

Chapitre 21 – 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

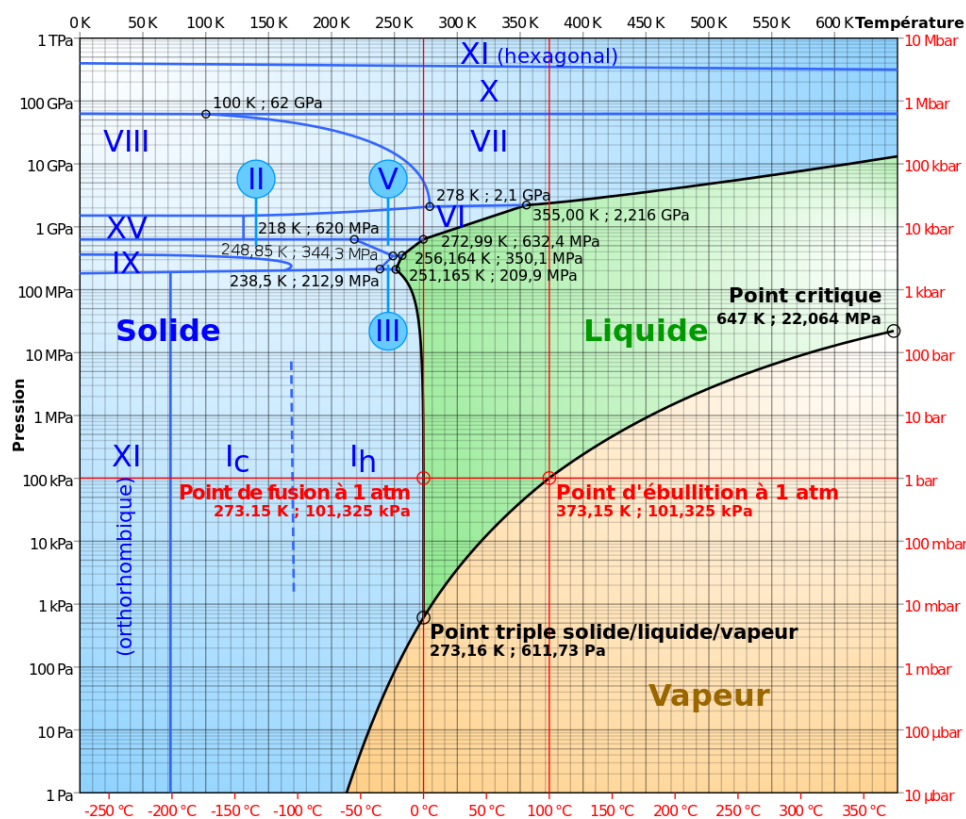
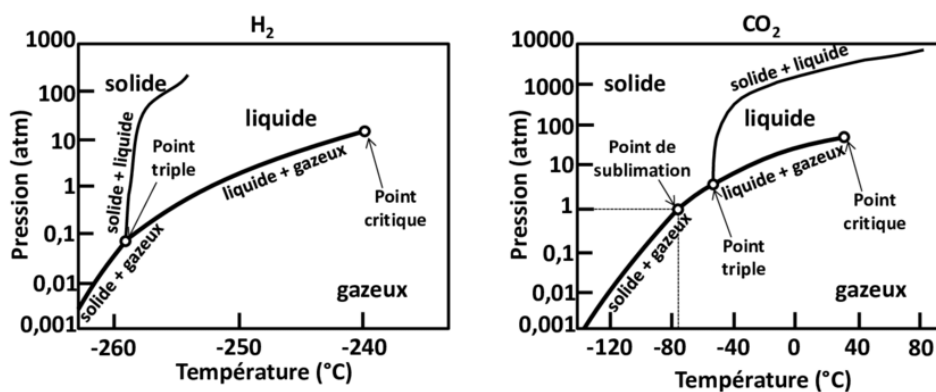
Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- 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 particuliers. 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.

Documents

Document 1 – Diagramme de phases (P, T) de l'eauDocument 2 – Diagramme de phases (P, T) de H_2 et CO_2 

Document 3 – Point triple

Le caractère unique du point triple en fait un candidat idéal pour définir une référence. Le point triple de l'eau a ainsi servi, entre 1954 et 2019, à la définition de la température thermodynamique. Il a pour coordonnées $T_c = 273,16 \text{ K} = 0,01 \text{ °C}$ et $P_c = 611 \text{ Pa}$.

<https://youtu.be/Juz9pVVsmQQ>

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 critiques est supercritique.

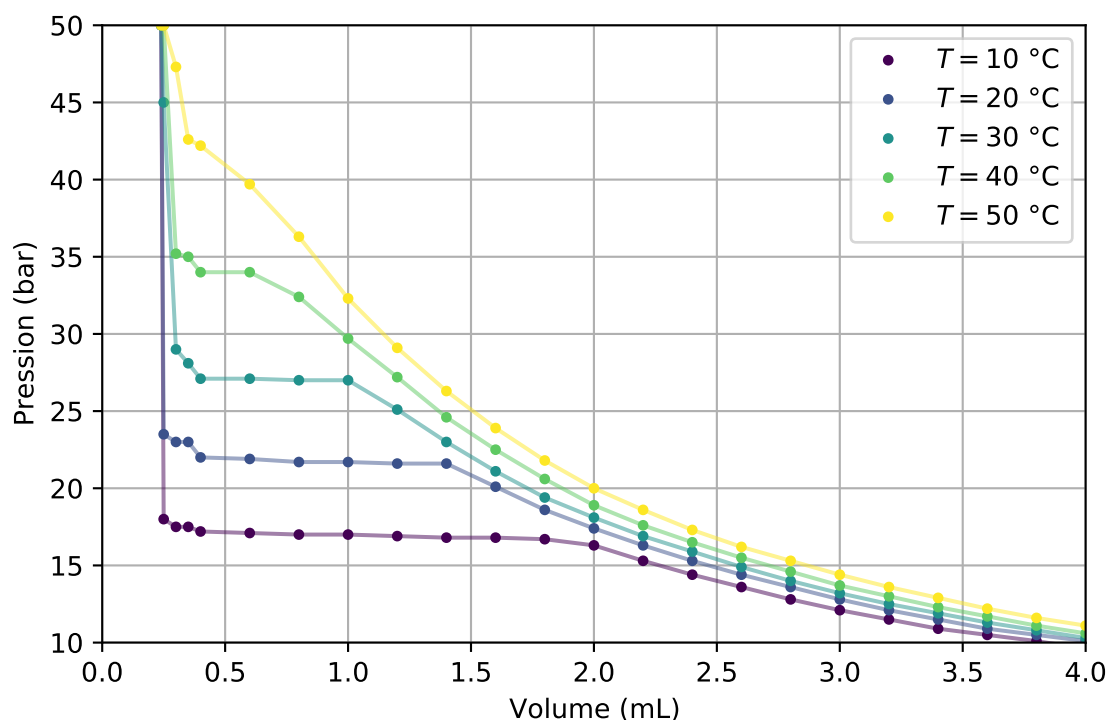
Il s'agit d'un état peu fréquent, mais exploité dans certains procédés industriels : le CO_2 , dont le point critique se situe vers $(31^\circ\text{C}, 7\text{ bar})$, est utilisé comme fluide supercritique pour décaféiner le café ou pour retirer le « goût de bouchon » des bouchons en liège.

L'actualité chimique et <https://www.youtube.com/watch?v=GEr3NxsPTOA>

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) .

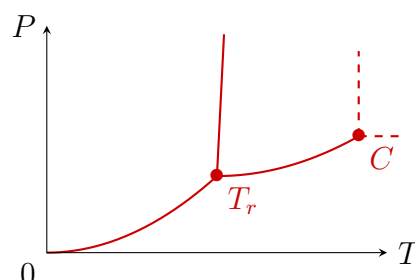


Applications

Application 1 – Diagramme de phases (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.



Application 2 – Diagramme de phases (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.

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 de la pièce est à la pression $P_0 = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ et à la température $T_0 = 20^\circ\text{C}$. Son degré d'hygrométrie est $H = 60\%$. H est le rapport de la pression partielle de l'eau divisée par la pression de vapeur saturante de l'eau, 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 ?

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.

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>

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 $c = 4,2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$; enthalpie massique de fusion de la glace $\Delta_{\text{fus}}h = 336 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$; entropie massique d'une phase condensée :

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