

Changements d'états

Sommaire

I Équilibres diphasés	2
I/A États de la matière	2
I/B Diagramme (P,T)	3
I/C Diagramme (P,v) (de CLAPEYRON)	4
II Thermodynamique des transitions de phase	8
II/A Enthalpie	8
II/B Entropie	9
III Application aux machines thermiques	10
III/A Intérêt	10
III/B Réfrigérateur	11
III/C Pompe à chaleur	11

Capacités 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) .
- ☐ 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

Définitions

- ☐ Corps pur 2
- ☐ Phases de la matière 2
- ☐ Diagramme (P,T) 3
- ☐ Pression de vapeur saturante 4
- ☐ Diagramme (P,v) 5
- ☐ Titres massiques 5
- ☐ Enthalpie de changement d'état 8

Propriétés

- ☐ Théorème des moments 6
- ☐ Entropie de changement d'état 9

Démonstrations

- ☐ Théorème des moments 6
- ☐ Entropie de changement d'état 10

Interprétations

- ☐ Théorème des moments 6
- ☐ Enthalpies de changement d'état 8

Ordres de grandeur

- ☐ Volumes massiques 5
- ☐ Enthalpies de changement d'état 9

Points importants

- ☐ Grandeurs d'état d'équilibre diphasé 3
- ☐ Bilan équilibre diphasé 6
- ☐ Enthalpies de changement d'état 8
- ☐ Détermination état final diphasé 9

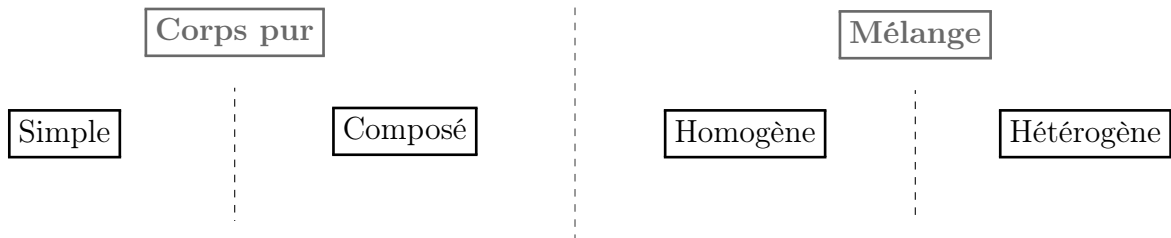
I Équilibres diphasés

I/A États de la matière

♥ 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

Phase ordonnée ou non

- ◇ Désordonnée :
- ◇ Ordonnée :

Différentes phases

- ◇ Solide :
- ◇ Liquide :
- ◇ Gazeux :

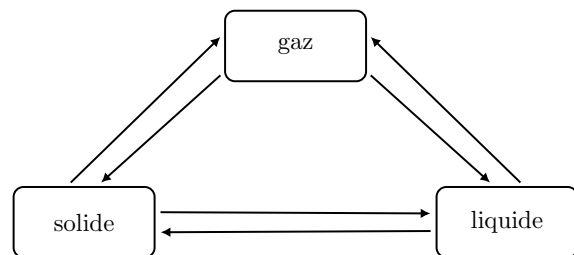


FIGURE 6.1 – Vocabulaire des transitions de phase

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

- ◇ La vaporisation regroupe deux types de transformations liquide \rightarrow gaz :
 - ▷ Ébullition :
 - ▷ Évaporation :
- ◇ 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** :
- ◇ **Diphasé** :
- ◇ **À l'équilibre** :

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) :

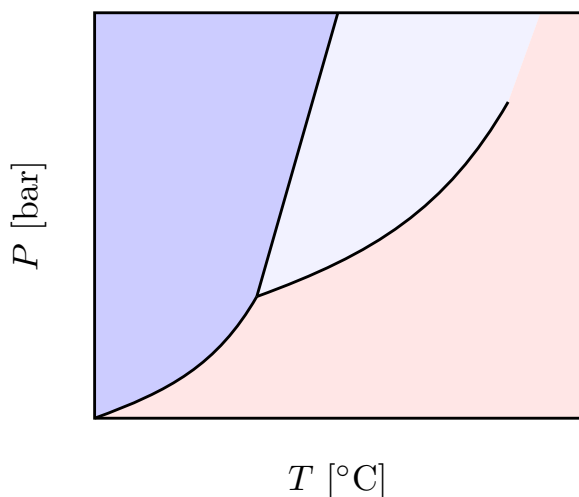


FIGURE 6.2 – Diagramme (P,T) général.

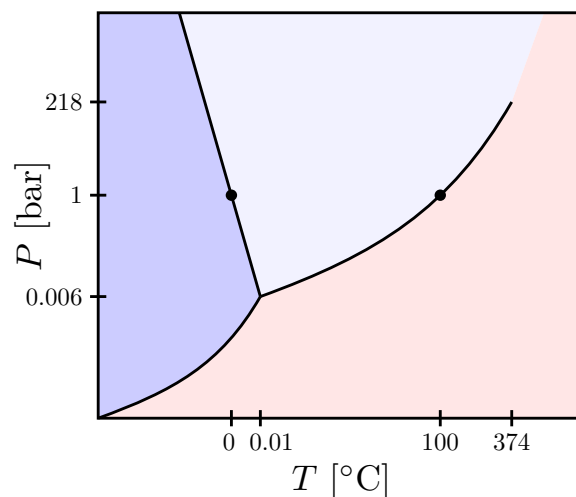


FIGURE 6.3 – Diagramme (P,T) de l'eau.

- ◇ **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 :

On dit que le système est **monovariant** :

- ◇ Pour T fixée, il n'existe qu'une seule pression de coexistence ;
- ◇ 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 :

$$\diamond P < P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$$

$$\diamond P = P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$$

$$\diamond P > P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$$

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

Composition

Variation

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

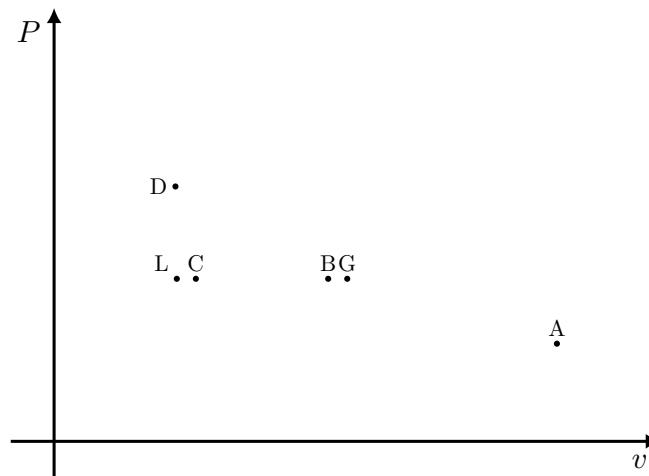


FIGURE 6.4 – Isotherme d'ANDREWS

I/C) 2 Lecture

♥ 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 **volume massique** en abscisse, donnant accès à d'autres informations sur l'équilibre liquide-vapeur :

◇ Isothermes d'ANDREWS :

◇ Courbe de rosée :

◇ Courbe d'ébullition :

◇ Zone supercritique :

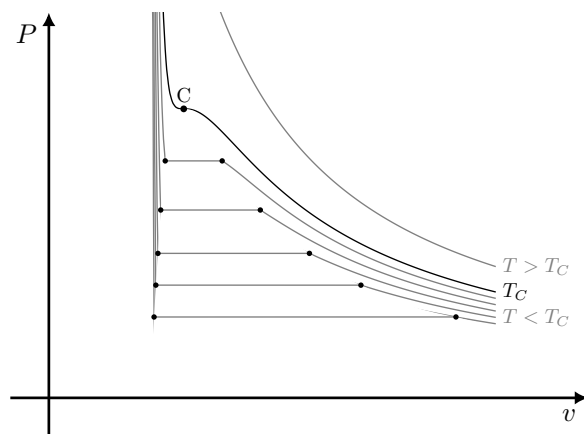


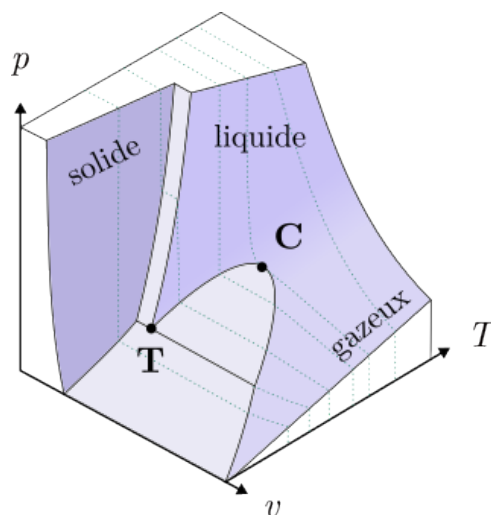
FIGURE 6.5 – Diagramme (P,v)

Remarque 6.2 : $P_{\text{sat}}(T)$ 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 ;
- ▷ Le diagramme (P,T) s'obtient en regardant selon v ;
- ▷ Le diagramme (P,v) s'obtient en regardant selon T , et les isothermes sont obtenues par des coupes à $T = \text{cte}$.



♥ Ordre de grandeur 6.1 : Volumes massiques

I/C) 3 Théorème 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 :

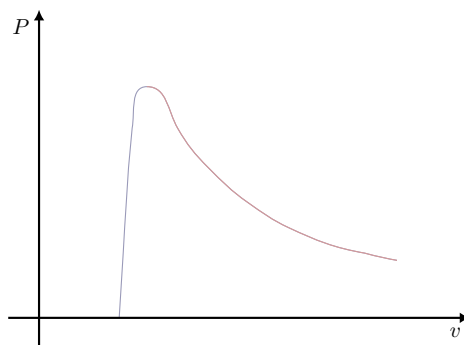
et

tels que

♥ 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

et



♥ 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.

■

♥ 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

- ◇ 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.

I/C) 4 Bilan

♥ Important 6.2 : Bilan équilibre diphasé

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

- ◇ 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 :
 - ▷ Le théorème des moments permet d'avoir les fractions massiques à partir du volume massique ;
 - ▷ $v = x_g v_g + x_\ell v_\ell$ 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 $m = 10 \text{ g}$ d'eau liquide dans une enceinte de volume $V = 10 \text{ L}$ initialement vide. Cette enceinte est maintenue à la température $T = 373 \text{ K}$. On donne $v_g(373 \text{ K}) = 1,673 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $v_\ell(373 \text{ K}) = 1,04 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

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 :

◇ Eau liquide pure :

◇ Eau gazeuse pure :

◇ Équilibre diphasé :

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 : $v_g(300 \text{ K}, 1 \text{ bar}) \approx 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. 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.

- ◇ $T_C < T_{\text{ambiant}}$: fluide supercritique, donc quelle que soit la pression le système est fluide (par exemple, $T_C(\text{O}_2) = 155 \text{ K}$).
- ◇ $T_C > T_{\text{ambiant}}$: 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, $T_C(\text{butane}) = 425 \text{ K}$).

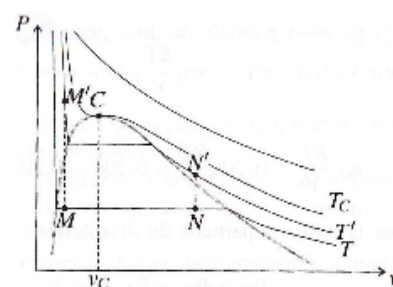
Cependant, en cas d'échauffement accidentel (incendie par exemple), le fluide stocké évolue à volume massique constant le long d'une verticale sur le diagramme de CLAPEYRON, d'une isotherme T à une isotherme $T' > T$. On distingue alors deux situations :

◇ $v > v_C$ faible titre en vapeur, évolution MM' ;

◇ $v < v_C$ fort titre en vapeur, évolution NN' .

? Pour quelle évolution le risque d'explosion de l'enceinte est-il le plus faible?

⇒



Implication 6.1 : Stockage des fluides

Il est essentiel que le volume massique du fluide stocké soit _____ au volume massique critique v_C .



II Thermodynamique des transitions de phase

II/A Enthalpie

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

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 :

◇ Fusion :

◇ Solidification :

◇ Vaporisation :

◇ Liquéfaction :

◇ Sublimation :

◇ Condensation :

♥ Important 6.3 : Enthalpies de changement d'état

Ainsi, il faut **apporter de l'énergie** pour passer de la phase la **plus ordonnée** 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

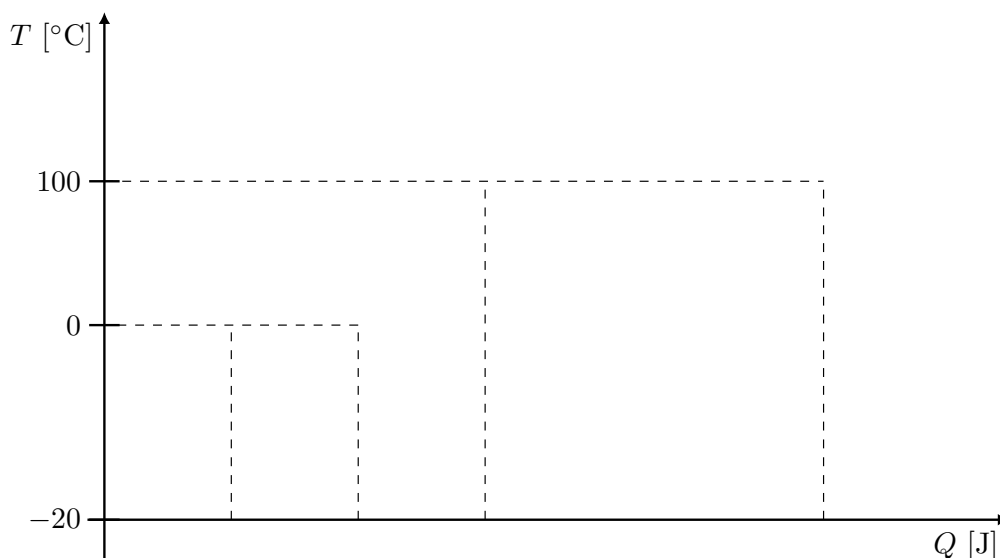


FIGURE 6.6 – Augmentation de la température de l'eau en fonction de l'énergie apportée.

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

$$\diamond \Delta h_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\diamond \Delta h_{\text{vap}} = 2,26 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

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

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

♥ 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,

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.

III Application aux machines thermiques

III/A 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 $\Delta h_{\text{vap}} = 215 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ alors que $c_{\text{liq}} = 1,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: **vaporiser 1 kg demande la même énergie que de chauffer**

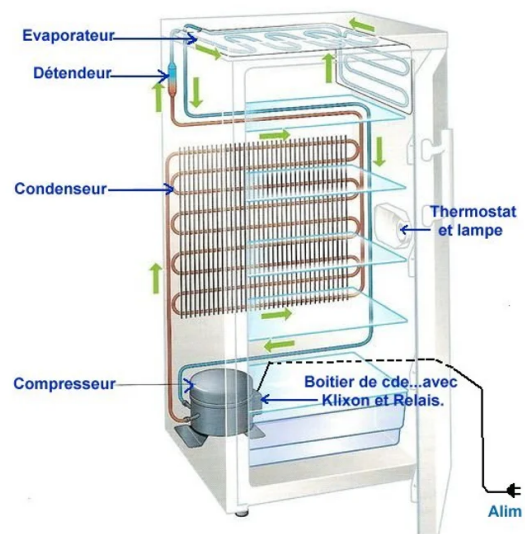
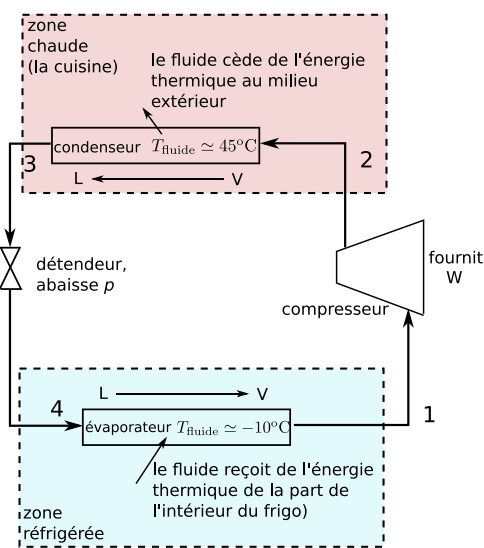
3. 1,1,1,2-tétrafluoroéthane

de 150 K.

III/B Réfrigérateur

Définition 6.8 : Éléments d'une machine frigorifique

- 1) **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

