

CHAPITRE F : CHANGEMENTS D'ÉTAT

Objectif : comprendre les propriétés des changements d'état de la matière pour les utiliser dans les machines thermiques. Exemples : historique (locomotive à vapeur) et d'aujourd'hui (centrale électrique, réfrigérateur, ...)

Jusqu'ici nous avons étudié un corps pur monophasé (une seule phase, ex : gaz), en système fermé ($n=\text{cste}$) décrit par ses variables P, V, T . Ce chapitre propose l'étude du corps pur en équilibre sous deux de ses phases (mélange diphasé, ex : gaz et liquide). Pour caractériser un corps pur diphasé en système fermé, en plus des variables P, T, V usuelles se rajoute la fraction massique x des phases qui le composent. Par exemple,

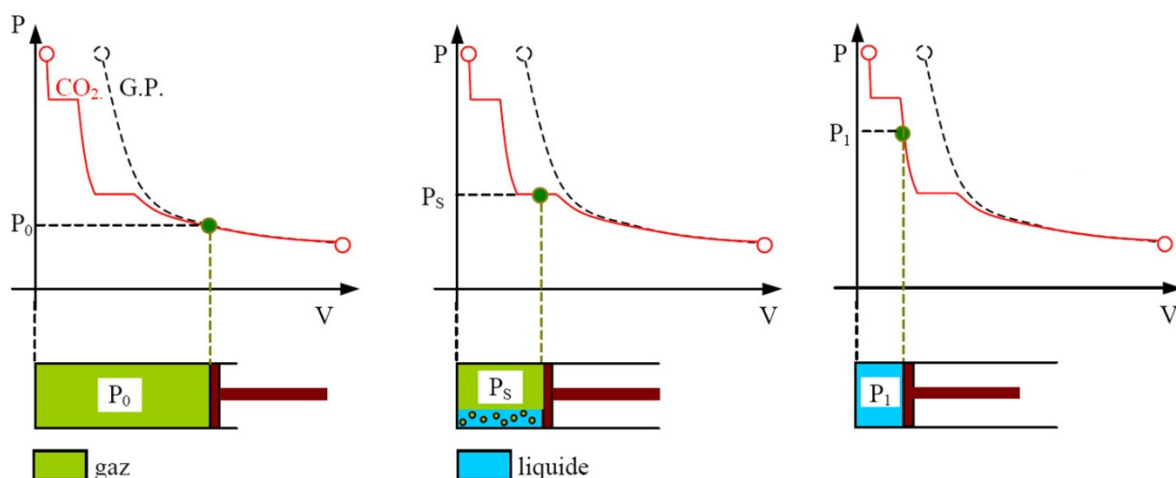
$$x = \frac{\text{masse de gaz}}{\text{masse totale du mélange diphasé}}$$

I – Propriétés des changements d'état

1/ Compression isotherme d'un gaz

Lorsque le gaz atteint la pression de vapeur saturante P_s , les premières gouttes de liquides apparaissent. Si on poursuit la compression, le volume du liquide augmente au détriment de celui du gaz qui reste à pression constante P_s , ceci jusqu'à disparition de la dernière bulle de gaz.

Un changement d'état isotherme se produit à pression constante, P_s , pression de vapeur saturante.



Dans un diagramme de Clapeyron, le tracé de l'expérience présente donc un palier de pression constante à P_s .

Remarque : si on poursuivait la compression, on pourrait observer un deuxième palier pour le changement d'état suivant liquide → solide. Voir sur e-campus la vidéo sur la cristallisation de l'eau à haute pression.

A partir de l'état liquide l'isotherme peut se décrire dans l'autre sens pour revenir à l'état gazeux. C'est une transformation qui présente les critères de la réversibilité (c.f. chap. D): pressions et températures des sous-systèmes (liquide et gaz) restent égales pendant le changement de phase. Les conditions d'un changement d'état sont proches de ceux d'une transformation réversible. Sauf cas particuliers, on retiendra qu'

Un changement d'état est une transformation réversible.

Interprétation microscopique du changement d'état gaz → liquide :

- Aux basses pressions, les molécules sont très éloignées entre elles, le gaz est bien décrit par le modèle du gaz parfait où les interactions entre molécules sont négligeables.
- Lorsque la pression augmente, les interactions attractives¹ entre molécules deviennent significatives mais l'agitation thermique reste prépondérante, le corps reste gazeux (ex : modèle de van der Waals pour un gaz à haute pression).
- Lorsqu'on atteint P_s , les interactions attractives prennent le dessus, les molécules se lient entre elles pour donner une matière plus condensée, c'est le changement d'état gaz → liquide.

Ces considérations microscopiques permettent de comprendre que si la température augmente, une pression P_s plus importante sera nécessaire vaincre l'agitation moléculaire et obtenir les premières gouttes de liquide.

$P_s(T)$ est une fonction croissante.

2/ Courbes de saturation dans Clapeyron

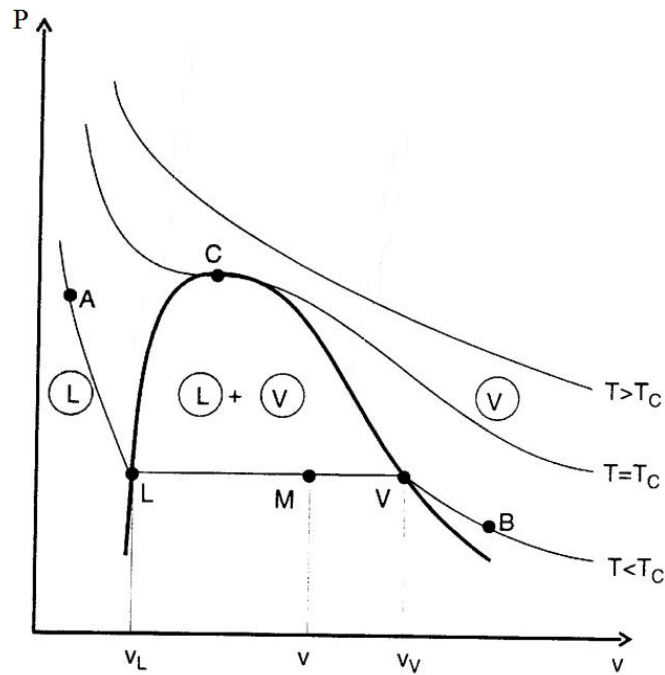
Lorsque la compression isotherme est réalisée à plus haute température, le palier d'équilibre gaz-liquide se réduit. Il disparaît à la température T_C , appelée température critique. Au-delà de cette température, il n'y a plus de séparation entre l'état gazeux et l'état liquide, le fluide a les propriétés continues d'une seule phase. On l'appelle état ou phase critique.

Exemple : propriétés de solvant du CO_2 à l'état critique utilisées pour extraire la caféine du café

Les raisonnements précédents nous permettent de tracer l'allure des courbes de saturation dans le diagramme de Clapeyron. La courbe de rosée et la courbe d'ébullition se rejoignent pour former une courbe en cloche :

- au-dessus de T_C le fluide est dans la phase critique
- la région de gauche correspond aux fortes densités, on y trouve la phase liquide
- la région de droite est celle de la phase vapeur
- sous la cloche co-existent liquide et gaz

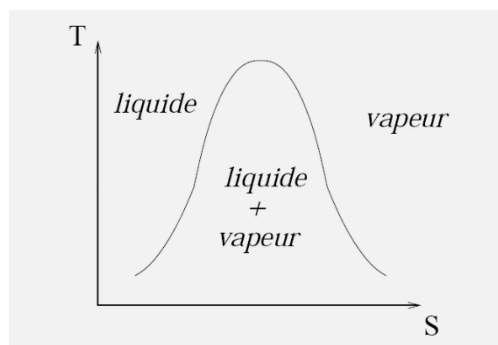
¹ un potentiel d'interaction attractif réduit la pression par rapport à celle du gaz parfait $P = P_{GP} - a(n/V)^2$ terme qu'on retrouve dans l'équation d'état de van der Waals du gaz réel.



Théorème des moments : encore un avantage du diagramme de Clapeyron : lorsqu'il est tracé en fonction du volume massique, noté v , on peut lire directement la fraction massique en vapeur du mélange diphasé $x = m_G / (m_G + m_V) = LM / LV$. Dans cette expression, LM est la longueur du segment entre les points L et M dans le diagramme de Clapeyron (idem pour LV).

3/ Chaleurs latentes de changement d'état

A l'aide des capacités calorifiques, on sait maintenant calculer les entropies du gaz et du liquide. Du diagramme de Clapeyron, on peut ainsi déduire le tracé d'un diagramme (T, s) température en fonction de l'entropie massique. Ce diagramme présente la même forme de cloche pour les changements d'états. Il est complémentaire du diagramme de Clapeyron, puisque l'aire sous le tracé d'une transformation réversible correspond, en valeur absolue, à la quantité de chaleur échangée. Il est clair sur ce graphique qu'un changement d'état implique un échange de chaleur.



Concrètement au cours du changement d'état réversible et isotherme du 1), $Q = m T (s_{liq} - s_{gaz})$.

L'entropie d'un gaz (désordonné) étant bien supérieure à celle d'un liquide (ordonné), on a $Q < 0$. Cette chaleur massique correspond à la chaleur latente de changement d'état $L_{G \rightarrow L}$ de liquéfaction.

$$\begin{aligned} \text{liquéfaction } L_{G \rightarrow L} &= T (S_{\text{liq}} - S_{\text{gaz}}) < 0 \\ \text{vaporisation } L_{L \rightarrow G} &= T (S_{\text{gaz}} - S_{\text{liq}}) > 0 \end{aligned}$$

Nota bene : la chaleur latente de changement d'état dépend de la température à laquelle il se produit.

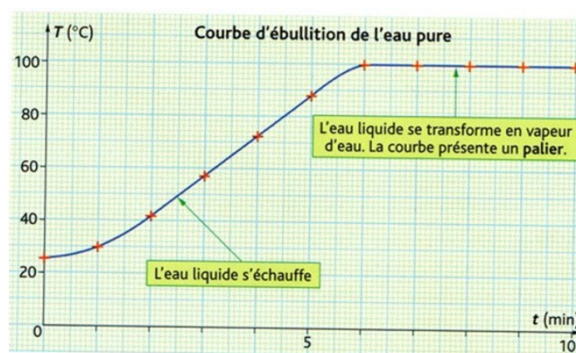
Ordres de grandeur : fusion de la glace $+ 3,3 \cdot 10^5 \text{ J.kg}^{-1}$ à 0°C
vaporisation de l'eau $+ 2,5 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$ à 100°C

4/ Diagramme des phases (P,T)

On a vu qu'un changement d'état isotherme se produit à pression constante.

L'inverse est vrai également : un changement d'état isobare se produit à température constante.

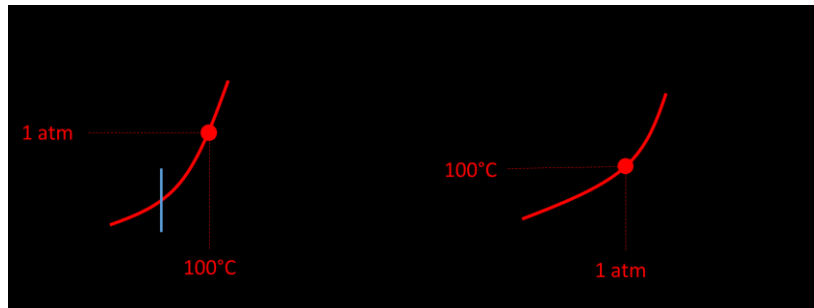
Chauffez de l'eau dans une casserole à pression atmosphérique (constante) : à partir de l'ébullition la température de l'eau restera égale à exactement 100°C jusqu'à évaporation totale du liquide (attention alors à ne pas oublier la casserole sur le feu, sa température recommence alors à augmenter très vite...).



Au cours d'un changement d'état, la pression et la température de deux phases en équilibre ne sont plus des variables indépendantes, elles sont reliées entre elles (variance $v=1$ cf. chapitre A). Dans l'expérience du 1), la pression de vapeur saturante est une fonction croissante de la température $P_s = f(T)$. Si on inverse la fonction f , ce qui revient à intervertir ordonnée et abscisse du graphique, on obtient $T_{\text{eb}} = f^{-1}(P)$ qui exprime la décroissance de la température d'ébullition à haute pression (problématique de la cuisson des pâtes au sommet du Mont-Blanc).

Le tracé dans un diagramme (P,T) des courbes de co-existence des 2 phases en équilibre est appelé diagramme de phases.

Exemple ci-dessous : (à gauche) diagramme de phase (P_s, T) eau liquide / vapeur d'eau (à droite) représentation équivalente en terme de température d'ébullition. Voir les vidéos e-campus : l'eau qui bout à 20°C, la glace qui se forme à 20°C !



Lecture du diagramme des phases :

- si $P > P_s$, alors le corps est entièrement sous forme liquide
- si $P < P_s$, le corps est sous forme gazeuse
- si $P = P_s$, alors il y a coexistence des 2 états, liquide et gaz.

Un diagramme de phase permet donc de prévoir l'état d'un corps en fonction de sa pression et de sa température. L'expérience de compression isotherme du § 1) est tracée en bleu dans le diagramme de phase.

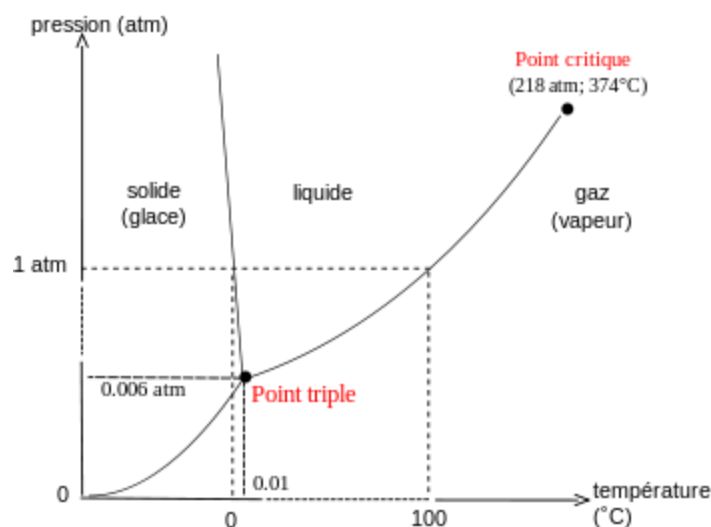
La relation de Clapeyron (non démontrée) donne la pente de la courbe de coexistence des phases I et II dans le diagramme de phase en fonction de v_I et v_{II} leurs volumes molaires respectifs :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{I \rightarrow II}}{T(v_{II} - v_I)}$$

Pour l'instant, nous avons seulement décrit la branche liquide-vapeur du diagramme de phase. Or, le terme prépondérant dans la relation de Clapeyron est la différence de volume molaire au dénominateur. On peut en déduire l'allure des 2 autres courbes de coexistence, liquide-solide et solide-gaz, et tracer l'ensemble du diagramme des phases vapeur-liquide-solide.

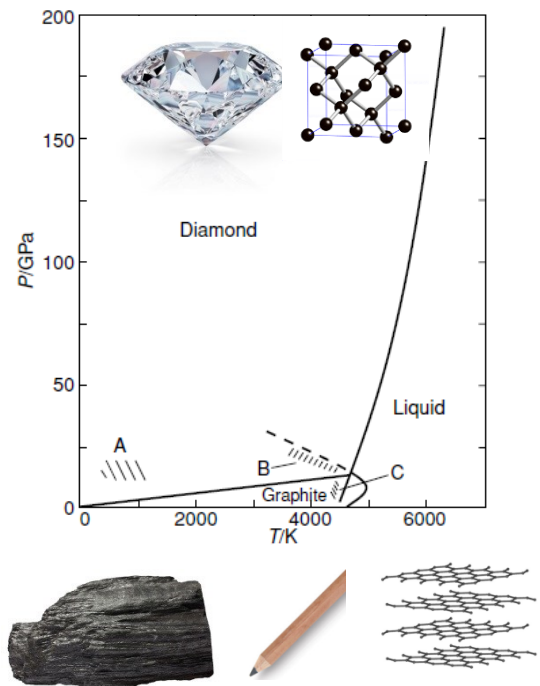
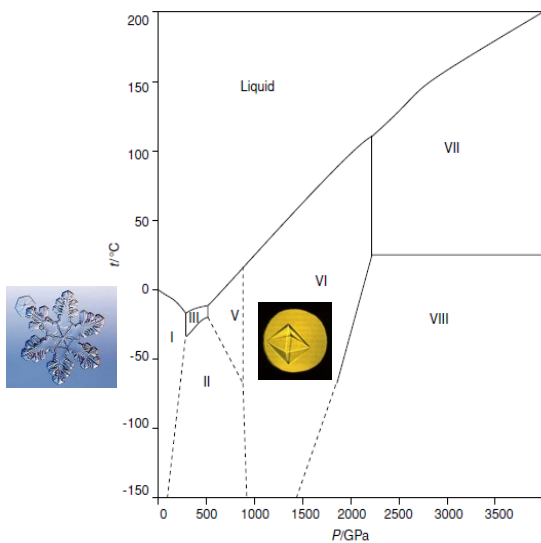
Ce type de diagramme a été mesuré et est maintenant connu pour la plupart des corps purs (c.f. Handbook of Physics and Chemistry).

L'exemple de l'eau est donné ci-dessous (N.B. : l'eau est un des rares corps où $v_G < v_L$).



Sur le diagramme de phase, on trouve deux points particuliers : le point triple T à la jonction des 3 courbes de co-existences, et le point critique C.

Pour être complet, différentes phases cristallines coexistent au sein de la phase solide. Elles correspondent à géométries d'empilement différentes des atomes dans le cristal. Ci-dessous les domaines de stabilité de différents types de glace I à VIII (à gauche). Le carbone solide peut exister sous la forme graphite (réseau hexagonal) ou diamant (réseau cubique) selon la pression et la température (à droite).



II – Machines thermiques à changements d'état

1- Intérêt des changements d'état pour les machines thermiques

Comparons dans ce qui suit les deux façons de prélever de la chaleur à une source

→ Sans changement d'état : lors d'une détente isotherme, le gaz parfait a gagné la chaleur

$$Q_{\text{détente}} = n R T_{\text{ext}} \ln (V_f / V_i)$$

→ Avec changement d'état : lors de la vaporisation du liquide, le fluide a gagné la chaleur

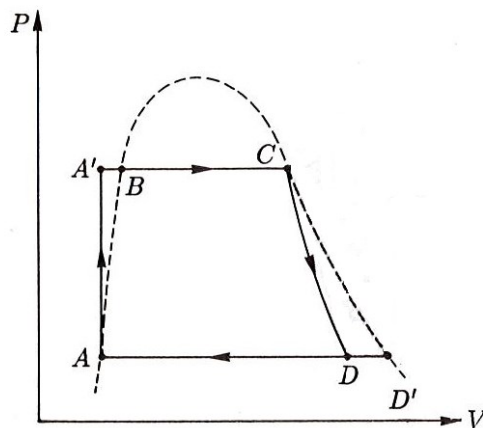
$$Q_{\text{vap}} = m L_{L \rightarrow G}$$

Application numérique : pour comparer les deux procédés, on considère une même masse d'eau (masse molaire 18 g.mol^{-1}) avec $V_f / V_i = 10$. On trouve $Q_{\text{vap}} / Q_{\text{détente}} \approx 8$

Pour une même quantité de fluide, un changement d'état permet de plus grands échanges de chaleur qu'un simple piston à gaz. C'est le premier avantage. Le deuxième vient de la nature réversible des changements d'état qui permettra de s'approcher au plus près des maximums de rendement/efficacité des machines thermiques.

2- Moteurs thermiques à vapeur : le cas des centrales électriques

Dans une centrale électrique, le travail mécanique délivré par le gaz est transformé en énergie électrique grâce à un alternateur (rendement proche de 100 %). La source chaude est obtenue par combustion du charbon ou fission nucléaire. Le cycle ABCDA fournit une description simplifiée ci-dessous



AB : l'eau liquide est comprimée avec une pompe (AA') puis chauffée par la source chaude (A'B).

BC : l'eau s'évapore ensuite au contact de la source chaude

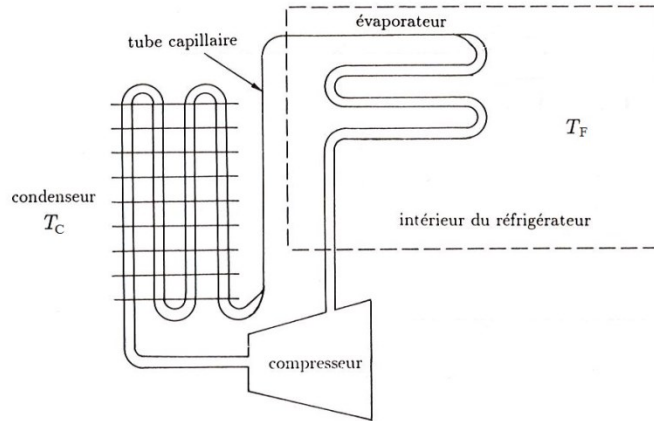
CD : c'est l'étape motrice où la vapeur d'eau se détend de façon adiabatique à travers une turbine.

DA : la vapeur se condense au contact de la source froide.

Calcul du rendement : voir l'ouvrage de C. Lhuillier et J. Rous (p. 69).

3- Réfrigérateur à fluide condensable

Dans un réfrigérateur, un fluide circule dans un circuit fermé entre l'intérieur du réfrigérateur (source froide) et l'extérieur (source chaude). On utilise généralement des fluides de type Fréon. Les hydro-fluoro-carbure (HFC) ont remplacés les chloro-fluoro-carbure (CFC) qui avaient une fâcheuse tendance à faire des trous dans la couche d'ozone, notre protection contre les UV du soleil.

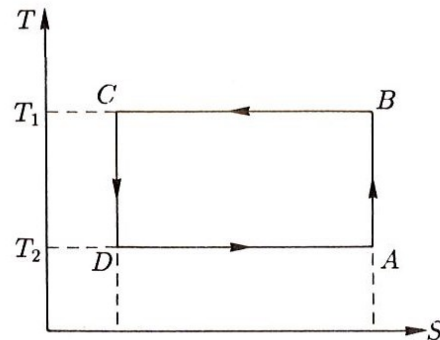
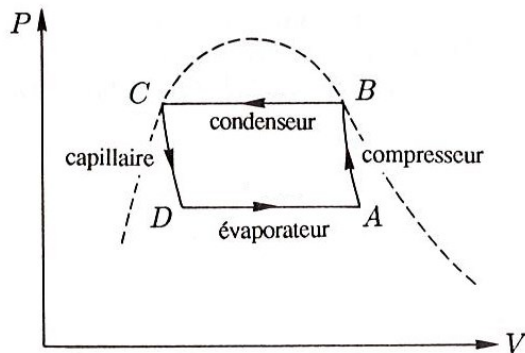


AB : compression adiabatique du gaz grâce au compresseur électrique. La pression et la température du gaz augmentent.

BC : le gaz sous pression se liquéfie dans l'échangeur au contact de la source chaude. La chaleur latente de liquéfaction est négative, donc $Q_{BC} < 0$. Le résultat de cette transformation est de chauffer la source chaude ($Q_C = -Q_{BC} > 0$), ici l'atmosphère de la pièce de cuisine.

CD : le liquide est dépressurisé de façon adiabatique dans un capillaire.

DA : le liquide s'évapore au contact de la source froide. La chaleur latente de vaporisation est positive, donc $Q_{DA} > 0$. Du point de vue de la source froide $Q_F = -Q_{DA} < 0$. On a bien atteint l'objectif recherché : on refroidit la source froide (l'air et les aliments à l'intérieur du frigo).



Calcul de l'efficacité : $e = \frac{Q_{DA}}{W} = -\frac{Q_{DA}}{Q_{DA} + Q_{BC}}$

Les changements d'états étant réversibles, pour une masse unité de fluide $m = 1 \text{ kg}$ on a :

$$Q_{DA} = T_F (S_A - S_D) > 0$$

$$Q_{BC} = T_C (S_C - S_B) = T_C (S_D - S_A) < 0$$

D'où $e = \frac{T_F}{T_C - T_F}$, l'efficacité atteinte correspond au maximum attendu pour un cycle ditherme.

Application numérique : $T_C = 300 \text{ K}$ et $T_F = 273 \text{ K}$ donne $e \approx 10$.