

BTS 2M

Cours de physique 15 :

Changement d'état
d'un corps pur



SAINTE CROIX
SAINT EUVERTE

ORLÉANS

TABLE DES MATIERES

PARTIE COURS.....	2
I. PHASES D'UN CORPS PUR.....	2
II. ENTALPIE DE CHANGEMENT D'ETAT	2
III.EQUILIBRE LIQUIDE VAPEUR. LIQUEFACTION D'UN GAZ	3
IV.DIAGRAMME (p , V) POUR L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR (HP, c'est pour mieux comprendre ce qu'il se passe !)	4
V.DIAGRAMME (p, T). COURBE DE VAPORISATION.....	6
VI.VARIATION DES FONCTIONS D'ETAT AU COURS DE LA TRANSITION DE PHASE LIQUIDE-VAPEUR.....	7
VII.DIAGRAMME (T, P).....	8
Valeurs de T_{III} et p_{III} pour quelques corps purs :	9
Chaleurs latentes de fusion et de sublimation :	9
Allure des diagrammes (T, P)	9
VIII.SURFACES CARACTERISTIQUES D'UN CORPS PUR	10
IX.COURBES D'ANALYSE THERMIQUE.....	11
PARTIE EXERCICE	12
PARTIE EXPERIMENTALE.....	14

PARTIE COURS

I.PHASES D'UN CORPS PUR

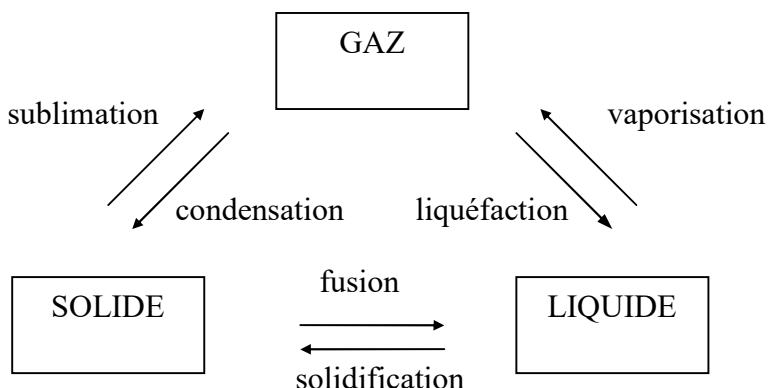
Un corps pur est constitué d'une seule espèce chimique (ex : eau distillée, diazote, fer pur).

On discerne 3 états de la matière (ou phases possibles) ; solide, liquide ou vapeur.

Une phase est une partie d'un système thermodynamique dont les paramètres d'état intensifs sont continus.

Une phase est décrite par la donnée de 2 paramètres d'état (par exemple p et T)

Lorsqu'un corps pur est présent sous une seule phase, les 2 paramètres d'état sont indépendants l'un de l'autre.



II.ENTALPIE DE CHANGEMENT D'ETAT

Pour changer d'état, un corps pur doit échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de chaleur (transfert thermique Q). Cette énergie ne sert pas à changer la température, mais à rompre (ou former) les liaisons intermoléculaires.

L'enthalpie de changement d'état ($\Delta_{\text{chnt}}H$ ou L) est souvent appelée "chaleur latente" et elle s'exprime en J/kg (enthalpie massique) ou en J/mol (enthalpie molaire).

Si $\Delta H > 0$ (transformation endothermique) : Le corps absorbe de l'énergie (Fusion, Vaporisation, Sublimation). Le désordre augmente.

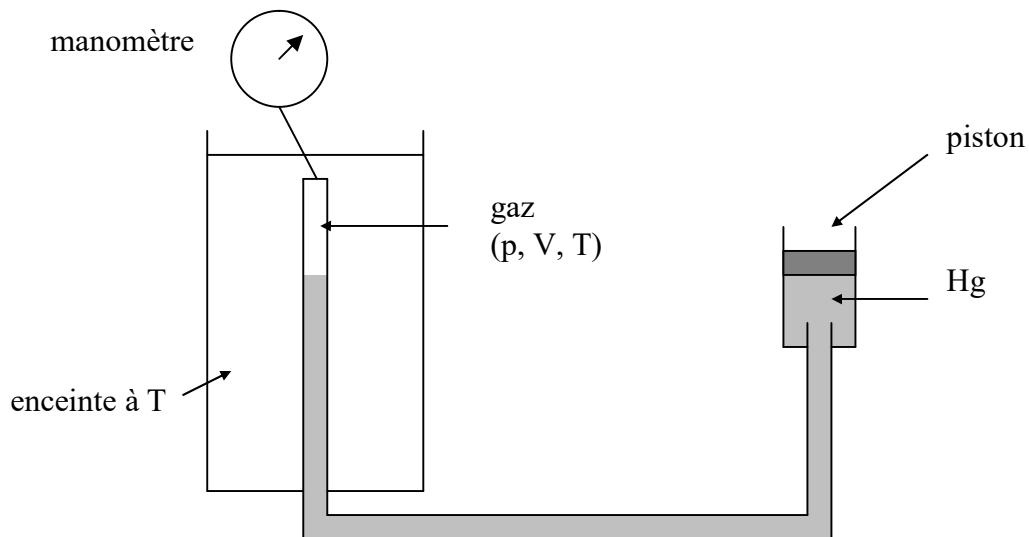
Si $\Delta H < 0$ (transformation exothermique) : Le corps cède de l'énergie (Solidification, Liquéfaction, Condensation).

Lors d'une transformation à pression constante, la chaleur Q échangée est égale à la variation d'enthalpie :

$$Q = m \cdot \Delta_{tr}h \quad \text{ou} \quad Q = n \cdot \Delta_{tr}H_m$$

III.EQUILIBRE LIQUIDE VAPEUR. LIQUEFACTION D'UN GAZ

Soit l'appareil ci-dessous :



Choisissons de travailler avec du dioxyde de carbone.

La température T est inférieure à la température critique ($T_c = 31,0 \text{ } ^\circ\text{C}$). Prenons par exemple $T = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$.

On enfonce le piston et V diminue. Pour une valeur de p , V prend une valeur V_v en même temps qu'apparaît une goutte de liquide. En continuant à enfoncer le piston, V décroît, la quantité de liquide augmente, tandis que la pression p reste constante. p reste constante pendant toute la durée de la liquéfaction, c'est à dire pendant la coexistence des 2 phases liquide et vapeur.

Quand V atteint la valeur V_l , la liquéfaction est totale. A partir de là, il faut exercer des pressions élevées pour provoquer des faibles variations de V (faible compressibilité des liquides)

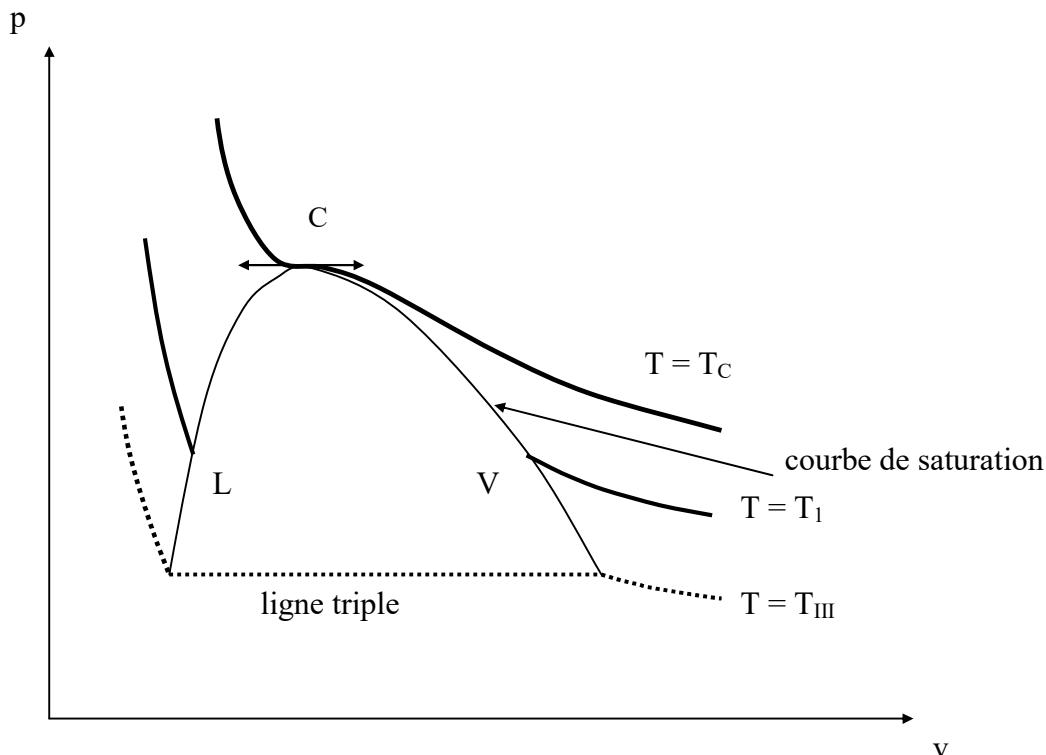
En parcourant le chemin inverse, soit en diminuant la pression, quand $V = V_l$, la première bulle gazeuse apparaît. La pression est alors égale à p et conserve sa valeur tant que $V \leq V_v$

La pression p constante est appelée pression de vapeur saturante et est notée p_s ou p_v . Le phénomène se produit tant que $T < T_c$ (T_c : température critique). La liquéfaction du gaz est impossible pour $T > T_c$

La pression p_s croît avec T .

IV.DIAGRAMME (p , V) POUR L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR (HP, c'est pour mieux comprendre ce qu'il se passe !)

Dans le diagramme de Clapeyron, l'allure des isothermes est la suivante :



La partie droite de la courbe de saturation (ensemble des points V) est la courbe de rosée, la partie gauche (ensemble des points L), la courbe d'ébullition.

La partie horizontale de l'isotherme $T = T_1$ est appelée palier de vaporisation ou palier de liquéfaction.

Le palier de l'isotherme triple « ferme » la courbe de saturation.

On donne le nom de vapeur sèche dans le domaine $[T_{III}, T_C]$ à la phase gazeuse en l'absence de liquide et de vapeur saturante à la phase gazeuse en présence de liquide.

- Systèmes monophasés : L , V ou F
Ces systèmes sont divariants (2 paramètres d'état indépendants)
- Système diphasé : L + V
La connaissance de T impose p_s . Le système est monovariant.

Au dessus de la température critique, les isothermes ne présentent plus de palier ni de rupture de pente. On se trouve en présence d'un fluide F indifférencié

Au point critique, l'isotherme admet un point d'inflexion à tangente horizontale.

Le milieu est susceptible de subir de fortes variations de densité d'où le phénomène « d'opalescence critique », cf TP.

Valeurs de T_C et p_C pour quelques corps purs

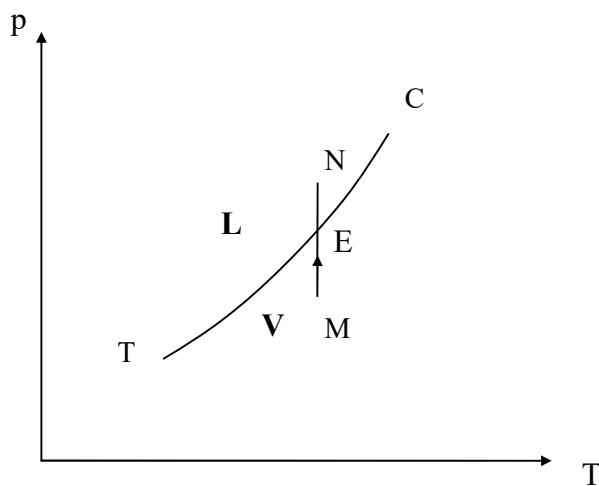
Corps	t_C ($^{\circ}\text{C}$)	T_C (K)	p_C (bar)
H_2	- 239,9	33,2	12,8
O_2	- 118,8	154,4	49,7
N_2	- 147,1	162,2	33,5
CO_2	31	304	73,9
H_2O	374,1	647,3	211
SF_6	45,5	318,2	38

V.DIAGRAMME (p, T). COURBE DE VAPORISATION

La courbe de vaporisation d'un corps pur est la courbe $p_s(T)$.
Elle est limitée par le point triple (T) et le point critique (C).

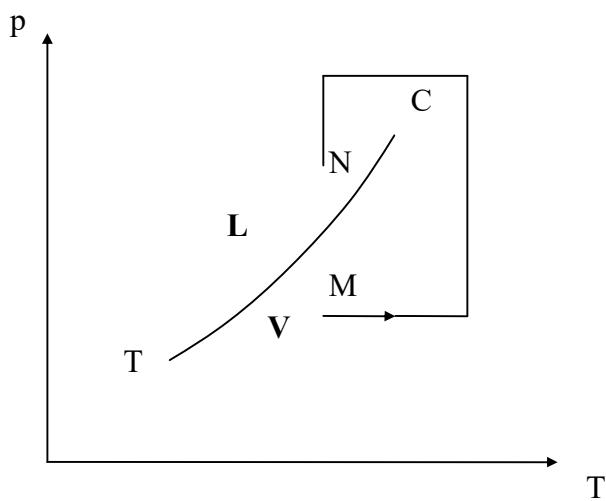
Un point E situé sur la courbe représente un état d'équilibre liquide-vapeur (monovariant).
Pour un point extérieur à la courbe, le système est divariant (p et T sont indépendants l'un de l'autre).

La compression isotherme de la vapeur sèche (point M sur le diagramme) provoque la liquéfaction de la vapeur en E, puis, quand elle est terminée, la compression du liquide pour arriver en N.



En contournant le point critique suivant le chemin MN, le corps pur passe de l'état liquide à l'état gazeux de façon continue (sans qu'intervienne une discontinuité quelconque de ses propriétés).

Au delà de p_C et T_C , il n'y a plus de différence entre le gaz et le liquide. Les propriétés de l'état correspondant sont continues et nous ne pouvons pas dire si ce sont celles d'un gaz ou d'un liquide.



VI. VARIATION DES FONCTIONS D'ETAT AU COURS DE LA TRANSITION DE PHASE LIQUIDE-VAPEUR

Soit un corps pur passant de l'état liquide (température T , pression $p_s(T)$) à l'état gazeux (température T , pression $p_s(T)$)

En se ramenant à l'unité de masse, la variation d'enthalpie Δh est égale à :

$$\Delta h = h_v - h_l \quad \text{avec} \quad \left| \begin{array}{l} h_v : \text{enthalpie massique de la phase vapeur en} \\ \text{équilibre avec la vapeur à } T \\ h_l : \text{enthalpie massique de la phase liquide en} \\ \text{équilibre avec la vapeur à } T \end{array} \right.$$

Ces grandeurs sont fonction de T seulement.

Remarque : comme l'enthalpie est une fonction d'état, Δh ne dépend pas du chemin suivi.

Δh est égale à la chaleur reçue par le système :

$$\Delta h = q_p$$

On appelle enthalpie de vaporisation à la température T la variation d'enthalpie d'unité de masse de corps pur au cours du passage de l'état liquide à l'état gazeux.

Cette enthalpie correspond à $\Delta h = h_v - h_l$. Elle est notée $l_{vap}(T)$.

$$l_{vap}(T) = h_v(T) - h_l(T) \quad l_{vap} \text{ en J kg}^{-1}$$

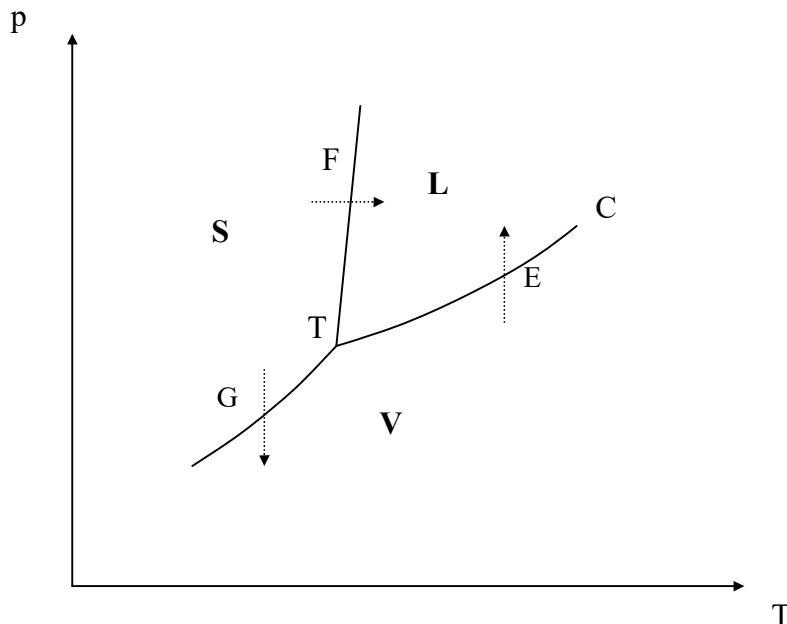
D'une façon générale, l'enthalpie de changement d'état à la température T pour passer de la phase φ_1 à la phase φ_2 est égale à :

$$l_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T)$$

L'enthalpie de changement d'état est aussi appelée chaleur latente (chaleur latente de vaporisation,...).

VII.DIAGRAMME (T, P)

Le diagramme (T, P) a l'allure suivante :



La courbe de vaporisation relie les points T et C.

Le passage de la phase liquide à la phase vapeur correspond à la vaporisation. Sur le chemin représenté en pointillés, elle a lieu en E, à la température T_E et à la pression $p_s(T_E)$

En E, le système est diphasé et monovariant.

Les 2 autres courbes prennent en compte l'équilibre du solide :

équilibre solide-liquide

équilibre solide-vapeur

Le passage de la phase solide à la phase liquide correspond à la fusion. Sur le chemin représenté en pointillés, elle a lieu en F, à la température T_F et à la pression $p_f(T_F)$

En F, le système est diphasé et monovariant.

Le passage de la phase solide à la phase vapeur correspond à la sublimation. Sur le chemin représenté en pointillés, elle a lieu en G, à la température T_G et à la pression $p_{\text{sub}}(T_G)$

En G, le système est diphasé et monovariant.

Les courbes de fusion et de vaporisation se coupent au point T. En ce point, il y a équilibre entre les 3 phases solide, liquide et vapeur

La courbe de sublimation pour laquelle il y a équilibre entre le solide et la vapeur passe aussi par le point T. Ce point est appelé point triple.

Au point triple, le système est triphasé et invariant.

Le point triple d'un corps pur attribue à ce corps un couple unique de valeurs (p_{III} , T_{III})

Valeurs de T_{III} et p_{III} pour quelques corps purs :

Corps	T_{III} (K)	P_{III} (mbar)	P_{III} (mmHg)
H_2	13,8	70,4	52,8
O_2	54,4	1,5	1,14
N_2	63,2	125	94
CO_2	216,6	5100	3900
H_2O	273,1 6	6,1	4,58

La courbe de fusion ne présente pas de point analogue au point critique et il n'est pas possible d'observer la continuité de l'état cristallin avec l'état liquide ou gazeux.

Au point triple, la pente de la courbe de sublimation est supérieure à celle de la courbe de vaporisation. La courbe de vaporisation prolongée correspond à un état métastable (surfusion) et se trouve au dessus de la courbe de sublimation.

Chaleurs latentes de fusion et de sublimation :

- Elles sont définies par :

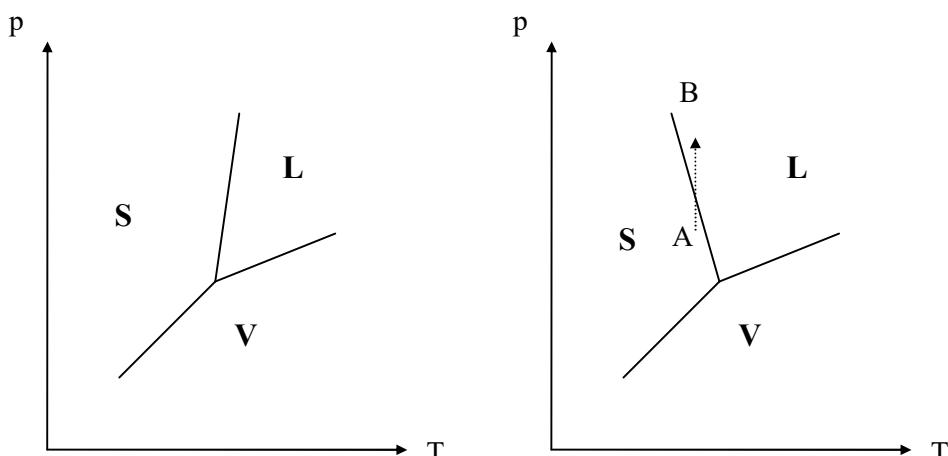
$$l_{fus}(T) = h_l(T) - h_s(T) \quad l_{fus} \text{ en } J \text{ kg}^{-1}$$

$$l_{sub}(T) = h_v(T) - h_s(T) \quad l_{sub} \text{ en } J \text{ kg}^{-1}$$

Remarque : au point triple, $l_{sub} = l_{fus} + l_{vap}$

Allure des diagrammes (T, P)

Les diagrammes (T, P) se présentent donc sous 2 formes possibles :



a) $\frac{dp_f}{dT} > 0$

b) $\frac{dp_f}{dT} < 0$ (eau)

Expérience du regel de l'eau :

Un glaçon sous la pression atmosphérique et à 0°C se met à fondre si on le comprime à température constante. Il suit le chemin (AB) sur la figure 13 b) pour se situer dans le domaine (L) de stabilité du liquide.

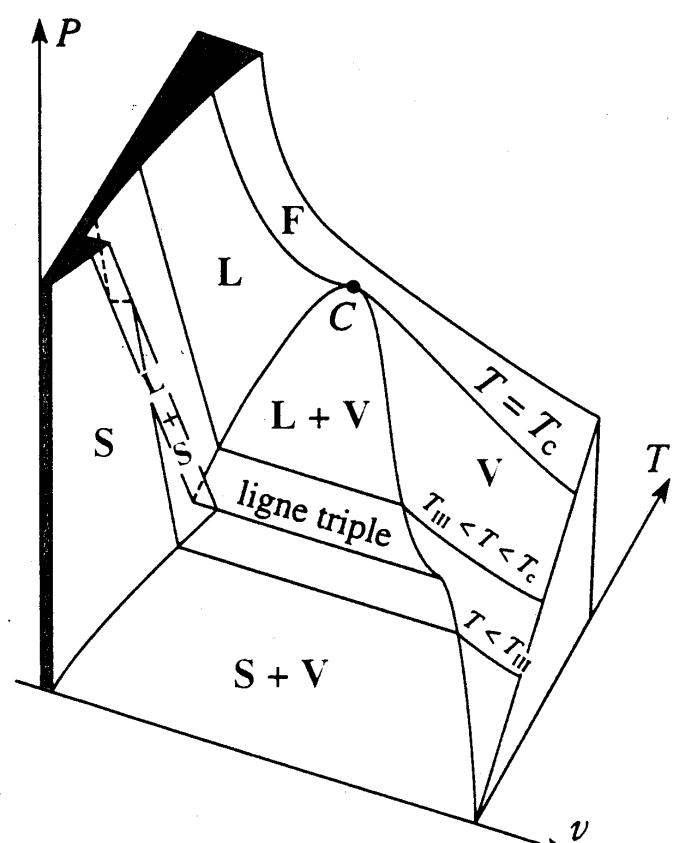
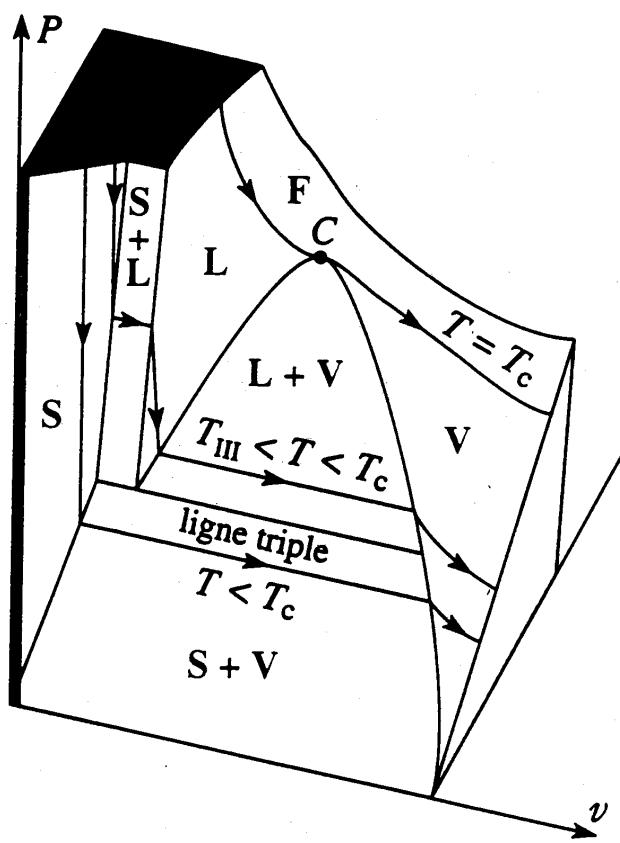
L'expérience peut se réaliser avec un fil tendu par des masses suspendues à ses 2 extrémités. Le fil (tendu par des masses suspendues à ses 2 extrémités) est posé sur un pain de glace. Sous l'effet de la pression, la glace située sous le fil se met à fondre. Le fil traverse ainsi le pain de glace. Au dessus du fil, l'eau formée sous l'effet de la pression se recongèle et le pain de glace retrouve son aspect initial à la fin de l'expérience. On a l'impression que le fil traverse la glace.

VIII. SURFACES CARACTERISTIQUES D'UN CORPS PUR

Ces surfaces sont représentées dans les cas où $\frac{dp_f}{dT} > 0$ et $\frac{dp_f}{dT} < 0$

$$\frac{dp_f}{dT} > 0$$

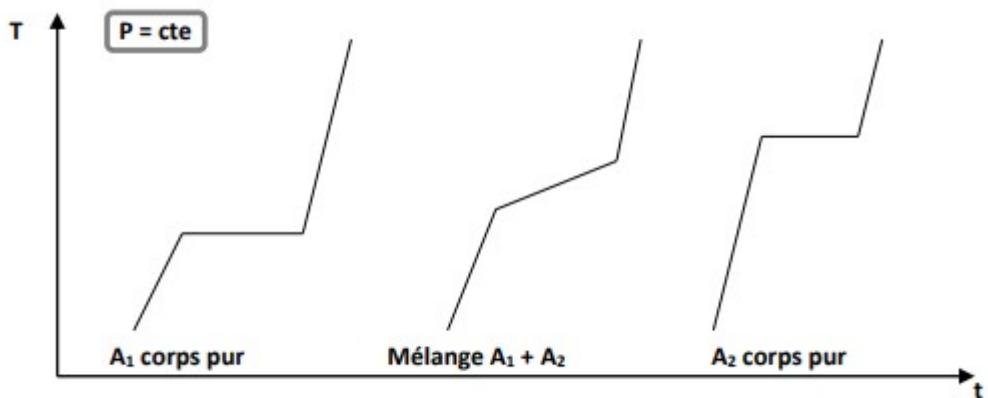
$$\frac{dp_f}{dT} < 0$$



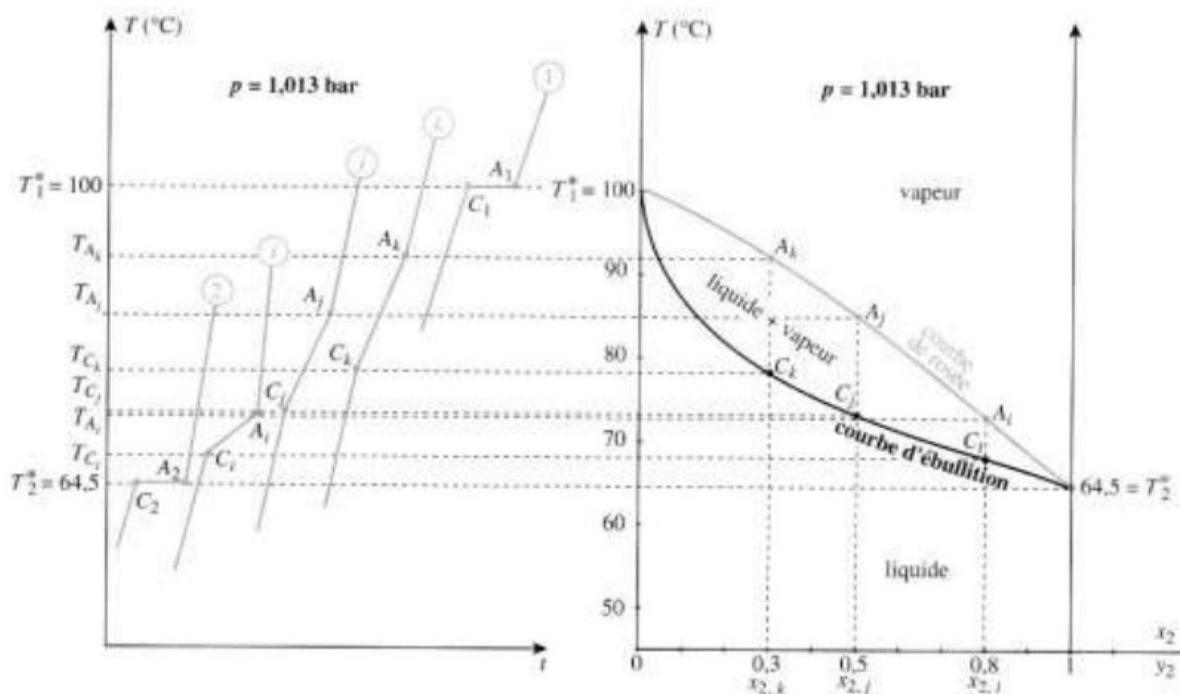
IX.COURBES D'ANALYSE THERMIQUE

Pour une transformation isobare, nous pouvons déterminer la nature de notre corps à l'aide des courbes d'analyses thermiques : On relève la température d'un corps qui se réchauffe ou se refroidit au cours du temps :

En fonction de l'allure de la courbe, nous pouvons conclure sur la pureté de l'espèce (A_1 et A_2 sont des corps purs, existence d'un plateau) et déterminer celle-ci en fonction de sa température de changement d'état.



Il est alors possible de faire le lien entre une série de courbes d'analyse thermique effectuées pour des proportions différentes un diagramme des phases :



PARTIE EXERCICE

EXERCICE 1 : FUSION ET VAPORISATION DE L'EAU

On procède à la fusion puis à la vaporisation de l'eau à la pression ambiante de 1 atm.
Pour cela, on place une masse $m = 1 \text{ kg}$ de glace à la température initiale $t_i = -20^\circ\text{C}$ dans une enceinte isolée. L'apport de chaleur est réalisé par une résistance thermique d'une puissance de 1 kW.

On désigne par :

- Q_1 la quantité de chaleur apportée pour éléver la température de la glace de -20°C à 0°C .
- Q_2 la quantité de chaleur apportée pour fondre la glace ($\text{à } 0^\circ\text{C}$)
- Q_3 la quantité de chaleur apportée pour éléver la température de l'eau de 0°C à 100°C
- Q_4 la quantité de chaleur apportée pour vaporiser l'eau ($\text{à } 100^\circ\text{C}$)

- 1) Calculer Q_1 , Q_2 , Q_3 et Q_4 .
- 2) Représenter graphiquement l'évolution ΔH de l'enthalpie en fonction de la température t .
- 3) Représenter graphiquement l'évolution de la température t en fonction de la durée de chauffe d .

Données : capacité thermique massique de la glace : $c_{\text{glace}} = 2,1 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 capacité thermique massique de l'eau : $c_{\text{eau}} = 4,2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
 chaleur latente de fusion de la glace à 0°C : $L_f = 334 \text{ kJ kg}^{-1}$
 chaleur latente de vaporisation de l'eau à 100°C : $L_v = 2258 \text{ kJ kg}^{-1}$

EXERCICE 2 : SEAU A GLACE (sans calculatrice)

Un seau à glace contient 500 g de glace et 1 L d'eau liquide. Le tout est à l'équilibre à la pression ambiante $p_0 = 1 \text{ bar}$. Le seau à glace est considéré comme étant parfaitement isolant. L'équivalent de 1 L d'eau liquide à la température $t = 34^\circ\text{C}$ est ajouté dans le seau. On s'intéresse au système quand il a atteint son équilibre. On précise qu'il reste de la glace dans le seau.

Calculer la masse de glace restante.

Données : capacité thermique massique de l'eau : $c_{\text{eau}} = 4,2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
 chaleur latente de fusion de la glace à 0°C : $L_f = 334 \text{ kJ kg}^{-1}$
 masse volumique de l'eau : 1000 kg m^{-3}

EXERCICE 3 : RECHERCHE DE L'ETAT FINAL (sans calculatrice)

Dans une enceinte dont les parois sont parfaitement adiabatiques, on introduit à la pression atmosphérique une masse $m_1 = 200 \text{ g}$ de glace à la température $t_1 = -10^\circ\text{C}$ et une masse $m_2 = 800 \text{ g}$ d'eau liquide à la température $t_2 = 75^\circ\text{C}$.

Décrire l'état final.

Données : capacité thermique massique de la glace : $c_{\text{glace}} = 2,0 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 capacité thermique massique de l'eau : $c_{\text{eau}} = 4,0 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
 chaleur latente de fusion de la glace à 0°C : $L_f = 334 \text{ kJ kg}^{-1}$

EXERCICE 4 : EAU RESTANTE (sans calculatrice)

Dans une enceinte dont les parois sont parfaitement adiabatiques, on introduit une masse $m_1 = 100 \text{ g}$ d'eau liquide à la température $t_1 = 20^\circ\text{C}$.

Une résistance chauffante d'une puissance de 20 W est mise en route.

- 1) Quelle sera la température t de l'eau liquide après un temps de chauffe de 7 min ?
- 2) Quelle sera la masse d'eau liquide restante m après un temps de chauffe de 50 min ?

Données : capacité thermique massique de l'eau : $c = 4,2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 enthalpie de vaporisation de l'eau : $L_v = 2200 \text{ kJ kg}^{-1}$

EXERCICE 5 : EAU RESTANTE (sans calculatrice)

On souhaite transformer 1 kg de glace initialement à -20°C en vapeur d'eau à 100°C sous pression atmosphérique normale. Réalisez le bilan énergétique total de cette transformation.

Données :

- $c_{glace} = 2090 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $c_{eau_liquide} = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\Delta_{fus}h_{eau} = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- $\Delta_{vap}h_{eau} = 2257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

PARTIE EXPERIMENTALE

TP 1 : ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQ-VAP DU SF₆, TRACE DE L'ISOTHERME A 25°C ET DETERMINATION DE LA MASSE DE SF₆

Pour une température inférieure à la température critique, il existe un palier de changement d'état définissant la pression de vapeur saturante du corps pur. Pour une température supérieure à la température critique, il n'y a pas de différence entre le liquide et la vapeur ; c'est le domaine du fluide.

Pour tracer les isothermes du corps pur correspondant au changement d'état liquide-vapeur, la dernière isotherme à considérer serait l'isotherme triple en dessous de laquelle seules peuvent intervenir les phases vapeur et solide.

TRACE DE L'ISOTHERME A 25°C

Partie expérimentale

Fixer la température du bain à 25°C.

Ajuster le volume à 2,5 cm³. Comprimer lentement le gaz de façon isotherme et relever pour chaque état d'équilibre p et V.

Regrouper les résultats dans un tableau de mesure (tableau 1)

Tracé et description de l'isotherme

Représenter les points expérimentaux dans le diagramme de Clapeyron (graphe 1)

Tracer l'isotherme en distinguant :

La partie quasiment verticale L

La partie horizontale L + V avec p = p_s = Cte

La partie V avec V > V_v

Déterminer la valeur de p_s.

Représenter les points :

A : apparition de la première bulle de vapeur (point pour lequel V = V₁)

B : apparition de la première goutte de liquide (point pour lequel V = V_v)

Déterminer les valeurs de V₁ et de V_v ainsi que les valeurs des volumes massiques v₁ et v_v

DETERMINATION DE LA MASSE DE SF₆ CONTENU DANS L'EPROUVETTE

Partie expérimentale

Fixer la température du bain à 25°C.

Ajuster le volume à 4,0 cm³. Comprimer lentement le gaz de façon isotherme et relever pour chaque état d'équilibre p et V.

Effectuer 6 mesures comprises entre 4,0 et 3,5 cm³.

Regrouper les résultats dans un tableau (tableau 2)

Détermination de la masse m de SF₆

Représenter les points expérimentaux dans le diagramme d'Amagat (graphe 2)

Montrer que dans les conditions de l'expérience, le SF₆ se comporte comme un gaz parfait et calculer le nombre n de moles de SF₆.

En déduire la masse m de SF₆ contenu dans l'éprouvette.

Informations relatives au SF₆ : t_C = 45,5 °C, p_C = 38 bar

**TP 2 : ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR
DU SF₆, TRACE DES COURBES D'ANALYSE THERMIQUE (HP, pour ceux qui
veulent aller plus loin)**

DETERMINATION DE ps, Vv et Vl à DIFFERENTES TEMPERATURES

Relever la pression de vapeur saturante p_s et les volumes de vapeur saturante V_v et du liquide saturant V_l (début et fin du palier) pour des températures différentes comprises dans une plage allant de 20°C à 45°C. Regrouper les résultats dans un tableau.

p_s , V_v et V_l seront déterminés par un tracé des isothermes

TRACE DE LA COURBE DE VAPORISATION

Tracer la courbe de vaporisation $p_s = f(T)$ avec p_s en bar

Modéliser cette courbe par une équation affine. En déduire la valeur de $\frac{dp_s}{dT}$ dans le domaine étudié.

TRACE DE LA COURBE REPRESENTATIVE $l_{vap} = f(T)$

Utiliser la formule de Clapeyron $l_{vap}(T) = T (v_v - v_l) \frac{dp_s}{dT}$ pour déterminer la chaleur latente de vaporisation en kJ kg^{-1} à différentes températures.

Dans la formule, v_v et v_l représentent les volumes massiques.

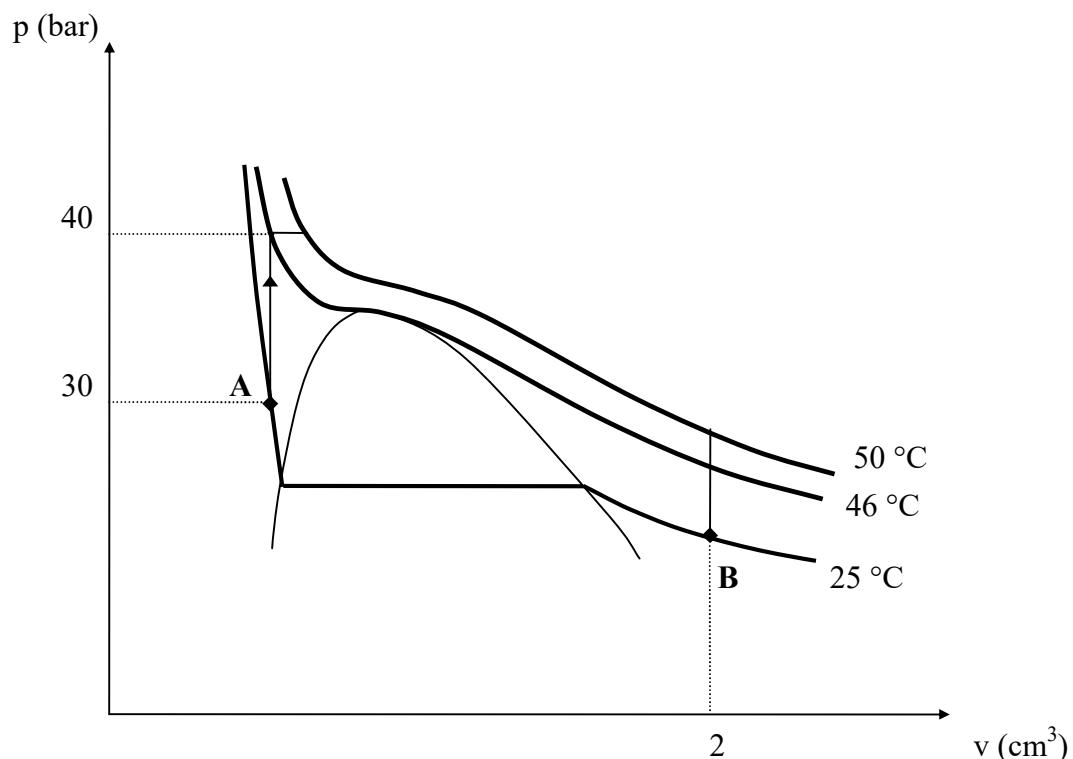
Regrouper les résultats dans un tableau où figurent les valeurs de T , v_l , v_v , $\frac{dp_s}{dT}$ et l_{vap} .

Représenter la courbe $l_{vap} = f(T)$. Quel est le sens de variation de la fonction $l_{vap}(T)$?

Donnée : masse de SF₆ contenue dans l'éprouvette : $m = 0,168 \text{ g}$

Informations relatives au SF₆ : $t_C = 45,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_C = 38 \text{ bar}$

TP 3 CONTOURNEMENT DU POINT CRITIQUE



TRANSFORMATION DE B VERS A

Cette transformation se fait sur l'isotherme 25°C .

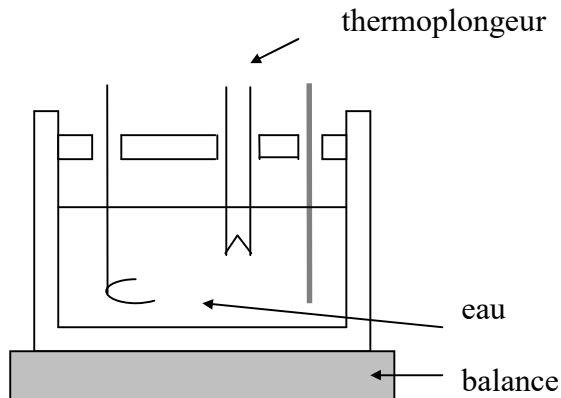
Décrire chacune des étapes. Indiquer pour chaque étape le nombre de phases en présence.

TRANSFORMATION DE A VERS B

Cette transformation correspond au contournement du point critique.

Décrire chacune des étapes. Indiquer pour chaque étape le nombre de phases en présence.

TP 4 MESURE DE LA CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION DE L'EAU



Un thermoplongeur permet de porter l'eau à ébullition à 100°C. Le thermoplongeur est relié à un wattmètre pour mesurer la puissance électrique consommée et la balance permet de mesurer la masse d'eau évaporée.

La chaleur latente de vaporisation de l'eau L_v s'obtient en mesurant la masse d'eau évaporée et l'énergie électrique consommée.

Soit m la masse d'eau évaporée, P la puissance électrique consommée, t la durée de l'expérience et P_{th} la puissance des pertes thermiques :

$$P t = m L_v + P_{th} t$$

En procédant à 2 expériences successives avec 2 puissances différentes, on obtient 2 relations qui permettent de calculer L_v :

$$\begin{cases} P_1 t_1 = m_1 L_v + P_{th} t_1 \\ P_2 t_2 = m_2 L_v + P_{th} t_2 \end{cases}$$

Expliquer pourquoi la capacité thermique du calorimètre n'intervient pas dans le calcul de L_v . Expliquer aussi pourquoi les pertes thermiques sont les mêmes pour les 2 expériences.

Déterminer les valeurs de L_v et de P_{th} .

Comparer la valeur de L_v à la valeur exacte $L_v = 2260 \text{ kJ kg}^{-1}$.