

Chapitre T4 – Transition de phase

Plan du cours

- I Corps pur diphasé**
 - I.1** Vocabulaire
 - I.2** Diagramme de phase (P, T)
 - I.3** Cas de l'eau dans une atmosphère inerte
- II Équilibre liquide – vapeur**
 - II.1** Diagramme de Clapeyron
 - II.2** Titre en vapeur
- III Bilans**
 - III.1** Bilan d'énergie
 - III.2** Bilan d'entropie

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- 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.
- Exploiter la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase.

Questions de cours

- Tracer l'allure générale d'un diagramme (P, T) et y placer les phases. Nommer les lignes et les points particuliers.
- Tracer l'allure générale d'un diagramme de Clapeyron (P, v) pour un équilibre liquide – vapeur et y placer les phases. Nommer les lignes et le point particulier. Tracer l'allure de quelques isothermes.
- Énoncer le théorème des moments et expliquer son interprétation graphique dans le diagramme de Clapeyron.
- Conduire un bilan d'énergie et/ou d'entropie simple pour un système qui subit une transition de phase.

Document 4 – Fluide supercritique

Les propriétés d'un fluide supercritique, telles que sa densité ou sa viscosité, sont intermédiaires entre celles d'un liquide et d'un gaz. La transition gaz – fluide supercritique ou liquide – fluide supercritique ne se remarque pas, il ne s'agit pas d'une transition de phase. La délimitation de la zone associée au fluide supercritique dans le diagramme (P, T) est arbitraire : on considère qu'un fluide dont la température et la pression sont supérieures à celles du point critique est supercritique.

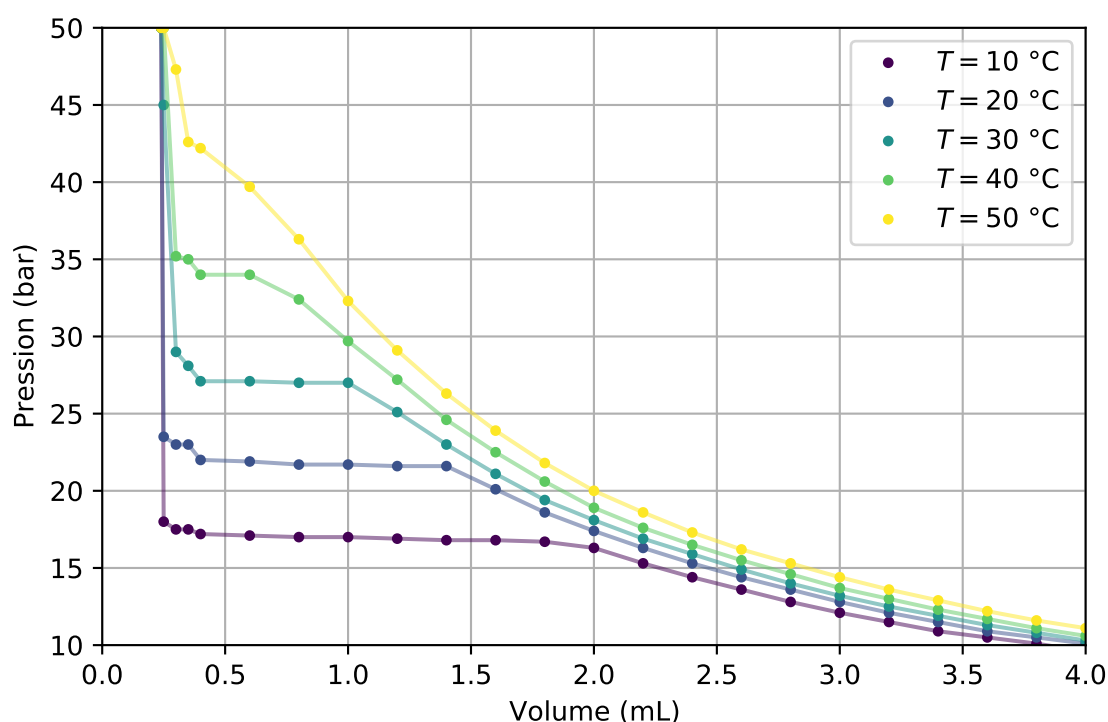
Il s'agit d'un état peu fréquent, mais exploité dans certains procédés industriels : le CO_2 , dont le point critique se situe vers $(31^\circ\text{C}, 7\text{ bar})$, est utilisé comme fluide supercritique pour décaféiner le café ou pour retirer le « goût de bouchon » des bouchons en liège.

L'actualité chimique, <https://www.youtube.com/watch?v=GER3NxsPTOA> et Fluides supercritiques et recyclage

Document 5 – Isothermes d'Andrews du SF_6

Une masse m d'hexafluorure de soufre SF_6 est enfermée dans une enceinte fermée par un piston et en contact thermique avec un thermostat à la température T . On relève l'évolution de la pression du système en fonction du volume de l'enceinte pour quelques températures.

Les courbes isothermes obtenues, appelées isothermes d'Andrews, sont représentées ci-dessous dans un diagramme de Watt (P, V) . Le système étant fermé, la masse m est constante et l'allure des courbes serait similaire dans le diagramme de Clapeyron (P, v) .



Expériences introductives

- **Compactage de canette** : après avoir porté à ébullition un peu d'eau dans une canette de soda, celle-ci est retournée dans de l'eau froide. Elle implose !
- **Un nuage en bouteille** : une bouteille en plastique contenant un peu d'alcool est comprimée avant d'être ouverte brutalement. Un nuage se forme !
- **Bouillant de Franklin** : l'eau contenue dans un ballon est portée à ébullition. Le ballon est hermétiquement fermé et refroidi avec de l'eau froide. L'eau se remet à bouillir !

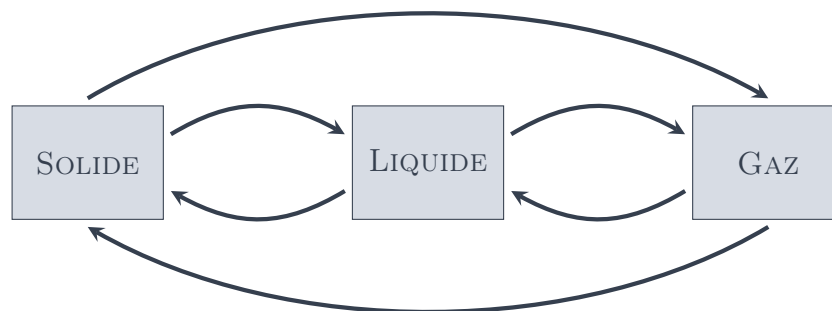
1 Corps pur diphasé

Un corps pur est un système composé d'une seule espèce chimique.

1.1 Vocabulaire

Définition

Un **corps pur** peut exister sous trois formes, appelées **phases** : solide, liquide et gaz. Le passage d'une phase à l'autre s'appelle une **transition de phase**.



Exemple :

- $L \rightarrow G$: ébullition de l'eau, évaporation de la sueur ;
- $L \rightarrow S$: formation d'un glaçon au congélateur ;
- $G \rightarrow L$: phénomène de rosée ;
- $G \rightarrow S$: formation de givre ;
- $S \rightarrow L$: glaçon dans un verre ;
- $S \rightarrow G$: eau sur mars, sodium dans une lampe spectrale, neige carbonique.

Rq : Le terme vaporisation désigne la transition de phase $L \rightarrow G$. L'évaporation correspond à la vaporisation de la surface du liquide, tandis que l'ébullition est la vaporisation du liquide par formation de bulles au cœur du liquide.

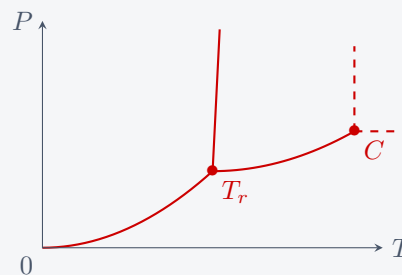
1.2 Diagramme de phase

Pour connaître la phase d'un corps pur dans un état donné, les variables intensives P et T suffisent : on utilise alors les **diagrammes de phases** (P, T) (cf. Doc. 1 et 2).

Application 1 – Diagramme de phase (P, T)

Les diagrammes de phases réels sont en général complexes, mais ils présentent une allure similaire, semblable à celle représentée ci-contre.

1. Reproduire l'allure du diagramme et indiquer les phases associées aux différents domaines du diagramme (P, T). Justifier.



Le diagramme de phase comporte plusieurs parties :

- domaine du solide (resp. **liquide**, **gaz**) : un corps pur à l'équilibre dans cette zone est **intégralement** à l'état solide (resp. liquide, gaz) ;
- ces domaines sont séparés par les **courbes de coexistence** (courbes de fusion, de vaporisation et de sublimation) : elles correspondent aux états où il peut y avoir équilibre entre deux phases distinctes ;
- l'intersection des courbes de coexistence est le **point triple** : il s'agit de l'unique couple de pression-température où les trois phases coexistent **à l'équilibre** (cf. Doc. 3) ;
- la courbe de coexistence liquide – gaz se termine au **point critique** (T_c, P_c). Pour $P > P_c$, quelle que soit la température, il ne peut y avoir d'équilibre liquide – gaz ;
- un système dont la pression et la température sont supérieures à celles du point triple passe à l'état de **fluide supercritique** : c'est un état peu courant, dont les propriétés sont intermédiaires entre celles d'un gaz et d'un liquide (cf. Doc. 4).

Définition

Pour un **corps pur** à la température T , la pression d'équilibre entre liquide et gaz s'appelle **pression de vapeur saturante** $P_{\text{sat}}(T)$. À l'équilibre :

- si $P < P_{\text{sat}}(T)$, le système n'est constitué que de gaz : on parle de vapeur sèche ;
- si $P = P_{\text{sat}}(T)$, le système est constitué à la fois du liquide et du gaz, dans des proportions variables ;
- si $P > P_{\text{sat}}(T)$, le système n'est constitué que de liquide.

Plus la pression de vapeur saturante est élevée, plus le composé est **volatil** : à 293 K, la pression de vapeur saturante de l'éther est égale à 0,59 bar, tandis que celle de l'eau n'est que de 0,023 bar. L'éther s'évapore plus facilement que l'eau à température et pression ambiantes.

1.3 Cas de l'eau dans une atmosphère inerte

L'eau a un comportement qui diffère de celui de la plupart des espèces chimiques : la glace flotte sur l'eau liquide tandis que la plupart des solides coulent dans leur liquide ; la courbe de fusion dans le diagramme de phase de l'eau est décroissante, ce qui est rare.

Application 2 – Diagramme de phase (P, T)

Le point triple de l'eau a pour coordonnées (273,16 K, 611 Pa), tandis que son point critique se situe à (374,15 °C, 221,2 bar). Sur le diagramme de phase (P, T) de l'eau, représenter les points associés aux états décrits ci-dessous.

1. *A* : fusion d'un glaçon à température ambiante.
2. *B* : ébullition de l'eau au niveau de la mer.
3. *C* : ébullition de l'eau en altitude.
4. *D* : ébullition de l'eau dans un autocuiseur.
5. *E* : un verre d'eau à l'équilibre à température ambiante, au niveau de la mer.

À 300 K, la pression de vapeur saturante de l'eau n'est que de 40 mbar. Toutefois, à température ambiante, il est possible de faire sécher du linge bien que la pression ambiante soit de 1 bar. Pour résoudre cet apparent paradoxe, il faut introduire la notion de **pression partielle**.

Pour un mélange de gaz parfaits, on a :

$$\frac{RT}{V} = \frac{P_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_i}{n_i}, \quad \text{d'où} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} \quad \text{et} \quad P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}.$$

Définition

La **pression partielle** P_i d'un des constituants d'un mélange de gaz parfaits est la pression qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul l'ensemble du volume du mélange. Elle s'exprime

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}.$$

La pression totale P_{tot} est égale à la somme des pressions partielles.

Pour décrire la situation courante où l'eau est en contact avec l'air ambiant, on considère :

- que les phases solides et liquides sont pures (pas d'air dissous dans l'eau) ;
- que la phase gaz est formée d'un mélange de gaz assimilés à des **gaz parfaits** inertes (pas de réaction chimique).

Dans ces conditions le diagramme de phase de l'eau reste inchangé, en considérant la **pression partielle en vapeur d'eau** plutôt que la pression totale de l'air ambiant. En effet l'équilibre liquide – gaz correspond à la situation où la vaporisation et la liquéfaction se produisent à la même vitesse, et seule l'eau intervient dans la transformation $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

Propriété

Le diagramme de phase (P, T) d'un corps pur en présence d'une atmosphère inerte est celui du corps pur en remplaçant en phase gaz la pression totale par la pression partielle P_i .

Application 3 – Évaporation de l'eau

Dans une pièce hermétiquement fermée, de volume $V = 40 \text{ m}^3$, on place un récipient contenant un volume $V_0 = 200 \text{ mL}$ d'eau liquide. L'air est à la pression $P_0 = 1,0 \text{ bar}$ et à la température $\theta_0 = 20^\circ\text{C}$. Son degré d'hygrométrie est $H = 60\%$. H est le rapport de la pression partielle de l'eau divisée par sa pression de vapeur saturante, valant dans ces conditions $P_{\text{sat}}(20^\circ\text{C}) = 2,4 \text{ kPa}$. On assimile la vapeur d'eau à un gaz parfait de masse molaire $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

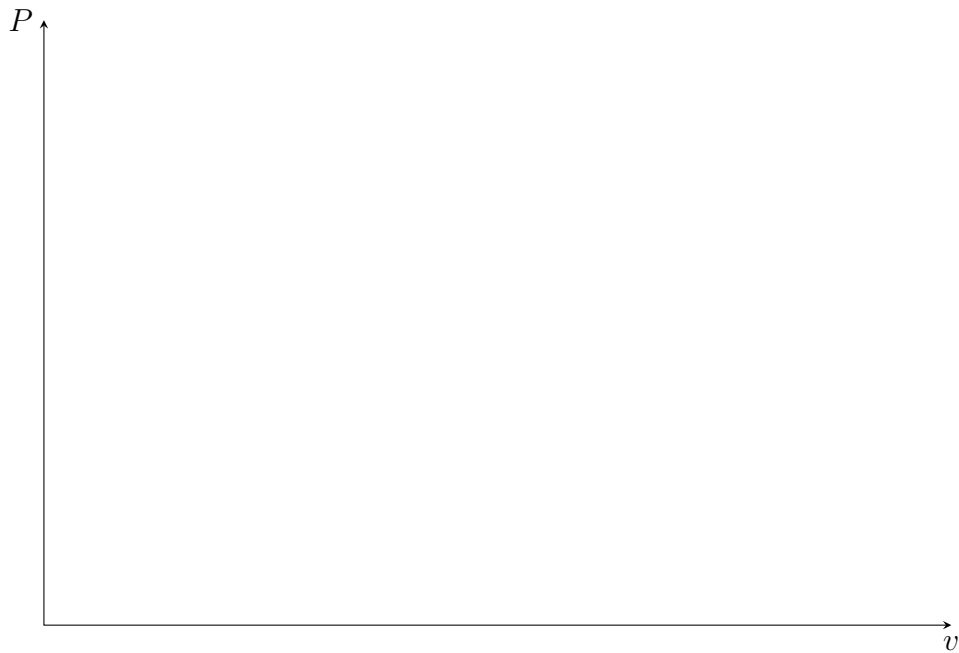
1. Calculer la masse d'eau initialement contenue dans l'atmosphère de la pièce.
2. Montrer que toute l'eau contenue dans le verre s'évapore. Quel est le degré d'hygrométrie final de l'air de la pièce ?
3. Quel volume d'eau liquide faut-il évaporer pour saturer la pièce en eau ?

2 Équilibre liquide – vapeur

Pour des valeurs de P et T données, il est possible de connaître l'état du système à partir du diagramme de phase. Dans le cas d'un équilibre liquide – vapeur, la proportion de chaque phase reste inconnue. La donnée du volume massique suffit à lever l'ambiguïté : on utilise le diagramme de Clapeyron.

2.1 Diagramme de Clapeyron

On étudie le diagramme d'un corps pur dans le diagramme de Clapeyron dans le cas d'un équilibre liquide – vapeur (cf. Doc. 5).



Le diagramme comporte plusieurs zones :

- **liquide** : un corps pur y est intégralement à l'état liquide, où le volume massique est faible (ρ élevée) ;
- **gaz** : un corps pur y est intégralement à l'état de gaz, où le volume massique est élevé (ρ faible) ;
- **fluide supercritique** : au dessus de l'isotherme T_c et pour $P > P_c$;
- **liquide + gaz** : les deux phases coexistent ; à pression fixée, les isothermes dans cette zone sont des horizontales.

Les différentes zones sont séparées par les **courbes de saturation** :

- la **courbe d'ébullition** à gauche du point critique C ;
- la **courbe de rosée** à droite de C .

2.2 Titre en vapeur

Définition

Pour un système de masse m constitué d'un corps pur à l'équilibre liquide – vapeur, on définit le **titre massique en vapeur** w_v par le rapport :

$$w_v = \frac{m_v}{m_v + m_\ell} = \frac{m_v}{m_{\text{tot}}},$$

où m_v et m_ℓ sont les masses de vapeur et de liquide.

Sur la courbe précédente :

- le point A correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur, c'est le **liquide saturant seul**, où $v_A = v_\ell$;
- le point B correspond à la disparition de la dernière goutte de liquide, c'est la **vapeur saturante seule**, où $v_B = v_v$.

Au point M , le volume massique du système est :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V_v + V_\ell}{m_v + m_\ell} = \frac{m_v v_v + m_\ell v_\ell}{m_v + m_\ell} = \left(\frac{m_v}{m_v + m_\ell} \right) v_v + \left(1 - \frac{m_v}{m_v + m_\ell} \right) v_\ell.$$

On a donc

$$v = w_v v_v + (1 - w_v) v_\ell, \quad \text{soit} \quad v = w_v (v_v - v_\ell) + v_\ell \quad \text{d'où} \quad w_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} = \frac{AM}{AB}.$$

Théorème des moments

À une température donnée, les titres en vapeur et en liquide sont liés au volume massique du système :

$$w_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} = \frac{AM}{AB} \quad \text{et} \quad w_\ell = 1 - w_v = \frac{v_v - v}{v_v - v_\ell} = \frac{MB}{AB}.$$

Rq : Ces formules peuvent être vérifiées en les appliquant aux cas limites, c'est-à-dire en A ou B . Par exemple, en A (liquide saturant), le système est entièrement à l'état liquide, donc son volume massique est celui du liquide. Les formules doivent alors donner $w_\ell = 1$ et $w_v = 0$.

Rq : La notation x_v est habituellement réservée au titre molaire. Pour un corps pur $w_v = x_v$.

Application 4 – Composition d'un équilibre liquide – vapeur à l'équilibre

À $T = 423 \text{ K}$, on donne les volumes massiques de la vapeur saturante $v_v = 0,393 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et de l'eau liquide $v_\ell = 1,09 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. On place dans une enceinte vide de volume V , maintenue à 423 K , une masse d'eau $m = 100 \text{ g}$ d'eau liquide :

- cas 1 : $V = V_1 = 50 \text{ L}$.
- cas 2 : $V = V_2 = 1 \text{ L}$.

1. Placer les points correspondant à ces états d'équilibre dans le diagramme (P, v) .
2. Dans chaque cas, déterminer la composition du système à l'équilibre.

3 Bilans

3.1 Bilan d'énergie

Dans les cas courants, les transitions de phase se font en contact avec l'atmosphère, c'est à dire à pression constante. En pratique, l'équilibre mécanique est vérifié à tout instant, ce qui justifie l'utilisation de l'enthalpie.

Corps pur diphasé

Pour déterminer l'enthalpie d'un corps pur diphasé, on exploite l'extensivité (l'additivité) de l'enthalpie. Par exemple, pour un corps pur à l'équilibre liquide – vapeur, on a

$$H = m_\ell h_\ell + m_v h_v = m(w_\ell h_\ell + w_v h_v) = m((1 - w_v)h_\ell + w_v h_v),$$

d'où

$$H = m(h_\ell + w_v \Delta_{\ell-v} h).$$

Enthalpie de changement d'état

Définition

L'**enthalpie massique de fusion** (resp. vaporisation, sublimation) à température T donnée, notée $\Delta_{\text{vap}} h(T)$ (resp. $\Delta_{\text{fus}} h(T)$, $\Delta_{\text{sub}} h(T)$) est la variation d'enthalpie massique du corps pur lors de la transition de phase à température constante.

L'enthalpie massique de fusion correspond à l'énergie à fournir pour faire fusionner un solide à $T = \text{cste}$, par unité de masse.

Un transfert thermique ne s'accompagne pas nécessairement d'un changement de température. C'est notamment le cas d'une transition de phase (cf. TP23).

Rq : Puisque l'enthalpie est une **fonction d'état**, on a

$$\Delta_{\text{sol}} h(T) = h_s - h_\ell = -\Delta_{\text{fus}} h(T), \quad \Delta_{\text{liq}} h(T) = -\Delta_{\text{vap}} h(T) \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{con}} h(T) = -\Delta_{\text{sub}} h(T).$$

Bilan

Pour conduire un bilan d'énergie, on exploite les propriétés de l'enthalpie (extensivité, additivité et fonction d'état) pour décomposer la transformation globale en une série de transformations simples, éventuellement fictives mais qui préservent l'état initial et l'état final.

Application 5 – Température d'un apéritif

Après avoir versé un fond de pastis, on remplit un verre de 15 cL d'eau fraîche à 12 °C puis on ajoute un glaçon de 9 g sortant du congélateur à −18 °C. On néglige les transferts thermiques entre l'eau et l'air/le verre.

1. Justifier que l'évolution du système {eau liquide + glaçon} est isenthalpique.
2. Calculer la température du mélange une fois le glaçon fondu.

Données : enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta_{\text{fus}} h_{\text{eau}} = 336 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; capacité thermique massique de la glace $c_g = 2,1 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Application 6 – Puissance d'un sabre laser

Dans l'épisode I La menace fantôme, Qui-Gon Jinn fait la démonstration de la puissance du sabre laser en s'attaquant à une porte blindée pour atteindre le vice-roi de la Fédération du commerce.

D'après cette scène, proposer une estimation de la puissance du sabre laser. Commenter.

Faire des sciences avec Star Wars, Roland Lehoucq. <https://youtu.be/3RCYs0N5Wsc?t=93>

Rq : Les transitions de phases sont associées à des transferts d'énergie très importants.

Exemple : Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 100 °C : $\Delta_{vap}h_{eau} = 2400 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

3.2 Bilan d'entropie

Comme pour l'enthalpie d'un corps pur diphasé on utilise l'additivité de l'entropie pour exprimer l'entropie d'un système diphasé. Par exemple pour un équilibre liquide – vapeur, on a

$$S = m_\ell s_\ell + m_v s_v = m(w_\ell s_\ell + w_v s_v) = m((1 - w_v)s_\ell + w_v s_v),$$

d'où

$$S = m(s_\ell + w_v \Delta_{\ell-v} s).$$

Définition

L'**entropie massique de fusion** (resp. vaporisation, sublimation) à température T donnée, notée $\Delta_{vap} s(T)$ (resp. $\Delta_{fus} s(T)$, $\Delta_{sub} s(T)$) est la variation d'entropie massique du corps pur lors de la transition de phase.

Rq : Comme avec l'enthalpie de changement d'état, on a

$$\Delta_{sol} s(T) = s_s - s_\ell = -\Delta_{fus} s(T), \quad \Delta_{liq} s(T) = -\Delta_{vap} s(T) \quad \text{et} \quad \Delta_{con} s(T) = -\Delta_{sub} s(T).$$

Lien entre l'entropie et l'enthalpie de changement d'état

On considère un système formé d'un corps pur diphasé (phase I et phase II) qui subit la transformation

$$(T_0, P_0, w_{II,i}) \rightarrow (T_0, P_0, w_{II,f}).$$

L'entropie est une fonction d'état : on peut calculer sa variation en choisissant une transformation en contact avec un milieu extérieur à la température T_0 et à la pression P_0 , c'est-à-dire isotherme, isobare et **réversible**.

Le premier principe sur l'enthalpie donne

$$Q = \Delta H = \underbrace{m(h_I + w_{II,f} \Delta_{I-II} h)}_{H_f} - \underbrace{m(h_I + w_{II,i} \Delta_{I-II} h)}_{H_i} = m(w_{II,f} - w_{II,i}) \Delta_{I-II} h.$$

D'autre part, le deuxième principe s'écrit

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0},$$

avec

$$\Delta S = \underbrace{m(s_I + w_{II,f}\Delta_{I-II}s)}_{S_f} - \underbrace{m(s_I + w_{II,i}\Delta_{I-II}s)}_{S_i} = m(w_{II,f} - w_{II,i})\Delta_{I-II}s.$$

On en déduit finalement

$$\Delta_{I-II}s = \frac{\Delta_{I-II}h}{T_0}.$$

Propriété

À la température T_0 , l'enthalpie massique de changement d'état et l'entropie massique de changement d'état sont liées par la relation

$$\Delta_{I-II}s(T_0) = \frac{\Delta_{I-II}h(T_0)}{T_0}.$$

Application 7 – Fonte de glace dans l'eau

Dans un récipient parfaitement calorifugé, on met un morceau de glace à la température de 0°C dans un kilogramme d'eau initialement à la température de 20°C .

1. Déterminer la masse minimale de glace nécessaire pour que l'eau soit à la température de 0°C dans l'état final.
2. Calculer dans ce cas la variation d'entropie ΔS_e de l'eau initialement à l'état liquide.
3. Même question pour ΔS_g pour l'eau initialement sous forme de glace.
4. En déduire le bilan d'entropie de l'évolution. Conclure.

Données : capacité thermique massique de l'eau liquide $c = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$; enthalpie massique de fusion de la glace $\Delta_{\text{fus}}h = 336 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; entropie massique d'une phase condensée :

$$s(T) = c \ln \frac{T}{T_{\text{ref}}} + s_{\text{ref}}.$$