Changements d'états

	Sommaire					
I Équilibres diphasés						
I/A États de la matière						
I/B Diagramme (P,T)						
I/C Diagramme (P,v) (de Clapeyron)						
II Thermodynamique des transitions de phase						
II/A Enthalpie						
II/B Entropie						
III Application aux machines thermiqu	ies					
III/A Intérêt						
III/B Réfrigérateur						
III/C Pompe à chaleur $$						
% Capa	acités exigibles					
Analyser un diagramme de phase expérimental ((P,T).					
Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.						
Positionner les phases dans les diagrammes (P,T) et (P,v) .						
\bigcirc Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v) .						
Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.						
Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase.						
	L'essentiel					
	L'essentier					
E Définitions						
○ Corps pur	O Interprétations					
Phases de la matière 2	☐ Théorème des moments 6					
\bigcup Diagramme (P,T) 3 \bigcup Enthalpies de changement d'état. 8						
\bigcirc Pression de vapeur saturante 4 \bigcirc Diagramme (P,v) 5						
Titres massiques 5	Ordres de grandeur					
Enthalpie de changement d'état . 8	☐ Volumes massiques 5					
	Enthalpies de changement d'état . 9					
& Propriétés	-					
☐ Théorème des moments 6	Points importants					
Entropie de changement d'état 9	Grandeurs d'état d'équilibre diphasé 3					
:= Démonstrations	Bilan équilibre diphasé 6 Enthalpies de changement d'état . 8					
☐ Démonstrations ☐ Enthalpies de changement d'état . ☐ Détermination état final diphasé .						
☐ Théorème des moments 6 ☐ Détermination état final diphasé . 9 ☐ Entropie de changement d'état 10						
Charopie de changement d'état 10						

I | Équilibres diphasés

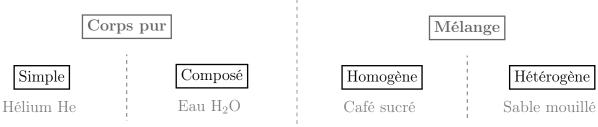
I/A États de la matière

— ✓ Définit

♥ Définition 6.1 : Corps pur

On appelle **corps pur** un système thermodynamique composé d'**un seul type** de particule : il est **simple** s'il n'est composé que d'**un seul élément chimique**, et **composé sinon**. Dans le cas contraire, on parle de *mélange*.

Exemple 6.1 : Corps purs ou non





♥ Définition 6.2 : Phases de la matière

Définition d'une phase

Zone de l'espace où les grandeurs physiques locales (pression, température, ...) varient de manière continue. Lorsque le corps évolue d'une phase à l'autre, on parle de transition de phase.

Phase ordonnée ou non

- ♦ Désordonnée : les entités la composant peuvent bouger les unes par rapport aux autres
- Ordonnée : les entités sont fixes les unes par rapport aux autres.

Différentes phases

- ♦ Solide : un solide a une forme propre, un volume propre, et peut être ordonné (cristal) ou non (verre) ;
- ♦ Liquide : un liquide est dense mais désordonné, et prend la forme de son contenant;
- ♦ Gazeux : un gaz est très peu dense et désordonné, et occupe tout le volume accessible;

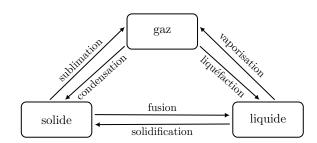


Figure 6.1 – Vocabulaire des transitions de phase

Pour une animation utilisée tout au long de ce chapitre, voir https://phet.colorado.edu/sims/html/states-of-matter/latest/states-of-matter_all.html.



Remarque 6.1 : Vocabulaire des transitions de phase

- \diamond La vaporisation regroupe deux types de transformations liquide \rightarrow gaz :
 - ▶ Ébullition : vaporisation dans la masse
 - ▶ Évaporation : vaporisation à la surface
- ♦ On appelle parfois la liquéfaction une **condensation liquide**, et la condensation une condensation solide.

Dans toute la suite, on s'intéresse à un corps pur diphasé à l'équilibre :

- ♦ Corps pur : une seule espèce chimique
- ♦ Diphasé : présente sous deux phases, par exemple liquide et gaz
- \diamond À l'équilibre : P et T sont les mêmes dans les deux phases

I/B Diagramme (P,T)

Pour chaque corps pur, on peut établir expérimentalement des diagrammes de phases qui indiquent sous quelle phase le corps se présente suivant les valeurs de certaines variables d'état. Le diagramme le plus simple est le diagramme (P,T):



Définition 6.3 : Diagramme (P,T)

Un diagramme (P,T) présente les **états d'un corps pur** avec la pression P en ordonnée et la température T en abscisse, séparés par les **courbes d'équilibre diphasé**. Il y a deux cas de diagrammes (P,T):

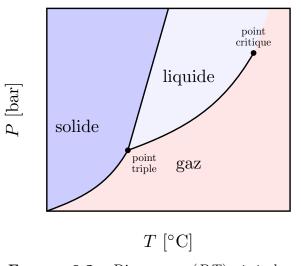


FIGURE 6.2 – Diagramme (P,T) général.

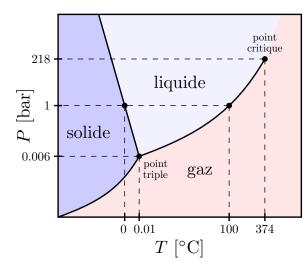


FIGURE 6.3 – Diagramme (P,T) de l'eau.

- \diamond Point triple T : seul point (P_T,T_T) où il y a coexistence des phases ¹.
- ♦ **Point critique C** : point extrême de la courbe de vaporisation. Au-delà de ce point, les phases liquide et gazeuse ne forment plus qu'une phase : on parle de **fluide supercritique** ².



🕨 Important 6.1 : Grandeurs d'état d'équilibre diphasé

La coexistence d'un corps pur sous deux phases à l'équilibre impose une dépendance de la pression avec la température :

$$P_{\text{diphas\'e}} = f(T_{\text{diphas\'e}})$$

On dit que le système est monovariant :

- \diamond Pour T fixée, il n'existe qu'une seule pression de coexistence;
- \diamond Pour P fixée, il n'existe qu'une seule température de coexistence.

^{1.} Voir https://www.youtube.com/watch?v=XEbMHmDhq2I.

^{2.} Voir https://www.youtube.com/watch?v=zv4sE7R8Q04 et https://planet-terre.ens-lyon.fr/ressource/fluide-supercritique.xml.



♥ Définition 6.4 : Pression de vapeur saturante

Dans le cas spécifique de l'équilibre liquide-vapeur, la pression d'équilibre est appelée **pression** de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$. Par exemple, pour T fixée :

- $\Diamond P < P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow \text{système sous forme de vapeur dite sèche};$
- $\Diamond P = P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$ équilibre diphasé, coexistence de liquide et de vapeur dite saturante;
- $\Diamond P > P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow \text{système sous forme de liquide uniquement.}$

I/C Diagramme (P,v) (de Clapeyron)

I/C) 1 Construction

À la frontière d'un changement d'état sur un diagramme (P,T), il y a coexistence de deux phases, dans des **proportions différentes**. Pour représenter l'état du système au cours du changement de phase, on utilise alors un diagramme de CLAPEYRON (P,v).

On s'intéresse ici à la construction de ce diagramme par une expérience simple : on emprisonne un gaz dans un récipient étanche et **thermostaté** à T_0 . On comprime le gaz et on mesure la pression :

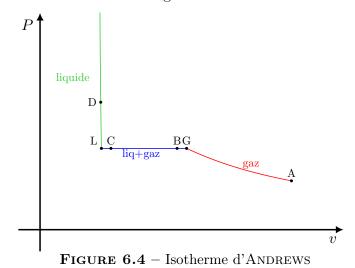
État	État A	État B	État C	État D
Schéma	gaz	gaz liquide	gaz liquide ↑	liquide
Composition	Vapeur sèche	Mélange liquide-vapeur	Mélange liquide-vapeur	Liquide uniquement

P = cte

On obtient alors l'évolution suivante en diagramme de CLAPEYRON :

 $v \searrow, P \nearrow$

Variation



Lycée Pothier 4/11 MPSI3 – 2023/2024

I/C)2Lecture



\triangleright Définition 6.5 : Diagramme (P,v)

Un diagramme (P,v) représente les états d'un corps pur avec la pression P en ordonnée et le **vo**lume massique en abscisse, donnant accès à d'autres informations sur l'équilibre liquide-vapeur :

- ♦ Isothermes d'Andrews : courbes d'évolution pour T = cte;
- ♦ Courbe de rosée : frontière entre les domaines diphasé et gazeux. On y trouve la première goutte de liquide dans un gaz;
- ♦ Courbe d'ébullition : frontière entre les domaines liquide et diphasé. On y trouve la première bulle de gaz dans un liquide;
- \diamond **Zone supercritique**: pour $T \geq T_C$, le système est sous forme de fluide supercritique, il n'y a plus de transition liquide-gaz.

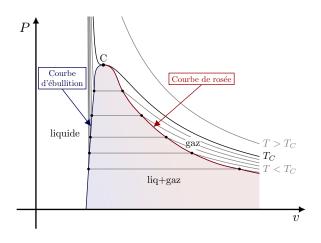
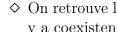


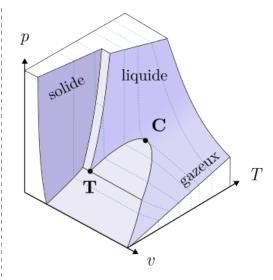
FIGURE 6.5 – Diagramme (P,v)



Remarque $6.2: P_{sat}(T)$ et combinaison des diagrammes



- ♦ On retrouve la pression de vapeur saturante lorsqu'il y a coexistence du liquide et de la vapeur.
- ♦ Les deux diagrammes dérivent d'une version plus complète à 3 dimensions, le diagramme (P,v,T).
 - □ Un état est un point de la surface;
 - \triangleright Le diagramme (P,T) s'obtient en regardant selon v;
 - \triangleright Le diagramme (P,v) s'obtient en regardant selon T, et les isothermes sont obtenues par des coupes à T = cte.





Ordre de grandeur 6.1 : Volumes massiques

$$v_{\rm gaz} \approx 1000 v_{\rm liquide} \Leftrightarrow \rho_{\rm gaz} \approx \frac{\rho_{\rm liquide}}{1000}$$



I/C)3Théorème des moments



Définition 6.6 : Titres massiques

Soit m la masse totale du système diphasé, m_ℓ celle du liquide et m_g celle de gaz. On définit les titres massiques en gaz et en liquide tels que :

$$x_g = \frac{m_g}{m_g + m_\ell} \qquad \text{et} \qquad x_\ell = \frac{m_\ell}{m_g + m_\ell} \qquad \text{tels que} \qquad x_g + x_\ell = 1$$

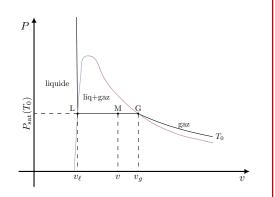


Propriété 6.1 : Théorème des moments

Pour un équilibre liquide-gaz à T_0 , $P_{\text{sat}}(T_0)$ et pour v = V/m fixé, les titres massiques se lisent sur un diagramme (P,v) tels que

$$x_{\ell} = \frac{MG}{LG} = \frac{v_g - v}{v_g - v_{\ell}}$$
 et
$$x_g = \frac{ML}{LG} = \frac{v - v_{\ell}}{v_g - v_{\ell}}$$

$$x_g = \frac{ML}{LG} = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}$$





V Démonstration 6.1 : Théorème des moments

Soit V_g et V_ℓ les volumes de gaz et de liquide, et $V = V_g + V_\ell$ le volume total.

$$v = \frac{V_g}{m} + \frac{V_\ell}{m}$$

$$\Leftrightarrow v = \frac{m_g v_g}{m} + \frac{m_\ell v_\ell}{m}$$

$$\Leftrightarrow v = x_g v_g + x_\ell v_\ell$$

$$\Leftrightarrow v = (1 - x_\ell) v_g + x_\ell v_\ell$$

$$\Leftrightarrow x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} \quad \text{et} \quad x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}$$



🖤 Interprétation 6.1 : Théorème des moments

Ce résultat est intuitif : il y a d'autant plus de gaz que son volume moyen est proche de celui de la phase gazeuse pure, c'est-à-dire que M est proche de G!



Remarque 6.3 : Théorème des moments

- \diamond Quelle que soit la variable extensive Y (enthalpie ou entropie par exemple), on peut démontrer le théorème des moments avec y, y_{ℓ} et y_{g} .
- ♦ Le théorème reste valable pour les grandeurs molaires.





🖊 Important 6.2 : Bilan équilibre diphasé

Pour connaître la composition et l'état d'un système diphasé, il suffit de préciser :

- \diamond la pression **ou** la température : en connaissant l'un, on déduit l'autre par le diagramme (P,T); à T connue un changement d'état se fait à pression fixée et inversement;
- ♦ titre massique ou le volume massique :
 - De Le théorème des moments permet d'avoir les fractions massiques à partir du volume massique;
 - $\triangleright v = x_g v_g + x_\ell v_\ell$ permet d'avoir le volume massique à partir des fractions massiques

Pour connaître les phases en présence, on pose une hypothèse puis on vérifie la cohérence des résultats obtenus.



♥ Application 6.1 : Équilibre de l'eau

On place une masse $m=10\,\mathrm{g}$ d'eau liquide dans une enceinte de volume $V=10\,\mathrm{L}$ initialement vide. Cette enceinte est maintenue à la température $T=373\,\mathrm{K}$. On donne $v_g(373\,\mathrm{K})=1,673\,\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{kg}^{-1}$ et $v_\ell(373\,\mathrm{K})=1,04\times10^{-3}\,\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{kg}^{-1}$.

Calculer le volume massique moyen v du système et en déduire les phases présentes dans l'état final ainsi que les titres en vapeur et en liquide.

♦ Volume massique moyen : $v = V/m = 1 \,\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{kg}^{-1}$

♦ Eau liquide pure : $x_{\ell} = 1 \Rightarrow v = v_{\ell}$ impossible

 \diamond Eau gazeuse pure : $x_q = 1 \Rightarrow v = v_q$ impossible

 \diamond Équilibre diphasé : $x_g = 0.60$ et $x_\ell = 0.40$

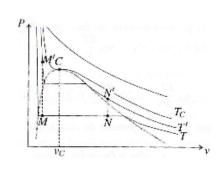
$\overline{\mathrm{I/C}}$ 5 Application : stockage des fluides

Le stockage des gaz est problématique du fait de leurs faible volume massique à pression atmosphérique et température ambiante : $v_g(300\,\mathrm{K}, 1\,\mathrm{bar}) \approx 1\,\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{kg}^{-1}$. On cherche donc à les stocker sous haute pression pour réduire l'encombrement. Le point critique joue un rôle important dans le choix des conditions de stockage.

- \diamond $T_C < T_{ambiant}$: fluide supercritique, donc quelle que soit la pression le système est fluide (par exemple, $T_C(O_2) = 155 \,\mathrm{K}$).
- $\Leftrightarrow T_C > T_{\text{ambiant}}$: en comprimant le système, on fait apparaître une phase liquide en équilibre avec la phase vapeur, ce qui réduit l'encombrement du système $(v_\ell \ll v_g)$ (par exemple, T_C (butane) = 425 K).

Cependant, en cas d'échauffement accidentel (incendie par exemple), le fluide stocké évolue à volume massique constant le long d'une verticale sur le diagramme de CLAPEYRON, d'une isotherme T à une isotherme T'>T. On distingue alors deux situations :

- $\diamond v > v_C$ faible titre en vapeur, évolution MM';
- $\diamondsuit \ v < v_C$ fort titre en vapeur, évolution NN'.
- ? Pour quelle évolution le risque d'explosion de l'enceinte est-il le plus faible ?
- \Rightarrow Pour NN', on obtient du gaz et la pression est bien plus faible : moins de risque d'explosion!





Implication 6.1: Stockage des fluides

Il est essentiel que le volume massique du fluide stocké soit $\underline{\text{supérieur}}$ au volume massique critique v_C .

Thermodynamique des transitions de phase

Enthalpie II/A

Le fait de changer l'état d'un corps s'accompagne d'une variation d'énergie. C'est d'ailleurs pourquoi le changement se fait à température constante pour une pression fixée : toute l'énergie échangée est utilisée pour la réorganisation de phase du corps pur.

Définition 6.7 : Enthalpie de changement d'état

Soit A et B deux phases d'un corps pur. Pour une transformation isotherme à la température T(et donc isobare à $P = P_{\text{diphasé}}(T)$), l'enthalpie massique de changement d'état est

$$\Delta h_{A\to B}(T) = h_B(T) - h_A(T) = \ell_{A\to B}$$

que l'on appelle également chaleur latente massique de transition de phase.



Exemple 6.2 : Enthalpies de changement d'état

Soit h_s , h_ℓ et h_g les enthalpies massiques d'un système en phase solide, liquide ou gazeuse. On définit les enthalpies de changement d'état suivantes :

 $\Delta h_{\rm fus} = h_{\ell} - h_s > 0$ \diamond Fusion :

 \diamond Solidification : $\Delta h_{\rm sol} = -\Delta h_{\rm fus} < 0$

♦ Sublimation :

 $\Delta h_{\mathrm{sub}} = h_g - h_s > 0$ \Leftrightarrow Condensation: $\Delta h_{\mathrm{cond}} = -\Delta h_{\mathrm{sub}} < 0$



Important 6.3 : Enthalpies de changement d'état

Ainsi, il faut apporter de l'énergie pour passer de la phase la plus ordonnées à la moins ordonnée; on dit alors que la transition de phase est endothermique. À l'inverse, on cède de l'énergie pour passer de la moins ordonnée à la plus ordonnée; on la dit alors exothermique.



Interprétation 6.2 : Enthalpies de changement d'état

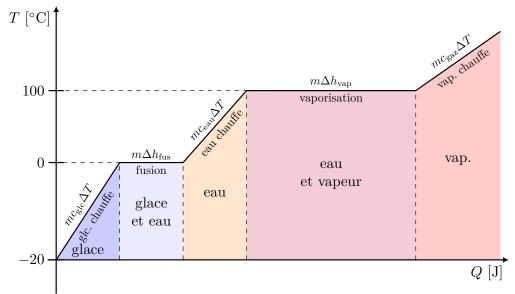


FIGURE 6.6 – Augmentation de la température de l'eau en fonction de l'énergie apportée.



♥ Ordre de grandeur 6.2 : Enthalpies de changement d'état

Il faut donc bien plus d'énergie pour changer de phase que pour chauffer une phase $(c_{\text{eau,liq}} = 4.18 \,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$.



♥ Important 6.4 : Détermination état final diphasé

- 1 **Hypothèse** : soit le système est monophasé, soit diphasé.
 - \diamond Si monophasé : on cherche T_f en prenant en compte le changement de phase.
 - ♦ Si diphasé : on exprime la masse ayant changé d'état (à tester entre phase A et phase B), sachant que l'équilibre n'est possible qu'à la température de changement d'état.
- 2 Calcul : on utilise l'additivité de l'enthalpie : $\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B$, en prenant en compte le changement de température et le changement de phase.
- 3 **Vérification**: on vérifie que le résultat soit cohérent. S'il ne l'est pas (par exemple, eau gazeuse à 300 K et 1 bar impossible), on change l'hypothèse de base et on recommence.



♥ Application 6.2 : Calorimétrie avec changement d'état

On place $m_0 = 40\,\mathrm{g}$ de glaçons à $T_0 = 0\,^{\circ}\mathrm{C}$ dans $m_1 = 300\,\mathrm{g}$ d'eau à $T_1 = 20\,^{\circ}\mathrm{C}$ à l'intérieur d'un calorimètre de capacité $C = 150\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$. Déterminer la température d'équilibre T_f , sachant que $c_{\mathrm{eau}} = 4185\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$ et $\Delta h_{\mathrm{fus}} = 330\,\mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}$.

Calorimètre
$$\Delta H_{\rm calo} = C(T_f - T_1)$$
 hypothèse Glace
$$\Delta H_{\rm eau} = m_1 c_{\rm eau}(T_f - T_1)$$
 hypothèse
$$\Delta H_{\rm glace} = m_g (h_\ell(T_f) - h_g(T_0))$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{\rm glace} = m_g \left(\underbrace{h_\ell(T_f) - h_\ell(T_0) + h_\ell(T_0) - h_g(T_0)}_{c_{\rm eau}(T_f - T_0)} \right)$$
 Additivité
$$\Rightarrow \Delta H = \Delta H_{\rm calo} + \Delta H_{\rm eau} + \Delta H_{\rm glace}$$
 Isobare et isolé
$$\Delta H = Q = 0$$

$$\Leftrightarrow 0 = (C + m_1 c_{\rm eau})(T_f - T_1) + m_g \Delta h_{\rm fus} + m_g c_{\rm eau}(T_f - T_0)$$

$$\Leftrightarrow T_f = \frac{(C + m_1 c_{\rm eau})T_1 + m_g c_{\rm eau}T_0 - m_g \Delta h_{\rm fus}}{C + m_1 c_{\rm eau} + m_g c_{\rm eau}}$$
 A.N. : $T_f = 9.5 \, ^{\circ}$ C

II/B Entropie

Avec le paragraphe précédent, il est donc évident que changer de phase s'accompagne d'une variation d'entropie, puisque le désordre augmente. On a ainsi :



♥ Propriété 6.2 : Entropie de changement d'état

Soit A et B deux phases d'un corps pur. Pour une transformation isotherme à la température T (et donc isobare à $P = P_{\text{diphasé}}(T)$), la **transition de phase est réversible** et l'entropie massique de changement d'état est

$$\Delta s_{A \to B} = \frac{\Delta h_{A \to B}}{T}$$



♥ Démonstration 6.2 : Entropie de changement d'état

Un changement d'état est réversible puisqu'il peut toujours être fait dans le sens inverse et est en équilibre permanent. Ainsi,

$$\Delta S = S_{\rm ech} + \underbrace{S_{\rm cr}}_{=0}$$
 monotherme
$$\Leftrightarrow \Delta S = \frac{Q}{T}$$
 isobare $\Delta H = Q$
$$\Leftrightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta h_{A \to B}}{T}$$

$$\Delta H = m\Delta h_{1 \to B}$$

$$\Delta S = m\Delta s_{1 \to B}$$



Remarque 6.4 : Entropie de changement d'état

On a alors Δh du même signe que Δs , ce qui explique lesquelles sont positives et lesquelles sont négatives étant donné l'augmentation du désordre.



♥ Application 6.3 : Entropie de changement d'état

Calculer l'entropie créée lors de la transformation de l'application précédente.

$$\begin{array}{lll} \text{Calorimètre} & \Delta H_{\text{calo}} = C \ln \frac{T_f}{T_1} \\ \text{Eau liquide} & \Delta S_{\text{eau}} = m_1 c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_1} \\ \text{Glace} & \Delta S_{\text{glace}} = m_g \big(s_\ell(T_f) - s_g(T_0) \big) \\ & \Leftrightarrow \Delta H_{\text{glace}} = m_g \big(\underbrace{s_\ell(T_f) - s_\ell(T_0)}_{m_g c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_0}} + \underbrace{s_\ell(T_0) - s_g(T_0)}_{m_g \frac{\Delta h_{\text{fus}}}{T_0}} \big) \\ \text{Additivit\'e} & \Rightarrow \Delta S = \Delta S_{\text{calo}} + \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{glace}} \\ \text{Isol\'e} & \Delta S = \underbrace{S_{\text{ech}}}_{=0} + S_{\text{cr}} \\ & \Rightarrow \text{A.N.} : \underbrace{S_{\text{cr}}} = 2,67 \, \text{J·K}^{-1} \end{array}$$

III

Application aux machines thermiques



Intérêt

Beaucoup de machines exploitent la transition de phase liquide-vapeur d'un fluide, puisqu'elle permet d'emmagasiner ou de fournir des énergies très importantes à partir de faibles variations des variables d'état, tout en conservant les avantages des liquides et des gaz :

- ♦ Les liquides ont une **grande capacité thermique** massique, mais une **faible compressibilité** : adaptés aux transferts **thermiques** par contact;
- ♦ Les gaz ont une **faible capacité thermique** massique, mais une **grande compressibilité** : adaptés aux transferts sous forme de **travail**.

Par exemple, un des fluides réfrigérants les plus utilisés est le R134a³ : il est tel que $\Delta h_{\rm vap} = 215 \, {\rm kJ \cdot kg}^{-1}$ alors que $c_{\rm liq} = 1.4 \, {\rm kJ \cdot kg}^{-1} \cdot {\rm K}^{-1}$: vaporiser 1 kg demande la même énergie que de chauffer

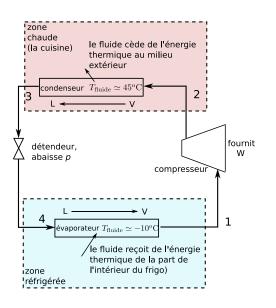
de 150 K.

III/B Réfrigérateur

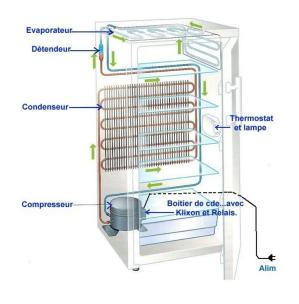


Définition 6.8 : Éléments d'une machine frigorifique

- Compresseur : le fluide y reçoit rapidement du travail, ce qui augmente sa pression et sa température (transformation adiabatique);
- 2) Condenseur/échangeur : circuit de transfert de la chaleur à la source chaude $(Q_C < 0)$;



- 3) Détendeur : le fluide y perd en pression et en température, jusqu'à $T < T_F$;
- 4) **Évaporateur** : le fluide frigorigène s'y évapore et **prélève de l'énergie** à la source froide $(Q_F > 0)$.



III/C Pompe à chaleur



Exemple 6.3 : Pompe à chaleur

