h_2, s_2 les mêmes grandeurs pour la phase 2 pure. Ces grandeurs dépendent de la température et de la pression et sont tabulées (Handbook).

Fonctions d'état

En fonction de la fraction massique en phase 1 x_1 , on a :

$$u = x_1 u_1 + (1 - x_1) u_2 \quad h = x_1 h_1 + (1 - x_1) h_2 \quad s = x_1 s_1 + (1 - x_1) s_2$$

4.2 Enthalpie et entropie de transition de phase

ℓ

Pour une transition de phase $1 \rightarrow 2$, on appelle enthalpie massique de transition de phase à la température T , la différence des enthalpies massiques du corps pur dans la phase 2 et dans la phase 1 à cette même température T et à la pression d'équilibre $P = \Pi(T)$:

$$h_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T) \equiv \ell_{1 \rightarrow 2}(T)$$

Remarques :

- On parle encore, suivant une ancienne dénomination, de chaleur latente de transition de phase.

- On définit ainsi l'enthalpie (massique) de fusion, de vaporisation, de sublimation, qui sont toutes les trois positives. Les enthalpies des changements d'état inverses ont les mêmes valeurs, mais pas le même signe. Enfin, on a nécessairement (par cycle thermodynamique) $\ell_{fus} + \ell_{vap} - \ell_{sub} = 0$, il n'y a donc en réalité que deux enthalpies de changement indépendantes parmi les six.

- Exemples de valeurs : $\ell_{fus} = 330 \text{ kJ/kg}$ pour la fusion de la glace sous 1 bar à 0°C . $\ell_{vap} = 2280 \text{ kJ/kg}$ pour l'ébullition de l'eau liquide sous 1 bar à 100°C . **Ces valeurs montrent que le transfert thermique associé aux changements d'état est bien plus important que celui des simples changements de température d'une même phase.**

En effet, la fusion d'un glaçon de 10g absorbe 3,3 kJ d'énergie interne. Pour obtenir le même transfert avec de l'eau liquide qui verrait sa température abaissée de 10°C, il faudrait une masse de 79 g d'eau. Il est donc plus intéressant de refroidir un apéritif avec un glaçon qu'en y versant de l'eau froide...

S

Pour une transition de phase $1 \rightarrow 2$, on appelle entropie massique de transition de phase à la température T , la différence des entropies massiques du corps pur dans la phase 2 et dans la phase 1 à cette même température T et à la pression d'équilibre $P = \Pi(T)$:

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T)$$

Interprétation : seconde identité thermodynamique.

On a $dH = TdS + Vdp$. Or au cours de l'équilibre diphasique, p est fixée donc $dp = 0$. Ainsi, $dS = \frac{dH}{T}$, qu'on peut intégrer entre le début et la fin du changement d'état car T est constant.

Remarque : l'entropie de changement d'état est positive dans le sens "état ordonné" vers "état désordonné". $s_{\text{fus}}, s_{\text{eb}}, s_{\text{sub}} > 0$.

4.3 Application : calorimétrie et transitions de phases

Dans un calorimètre de valeur en eau négligeable, on introduit $m = 500\text{g}$ d'eau liquide à $T_0 = 40^\circ\text{C}$. Déterminer la température finale et l'entropie créée pour chacune des situations suivantes, où on ajoute :

1. $m' = 200\text{ g}$ de glace à 0°C .
2. $m' = 300\text{ g}$ de glace à 0°C .
3. $m' = 100\text{ g}$ de glace à -10°C .

L'enthalpie massique de fusion de la glace vaut $\ell_{\text{fus}} = 334\text{ J/kg}$, la capacité thermique massique de la glace $c_g = 2150\text{ J/K/kg}$.