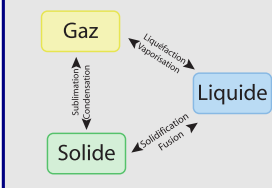


Corps pur sous plusieurs phases

I Généralités sur les changements d'état

1 - Corps pur, trois états



2 - Le diagramme p-T

a/ Généralités

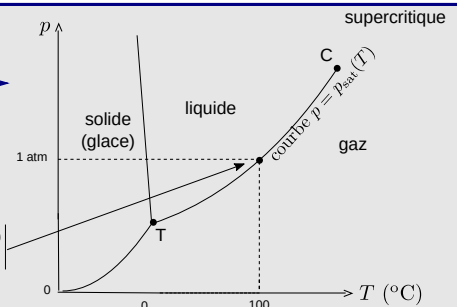
b/ Le cas de l'eau (pente sol-liq < 0) →

c/ Les frontières = lieu d'équilibre

d/ Exemples et propriétés des changements d'état

isobare à $p \Rightarrow$ isotherme à $T = T_{\text{sat}}(p)$
isotherme à $T \Rightarrow$ isobare à $p = p_{\text{sat}}(T)$

pour être réversible, il faut $T_{\text{ext}} = T_{\text{sat}}(p)$



II Zoom sur l'équilibre liquide-vapeur

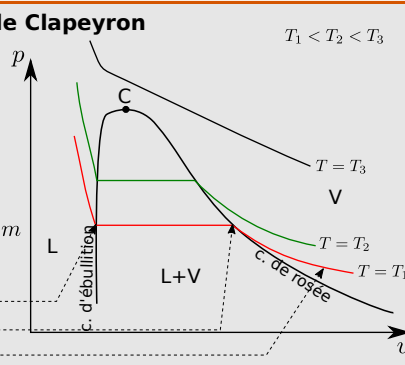
1 - Le diagramme de Clapeyron

a/ Construction
tracé des iso-T lors d'une compression

b/ Titres vapeur et liquide
 $x_l = m_l/m, x_v = m_v/m$

c/ Vocabulaire
liquide saturé
vapeur saturée
vapeur sèche

d/ Exemple de lecture e/ Retour sur phase c. et GP

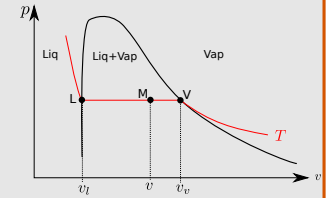


2 - Déterminer la composition d'un mélange (théorème des moments)

Partir de $v = x_l v_l + x_v v_v$

et de $x_l = 1 - x_v$

→ isoler x_v



III Enthalpie et entropie de changement d'état

1 - Définitions

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T, p_{\text{sat}}(T)) - h_1(T, p_{\text{sat}}(T))$$

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T, p_{\text{sat}}(T)) - s_1(T, p_{\text{sat}}(T))$$

2 - Variations de H et S

changement d'état isotherme \Rightarrow

$$\Delta H = m \Delta h_{1 \rightarrow 2}(T_0)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}$$

3 - Utilisation

Exemples de transferts thermiques reçus (fonte d'un glaçon, vaporisation de l'eau, etc...)

4 - Signes de $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$ et $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$

solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz : brise les liaisons et désordre \nearrow
 $\Rightarrow \Delta h_{1 \rightarrow 2}$ et $\Delta s_{1 \rightarrow 2} > 0$
(et vice-versa)

Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

►₁ Schématiser l'allure d'un diagramme p-T pour un corps pur.

►₂ Expliquer pourquoi un changement d'état isobare est aussi isotherme. Expliquer pourquoi un changement d'état isotherme est aussi isobare.

À quelle condition supplémentaire est-il réversible ?

_____ (cours : II)

►₃ Schématiser l'allure d'un diagramme p-v (de Clapeyron) dans le cas liquide-vapeur (avec les noms des courbes et points remarquables, les différentes phases, et l'allure des courbes isothermes).

_____ (cours : III)

►₄ Exprimer la variation d'enthalpie pour un changement d'état isotherme d'une masse m d'un état 1 à un état 2.

►₅ Faire de même pour la variation d'entropie associée.

►₆ Lorsque 1=liquide et 2=gaz, comment s'appelle $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$? Et lorsque 1=solide et 2=liquide ?

Ce qu'il faut savoir faire

_____ (cours : I)

►₇ Exploiter un diagramme p-T. →

_____ (cours : II)

►₈ Exploiter un diagramme $p-v$. →

EC2

►₉ Déterminer la composition d'un mélange diphasé connaissant le volume massique v du système, ou connaissant sa position dans le diagramme $p-v$. →

EC2,3

_____ (cours : III)

►₁₀ Réaliser des bilans énergétiques et entropiques mettant en jeu des changements d'état. →

EC4

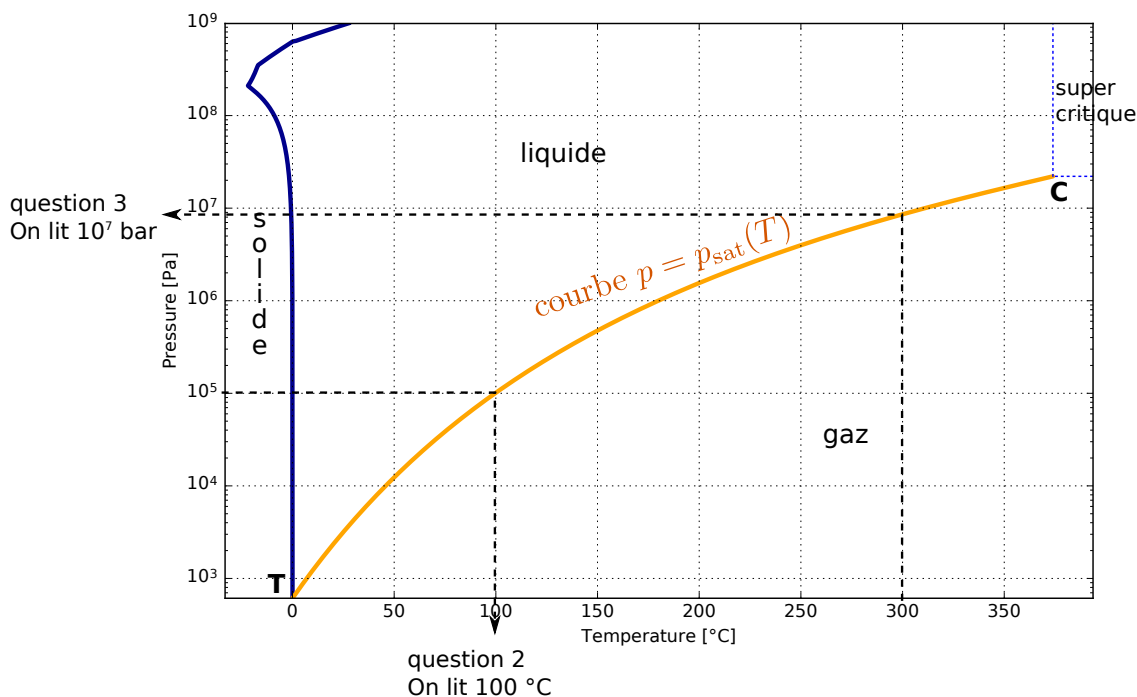
Exercices de cours

Exercice C1 – Exploiter un diagramme $p-T$

On considère le diagramme $p-T$ de l'eau ci-contre. Le reproduire grossièrement sur votre feuille pour répondre aux questions suivantes.

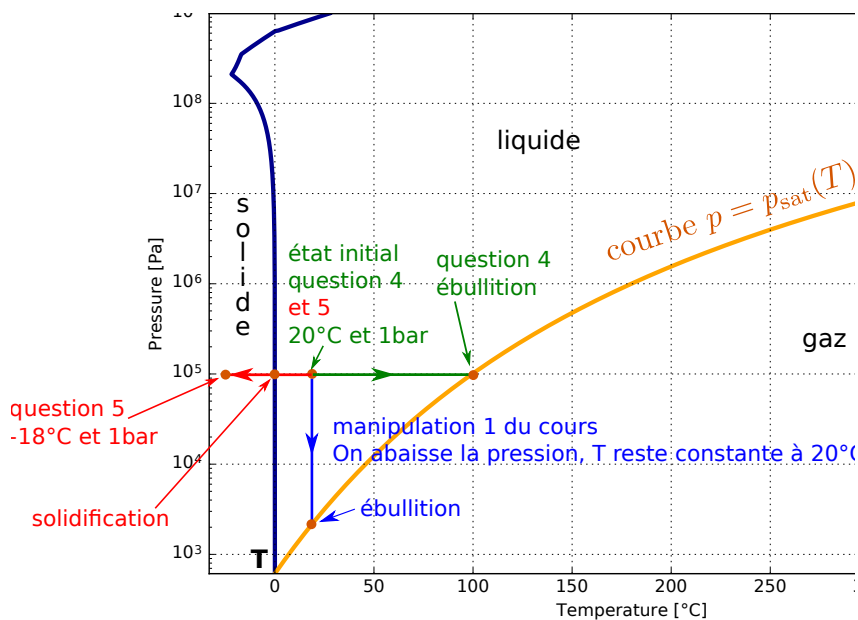
- 1 - Compléter le diagramme avec chacune des phases solide, liquide, gaz, fluide supercritique ; indiquer le point triple et le point critique.
- 2 - Quelle est l'unique température à laquelle peut avoir lieu à l'équilibre un changement d'état liquide-vapeur sous 10^5 Pa ? Ceci est-il en accord avec votre expérience quotidienne ?
- 3 - Quelle est l'unique pression à laquelle peut avoir lieu à l'équilibre un changement d'état liquide-vapeur à 300 °C ?
- 4 - On réalise l'expérience suivante : on chauffe de l'eau initialement à 20 °C et 1 bar dans une casserole, jusqu'à ébullition. Tracer l'évolution dans le diagramme $p-T$.
- 5 - Même question pour l'expérience suivante : on place de l'eau initialement à 20 °C et 1 bar dans un congélateur à -18 °C, et on attend plusieurs heures.

Version avec correction (pour la version vierge cf poly élève) :



Correction :

- 1 - Cf ci-dessus.
- 2 - Pour 10^5 Pa (donc 1 bar), la courbe d'équilibre liquide-vapeur indique une température de 100 °C : c'est à cette unique température que peut avoir lieu la coexistence liquide-vapeur sous 1 bar. Ceci confirme que l'eau bout à 100 °C à la pression atmosphérique.
- 3 - On lit environ $p = 10^7$ Pa, soit 100 bar.
- 4 - Cf schéma ci-dessous.
- 5 - Cf schéma ci-dessous.



Exercice C2 – Exploiter un diagramme p-v

À l'aide du diagramme ci-dessous, répondre aux questions suivantes :

- 1 - Identifier les zones où l'eau est sous phase liquide, gaz, ou diphasée.
- 2 - Quelle est la valeur du volume massique de la vapeur saturée à la pression de 100 bar ? En déduire la valeur de la masse volumique correspondante.
Même question pour le liquide saturé à la pression de 100 bar.
- 3 - Que vaut la température de saturation (ou d'équilibre liquide-vapeur) sous $p = 40$ bar ?
- 4 - Que vaut la pression de saturation (ou d'équilibre liquide-vapeur) à 150 °C ?
- 5 - Donner la composition du système aux points A, B et D.

Version avec correction (pour la version vierge cf poly élève) :

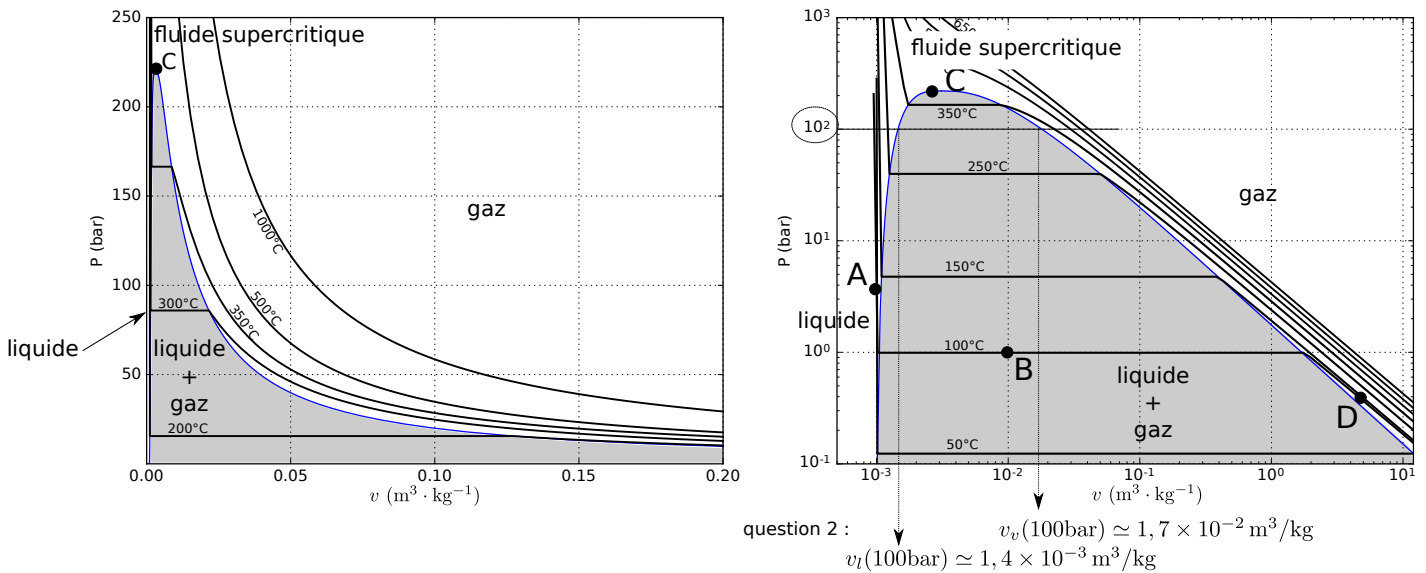


Diagramme de Clapeyron pour l'eau, à gauche échelle linéaire, à droite échelle log-log.

Correction :

- 1 - Cf ci-dessus.
- 2 - Cf ci-dessus. On se souvient que la vapeur saturée est la vapeur lorsqu'elle est en équilibre avec le liquide. v_v se lit sur la courbe de rosée. De même le liquide saturé est le liquide lorsqu'il est en équilibre avec la vapeur, et v_l se lit sur la courbe d'ébullition.
Pour les masses volumiques, on les obtient en prenant $1/v$: $\rho_v = 1/v_v = 59 \text{ kg/m}^3$; $\rho_l = 1/v_l = 714 \text{ kg/m}^3$.
- 3 - Cf ci-dessus. On voit que la température où l'équilibre liquide-vapeur a lieu pour $p = 40$ bar est de 250 °C, donc $T_{\text{sat}}(40 \text{ bar}) = 250$ °C.
- 4 - Cf ci-dessus. On voit que la pression où l'équilibre liquide-vapeur a lieu pour $T = 150$ °C est de 5 bar environ, donc $p_{\text{sat}}(150 \text{ °C}) = 5$ bar.

5 - * Point A : dans la zone liquide donc entièrement liquide, c'est-à-dire $x_l = 1$ et $x_v = 0$.

* Point D : dans la zone vapeur donc entièrement vapeur, c'est-à-dire $x_l = 0$ et $x_v = 1$.

* Point B : dans la zone liquide-vapeur donc il faut faire le calcul.

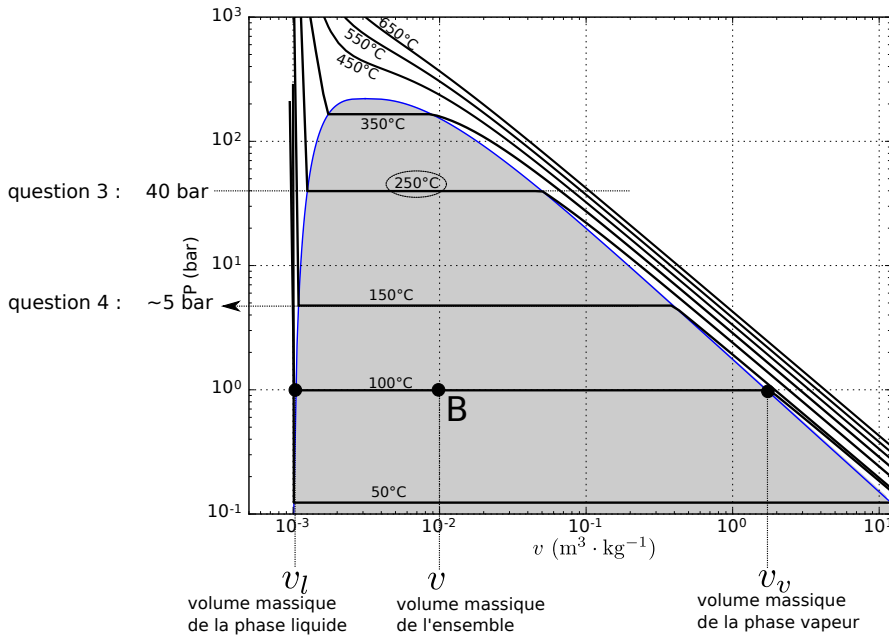
Au point B on lit le volume massique de l'ensemble du système : $v = 1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kg}$.

On est à 100°C , on lit les volumes massiques du liquide saturé ($v_l = 1,04 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$), et de la vapeur saturée ($v_v = 1,673 \text{ m}^3/\text{kg}$).

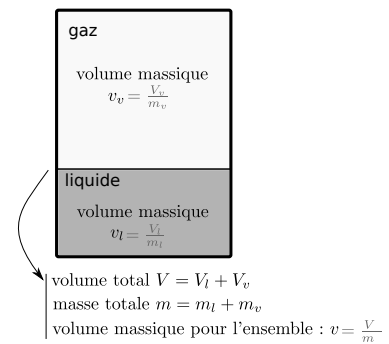
Cherchons x_v : on a la relation $v = x_l v_l + x_v v_v = (1 - x_v) v_l + x_v v_v$, donc on isole x_v :

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} = 5,0 \times 10^{-3} \quad \text{Et donc} \quad x_l = 1 - x_v = 0,995.$$

Il y a donc, en masse, 0,5% de vapeur et 99,5% de liquide.



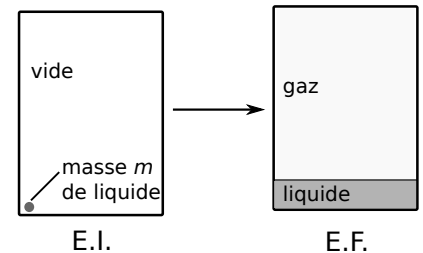
question 5 : au point B, le système est diphasé, comme ci-dessous.



Exercice C3 – Déterminer la composition d'un mélange liquide-vapeur

On place $m = 10 \text{ g}$ d'eau liquide dans une enceinte de volume $V = 10 \text{ L}$ initialement sous vide. Tout se passe au contact d'un thermostat à 100°C . On donne le volume massique du liquide saturé à 100°C $v_l = 1,04 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, et celui de la vapeur saturée à 100°C $v_v = 1,673 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

- 1 - Exprimer puis calculer x_l et x_v dans l'état final en fonction de m , V , v_l et v_v .
- 2 - Reprendre la question dans le cas où initialement $m = 1,0 \text{ g}$.



Correction :

- 1 - * Dans ce type d'exercice, on connaît la masse totale d'eau $m = 10 \text{ g}$ et le volume total du système $V = 10 \text{ L}$, et ces deux grandeurs ne changent pas au cours de la transformation.

→ on obtient donc le volume massique du système $v = \frac{V}{m} = \frac{10 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{10 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

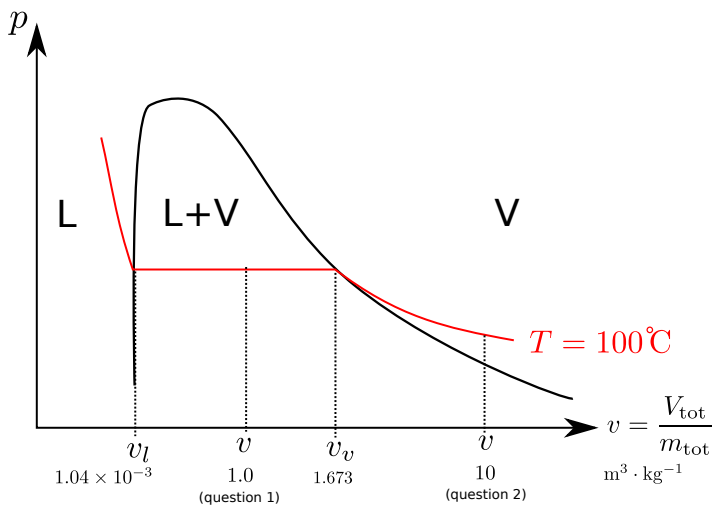
On remarque que $v_l < v < v_v$: on est donc dans un cas de coexistence des deux phases.

* On utilise ensuite le théorème des moments, ou la relation $v = x_l v_l + x_v v_v = (1 - x_v) v_l + x_v v_v$, sachant que v_l et v_v sont connus (à la température de travail de 100°C).

On a isolé x_v :

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} = 0,60 \quad \text{et donc} \quad x_l = 1 - x_v = 0,40.$$

Il y a donc, à l'équilibre, 60% de gaz et 40% de liquide.



2 - Idem, mais cette fois $v = \frac{V}{m} = \frac{10 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1,0 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

On a cette fois $v_v < v$: c'est que nous sommes dans la zone "gaz" du diagramme. Tout est donc gazeux : $x_v = 1$ et $x_l = 0$.

Remarque : Si on ne réfléchit pas et qu'on utilise tout de même les formules précédentes, on obtient

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} = 6,0 \quad \text{et donc} \quad x_l = 1 - x_v = -5,0.$$

C'est évidemment absurde ! D'où vient le problème ? Pour écrire la relation $v = x_l v_l + x_v v_v$, nous avons en réalité supposé qu'à l'équilibre les deux phases coexistent. Ici ce n'est pas le cas, puisque tout est gazeux.

De même, si on avait initialement $v < v_l$, c'est que tout est liquide à l'équilibre.

Exercice C4 – Bilan énergétique avec changement d'état

On sort un glaçon de masse $m = 100 \text{ g}$ du congélateur (de température $T_1 = -18^\circ\text{C}$), on le place dans l'air extérieur à $T_{\text{ext}} = 20^\circ\text{C}$ et on attend qu'il fonde entièrement. On obtient alors de l'eau liquide, à la température $T_2 = 0^\circ\text{C}$, et on arrête ici l'expérience (ensuite cette eau se réchauffe, mais nous n'étudions pas cette phase). On donne :

- capacité thermique massique de la glace $c_{\text{sol}} = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$; et de l'eau liquide $c_{\text{liq}} = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta h_{\text{fus}} = 3,3 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- entropie d'une phase condensée idéale de capacité thermique C : $S(T) = S_0 + C \ln(T/T_0)$.

- 1 - Déterminer le transfert thermique $Q_{\text{reçu}}$ reçu par le glaçon lors de cette transformation.
- 2 - Calculer la variation d'entropie du système {masse d'eau} pour cette transformation. En déduire l'entropie créée lors de la transformation.

Correction :

1 - C'est un type d'exercice classique, pour lequel la méthode est toujours la même.

★ On applique le premier principe version H (car ici l'évolution est monobare, avec $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$) au système {masse m d'eau} :

$$\Delta H = Q_{\text{reçu}}.$$

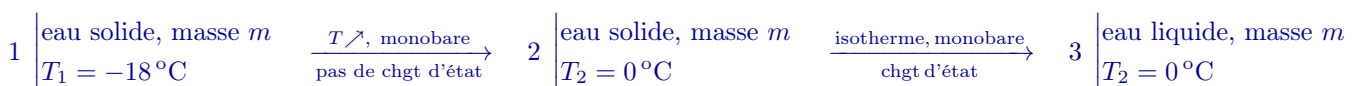
(il n'y a pas de travail W' autre que celui des forces de pression)

★ Il faut donc calculer ΔH .

La transformation est la suivante :



Il est impossible de calculer ΔH ainsi. Il faut pour cela utiliser un chemin fictif, le long duquel on peut facilement calculer ΔH . Le résultat sera correct pour la transformation réelle également, puisque H est une grandeur d'état (donc sa variation ne dépend pas du chemin suivi). On envisage donc :



On dispose alors des outils pour calculer ΔH entre chaque étape :

- Entre 1 et 2 : changement de température d'une masse m de solide (idéal) : $\Delta H_{12} = mc_{\text{sol}}(T_2 - T_1) = 3,8 \text{ kJ}$.
- Entre 2 et 3 : changement d'état *isotherme* à T_2 d'une masse m : $\Delta H_{23} = m\Delta h_{\text{fus}}(T_2) = 33 \text{ kJ}$.

On a donc $\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} = 36,8 \text{ kJ}$.

Et finalement le glaçon a reçu un transfert thermique, de la part du milieu extérieur : $Q_{\text{reçu}} = \Delta H = 36,8 \text{ kJ}$.

Remarque : $\Delta H_{12} = 3,8 \text{ kJ}$ et $\Delta H_{23} = 33 \text{ kJ}$, donc le changement d'état requiert environ 10 fois plus de transfert thermique que le chauffage de -18 à 0°C . C'est assez général : les changements d'état sont très énergétiques, c'est pourquoi ils sont exploités dans les réfrigérateurs, pompes à chaleur, ou certains moteurs. Et ce qui refroidit votre jus d'orange, c'est un peu le fait que les glaçons sont froids, mais c'est surtout le fait qu'en fondant la glace absorbe de l'énergie thermique.

2 - ★ Le calcul de ΔS nécessite de passer par la même décomposition que ci-dessus. On a alors :

- Entre 1 et 2 : changement de température d'une masse m de solide (idéal) : $\Delta S_{12} = mc_{\text{sol}} \ln \frac{T_2}{T_1} = 14,3 \text{ J/K}$.
- Entre 2 et 3 : changement d'état *isotherme* à T_2 d'une masse m : $\Delta S_{23} = \frac{\Delta H_{23}}{T_2} = 120,9 \text{ J/K}$.

On a donc $\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} = 135,2 \text{ J/K}$.

★ Il faudra calculer l'entropie échangée avec le milieu extérieur (qui est à $T_{\text{ext}} = 273 + 20 = 293 \text{ K}$) :

$$S_e = \frac{Q_{\text{reçu}}}{T_{\text{ext}}} = 125,6 \text{ J/K}$$

★ On en déduit l'entropie créée : $S_c = \Delta S - S_e = 9,6 \text{ J/K} > 0$.

Les causes d'irréversibilité sont de deux natures ici : le réchauffement de l'eau de -18°C à 0°C se fait au contact d'une pièce à 20°C , il y a donc inhomogénéité de température ; et le changement d'état n'a pas lieu avec un milieu extérieur à 0°C mais à 20°C (encore une inhomogénéité de température).

Cours

Tableau d'ordre de grandeurs à retenir pour ce chapitre

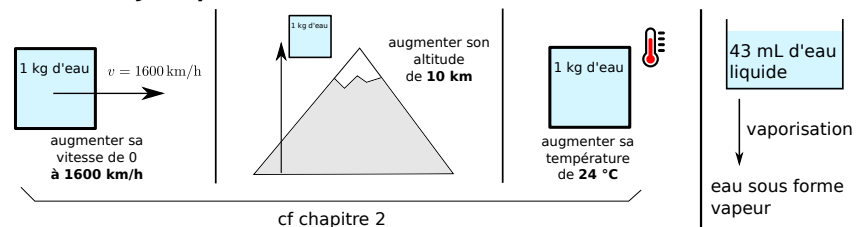
Volumes molaires V_m ou massiques v dans les conditions usuelles de pression et de température.	<ul style="list-style-type: none"> - Pour un gaz : $V_m \sim 20 \text{ L/mol}$, $\rho \sim 1 \text{ kg/m}^3$ (puis $v = 1/\rho$). - Pour un liquide ou un solide : ρ est ~ 1000 à $10\,000$ fois supérieur, et V_m et $v \sim$ d'autant de fois inférieurs. En particulier $\rho_{\text{eau}} \simeq 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
Capacité thermique massique de l'eau liquide.	$c_{\text{eau}} = 4,2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Enthalpie massique de vaporisation de l'eau	$\Delta h_{\text{vap}} \sim 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($2,3 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ sous 1 bar)

I – Généralités sur les changements d'état

Début du chapitre 2 : trois scénarios pour apporter 100 kJ d'énergie à 1 kg (ou 1 L) d'eau.

→ 4^e option, un **changement d'état**. Il s'agit, à l'aide d'un transfert thermique, d'augmenter l'énergie interne du corps pour le faire changer d'état.

Avec 100 kJ, on peut :



→ Les changements d'état mettent en jeu des quantités d'énergie très importantes. Ceci explique leur emploi dans certaines machines thermiques, dans les réfrigérateurs ou pompes à chaleur.

Ils jouent également un rôle clé dans les bilans énergétiques de l'atmosphère (climat, météorologie), et dans bien d'autres phénomènes naturels ou technologiques.

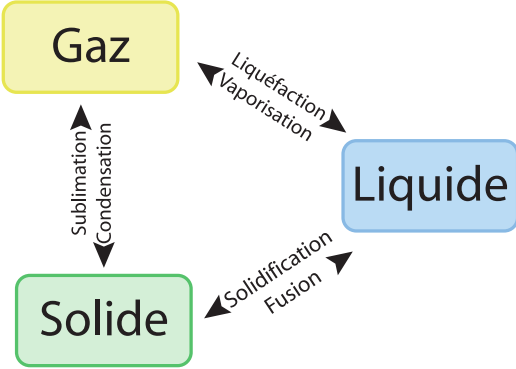
1 – Corps pur, trois états

Rappel : un **corps pur** est un corps constitué d'une seule espèce chimique.

~>1 Exemples de corps purs : de l'eau pure, de l'aluminium, du dioxygène...

~>2 Contre-exemples : un mélange eau-éthanol, une solution aqueuse contenant des ions, un polymère, l'air, ...

On distingue trois états particuliers pour un corps pur, et les transformations de l'un à l'autre ont des noms particuliers, rappelés ci-contre.



Remarque : il existe en fait d'autres états de la matière : plasma, mousse, milieux granulaires, état supercritique...

2 – Le diagramme p-T

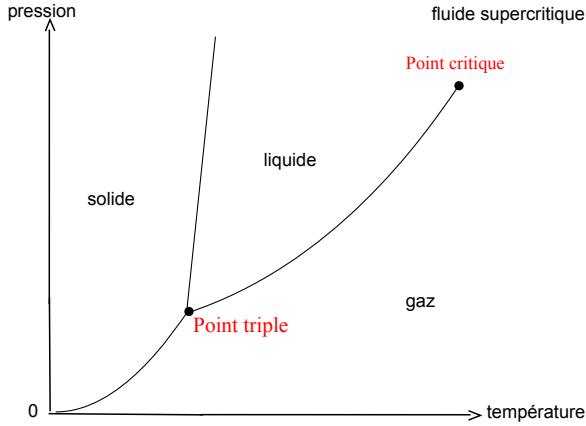
a/ Généralités

Le diagramme p-T représente l'état d'un corps pur à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression et de la température.

Pour quasiment tous les corps (sauf l'eau et quelques autres), la pente de la frontière solide-liquide est positive comme ici à droite.

Deux points particuliers :

- **Le point triple T**, qui est le seul couple température-pression pour lequel les trois phases peuvent coexister à l'équilibre.
- **Le point critique C**, où la courbe de séparation entre liquide et gaz s'arrête. Au-delà de ce point le corps pur est sous une seule phase, fluide, qui n'est ni un gaz ni un liquide mais un intermédiaire entre les deux. On parle alors de **fluide supercritique** ou d'état supercritique (cf vidéo pour le CO₂ sur site classe).



Contrairement à la frontière liquide-gaz qui se termine en C, la frontière solide-liquide ne s'arrête pas. Cela peut se voir sur le diagramme de l'eau ci-dessous à gauche.

b/ Le cas de l'eau

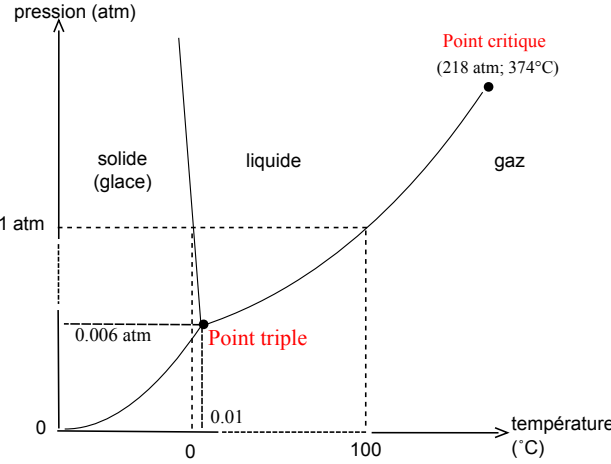
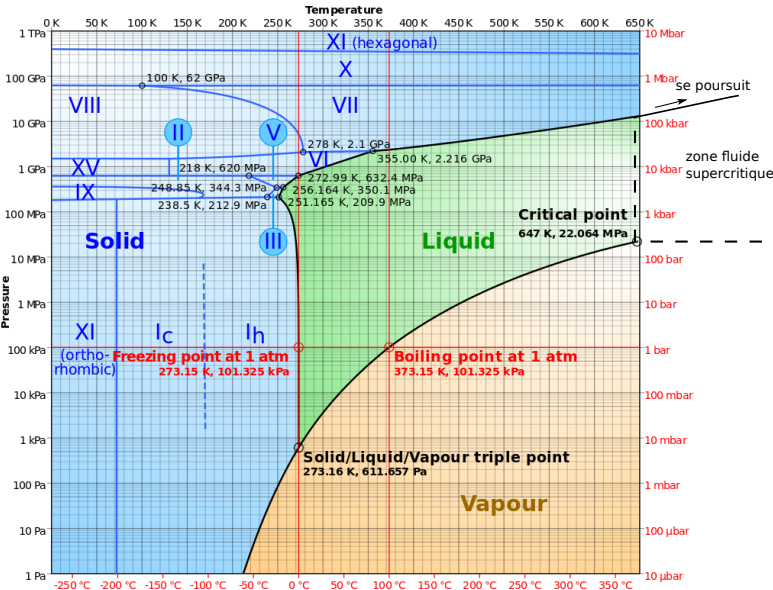


Diagramme p-T schématisé de l'eau (allure à connaître).

(1 atm = 1,013 bar = 1,013 × 10⁵ Pa.)

Diagramme p-T de l'eau (échelle log-log). Les chiffres romains indiquent différentes mailles cristallines pour l'eau solide (ce sont des allotropes).

(Source : Wikipedia)

c/ Les frontières dans le diagramme p - T

Équilibre diphasique d'un corps pur

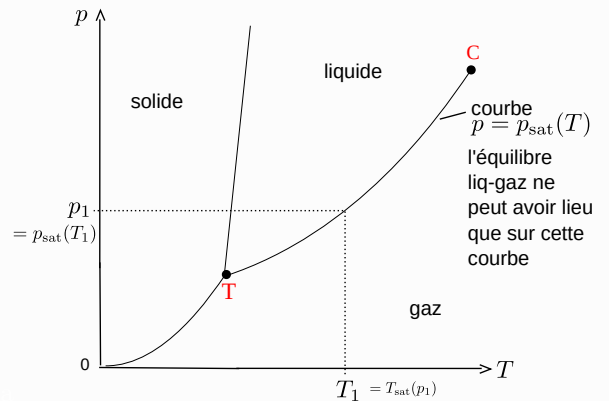
On parle d'équilibre diphasique lorsque deux phases d'un corps pur coexistent à l'équilibre thermodynamique.

Exemple : un glaçon dans un verre d'eau, ou une cocotte minute dans laquelle eau liquide et vapeur sont présentes.

Diagramme p - T → ceci ne peut avoir lieu que pour un point situé sur une frontière entre les domaines.

Cas de l'**équilibre liquide-gaz** (aussi appelé équilibre liquide-vapeur). On constate avec le diagramme que :

- ▶ À une température donnée (par ex. T_1 ci-contre), il y a au plus une pression pour laquelle la coexistence est possible (ci-contre : p_1).
- ▶ Cette unique pression est appelée **pression de saturation** p_{sat} , et elle ne dépend donc que de la température. Cette dépendance en T donne l'équation de la frontière liquide-gaz dans le diagramme : $p = p_{\text{sat}}(T)$.
- ▶ Ainsi, si on connaît la température T , on peut en déduire par lecture sur cette frontière la pression. Réciproquement : si on connaît la pression, on peut en déduire la température : $T = T_{\text{sat}}(p)$.



Les mêmes conclusions tiennent pour un équilibre solide-liquide ou solide-gaz : à température donnée il y a au plus une pression possible, et vice-versa à pression donnée il y a au plus une température possible.

Bilan, pour un corps pur à l'équilibre :

- ▶ Tout changement d'état isobare est aussi isotherme. (et inversement, tout changement d'état isotherme est aussi isobare)

↪₃ Exemples dans l'EC1.

Remarque : des exemples de changement d'état isobare mais non isotherme : lorsqu'il n'y a pas d'équilibre (ex. de la surfusion dans la manip 3 ci-après), ou lorsque ce n'est pas un corps pur (ex. d'un mélange eau-sel).

d/ Exemples de changements d'état

Manipulation 1 :

– Expérience :

On place un bécher d'eau sous une cloche de verre fermée hermétiquement. Une pompe permet de faire diminuer la pression sous la cloche. Un capteur de température et un de pression permettent de mesurer p et T .

– Observations :

L'eau entre en ébullition lorsque la pression descend assez bas. La température reste autour de 20°C .



– **Interprétation :** ↪₄ Tracer l'évolution du système dans le diagramme p - T de l'EC1.

L'interprétation est la suivante : la pression p finit par atteindre la pression de saturation $p_{\text{sat}}(20^\circ\text{C})$ (qui est égale à 23 hPa), et il y a donc changement d'état de liquide à gaz. L'eau bout à 20°C !

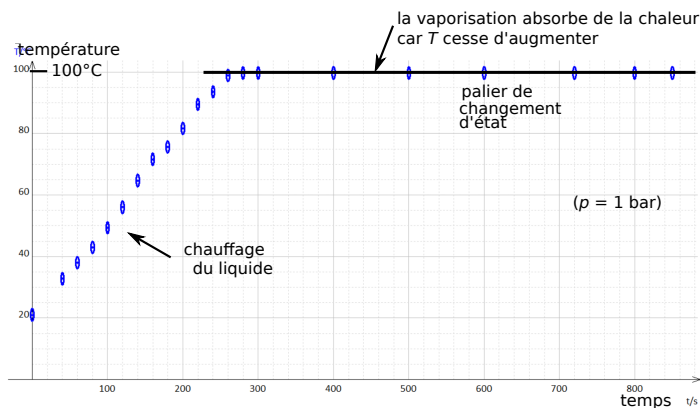
Manipulation 2 :

– **Expérience** : on chauffe de l'eau dans un b cher, à pression ambiante, jusqu'à atteindre l'ébullition. On mesure la température, dont l'évolution en fonction du temps est schématisée ci-contre.

– **Interprétation de la courbe** :

Lorsque l'eau atteint 100  C, elle entre en ébullition. Ce changement d'état a lieu sous 1 bar, donc il est possible uniquement à la température $T = T_{\text{sat}}(1 \text{ bar}) = 100 \text{  C}$. C'est pourquoi **la température reste constante**.

Ainsi toute l'énergie fournie sert à faire changer d'état, et non pas à élever la température.



Manipulation 3 :

– **Exp rence** : on met un peu d'eau à température ambiante dans un tube à essai, et on place ce tube à essai dans un calorimètre qui contient un mélange (de glace, d'eau et de sel) dont la température est de -12  C.

On s'intéresse à l'eau du tube à essai, qui va refroidir.

– **Observations** : la courbe ci-dessous montre l'évolution en fonction du temps de la température de l'eau, qui se solidifie.

– **Interprétation** :

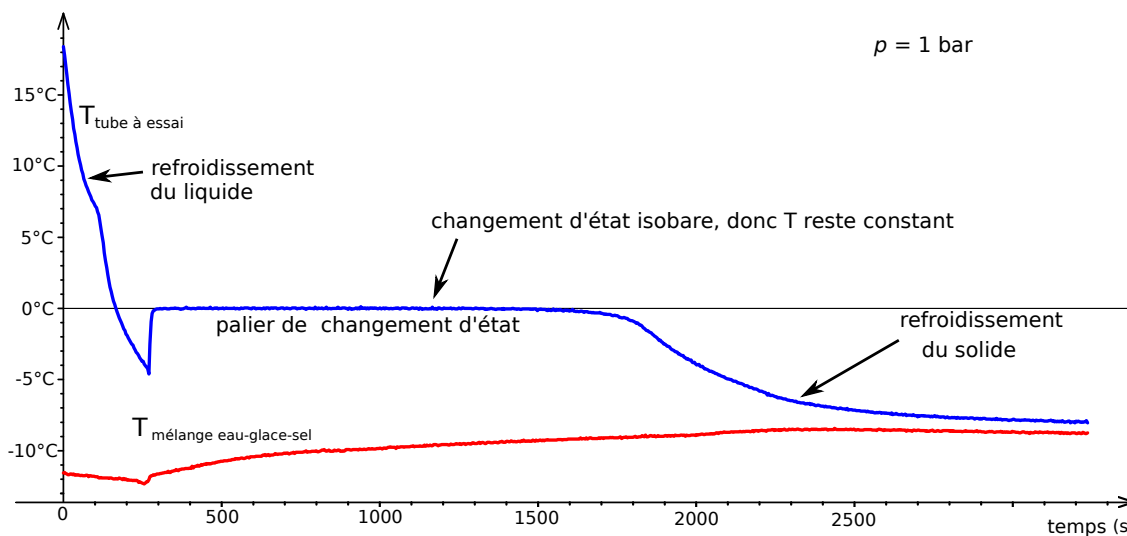
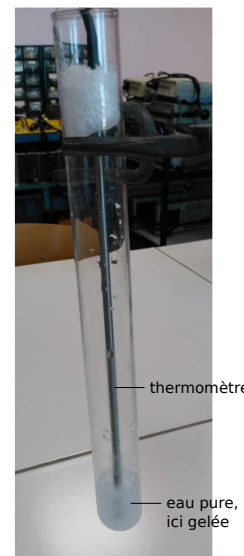
Il y a d'abord une simple phase de refroidissement.

Après une excursion à $T < 0 \text{  C}$, la solidification finit par se déclencher : on a alors deux phases qui coexistent (le solide et le liquide), et pour l'eau sous 1 bar ceci impose une température de 0  C.

On a donc un **palier de changement d'état**, comme avec tout changement d'état isobare : il y a deux phases donc p et T sont liés par $p = p_{\text{sat}}(T)$, et p étant constant (ici 1 bar), T est aussi fixé.

Ce qui explique que la température ne descend plus est le fait que la solidification est exothermique (elle produit de la chaleur).

Enfin, une fois tout le liquide solidifié, on a refroidissement de la glace. La température finit par rejoindre celle du milieu extérieur.



Remarque : on voit, lors du refroidissement, une petite excursion à $T < 0 \text{  C}$ dans le tube à essai. Il s'agit d'un phénomène de *surfusion* : l'eau reste liquide à $T < 0 \text{  C}$. C'est un état métastable (c'est-à-dire pas vraiment stable), et la moindre perturbation amorce la solidification. C'est ce qu'il se passe ensuite quand T rejoint le palier à 0  C.

Cette portion de l'évolution n'est pas à l'équilibre et ne correspond donc pas à ce que donne une lecture du diagramme p - T . De plus, le changement d'état est isobare mais non isotherme.

Réversibilité des changements d'état

Pour avoir réversibilité du changement d'état, il faut :

- ▶ La réversibilité mécanique : $\forall t, p = p_{\text{ext}}$.
- ▶ La réversibilité thermique : $\forall t, T = T_{\text{ext}}$.
- ▶ Et la réversibilité physico-chimique : le changement d'état doit avoir lieu à l'équilibre, c'est-à-dire sur la frontière du diagramme p - T (point sur la courbe $T_{\text{sat}}(p)$ ou $T_{\text{fus}}(p)$).
 ⇒ il faut que T_{ext} corresponde à la température du changement d'état.
 (par ex. pour de l'eau solide→liq sous 1 bar, il faut $T_{\text{ext}} = T = 0\text{ }^\circ\text{C}$)

↪ Exemple : un glaçon fond dans une pièce à $20\text{ }^\circ\text{C}$. Lequel des critères ci-dessus n'est-il pas vérifié ?
 On n'a pas $T_{\text{ext}} = 0\text{ }^\circ\text{C}$.

II – Zoom sur l'équilibre liquide-vapeur

1 – Diagramme de Clapeyron (p - v)

Dans le diagramme p - T , le changement d'état a lieu sur la frontière séparant deux domaines. Il y a alors présence des deux phases (liquide et gaz par exemple) en des proportions que le diagramme p - T ne permet pas de prédire.

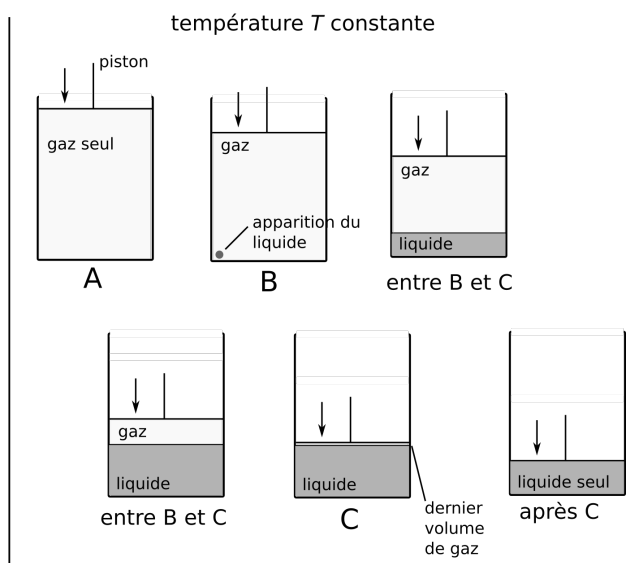
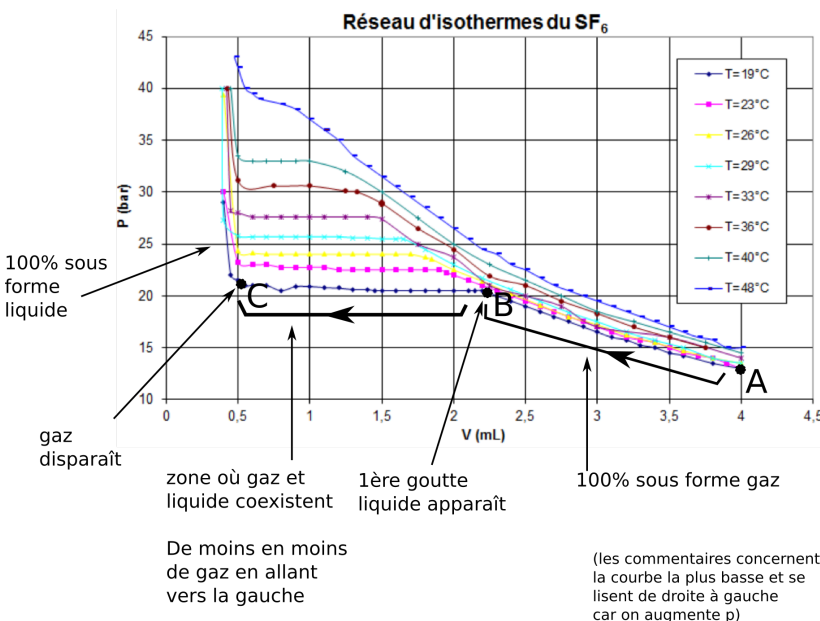
→ Le diagramme p - v , dit diagramme de **Clapeyron** va permettre de connaître l'état du système pendant le changement de phase.

Attention : v est le volume massique ($v = 1/\rho$).

a/ Construction du diagramme

Pour comprendre ce diagramme, on peut tracer l'évolution du système lors d'évolutions **isothermes** (assez lente pour avoir toujours $T = T_{\text{ext}}$). C'est ce qui est fait ci-dessous.

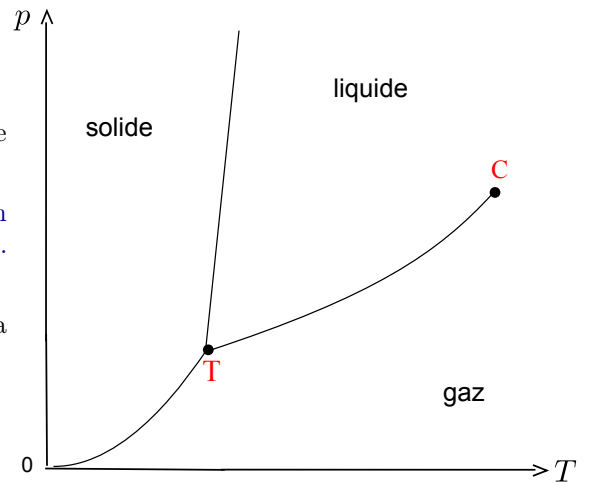
Chaque courbe est obtenue avec l'expérience suivante : on place du corps pur gazeux dans une enceinte au contact d'un thermostat à T_0 , et on augmente progressivement la pression sur le gaz, lentement pour que la température du gaz reste toujours égale à T_0 . On relève alors les valeurs de p et de v et on trace les courbes. On recommence pour d'autres températures T_0 .



→₆ Pourquoi lorsqu'il y a équilibre diphasique (c'est-à-dire coexistence du liquide et du gaz), la pression n'évolue pas ?

Car la température est maintenue constante, or nous avons dit qu'un changement d'état à T fixé se produit à une unique pression $p = p_{\text{sat}}(T)$. On a donc ici aussi des paliers de changement d'état.

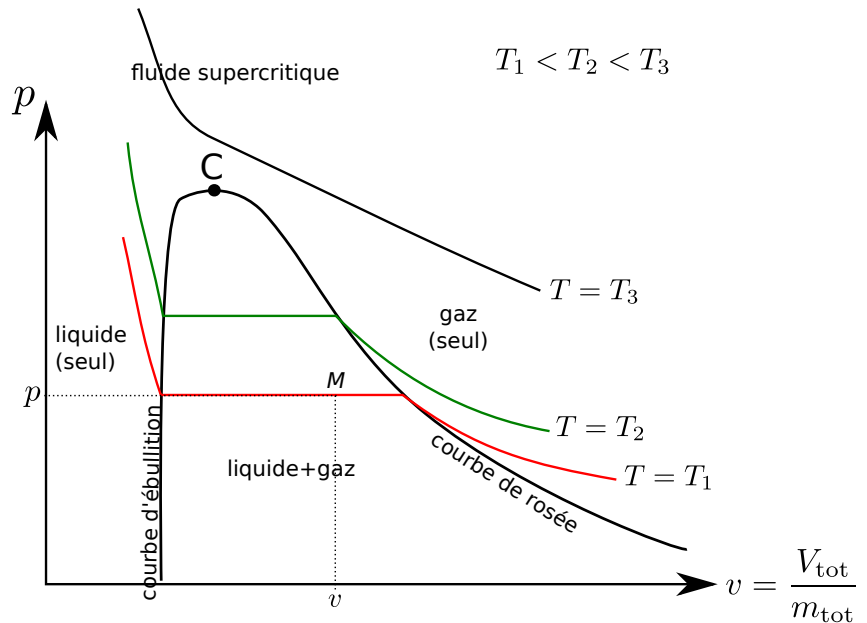
→₇ Ci-contre, tracer les évolutions correspondants aux isothermes de la figure ci-dessus.



En conclusion, l'allure générale est celle ci-contre, à savoir reproduire.

Description :

- Les courbes $T = T_1, T_2$ ou T_3 sont des évolutions isothermes.
- La courbe de rosée est le lieu où, si on part côté gaz et qu'on comprime ($p \nearrow$), la 1^{re} goutte de liquide apparaît (d'où son nom).
- La courbe d'ébullition est le lieu où, si on part du côté liquide et qu'on détend ($p \searrow$), la 1^{re} bulle de vapeur apparaît (d'où son nom).



- La courbe en cloche, constituée de la courbe d'ébullition et de rosée, est appelée **courbe de saturation**. Sous cette cloche, il y a coexistence des deux phases. À gauche liquide seul, à droite gaz seul, au dessus du point C fluide supercritique.
- Un point M dans le diagramme donne :
 - en ordonnée, la pression p du système,
 - en abscisse, le volume massique $v = V/m$ de tout le système, avec m sa masse totale (donc du liquide et de la vapeur s'il y a des deux), et V son volume total.

b/ Notion de titre vapeur et de titre liquide

Lorsque le système {corps pur} est à l'équilibre liquide-vapeur, donner la pression et la température ne suffit plus pour connaître l'état complet du système : il faut aussi connaître le *pourcentage* de liquide et celui de gaz.

(Plus précisément, pour caractériser complètement le système il faut T ou p (l'un des deux suffit à connaître l'autre car $p = p_{\text{sat}}(T)$), un des deux pourcentages (x_l ou x_v), et une variable extensive comme la quantité de matière totale.)

Définition : titre vapeur et titre liquide

Système : {corps pur sous deux phases} (liquide et gaz par exemple)

- Masse de liquide : m_l , masse de gaz : m_v .
- Masse totale $m = m_l + m_v$.

On définit :

- ▶ le titre massique liquide $x_l = \frac{m_l}{m}$,
- ▶ le titre massique vapeur $x_v = \frac{m_v}{m}$.

On a $x_l + x_v = 1$ et $x_l, x_v \in [0,1]$.

gaz

masse m_v
volume V_v

volume massique
 $v_v = \frac{V_v}{m_v}$

liquide

masse m_l
volume V_l

volume massique
 $v_l = \frac{V_l}{m_l}$

volume total $V = V_l + V_v$
masse totale $m = m_l + m_v$
volume massique pour l'ensemble : v

Exemple : si $x_l = 0,3$, alors $x_v = 0,7$. Il y a (en masse) 30% de liquide et 70% de gaz.

Exemple : si $x_l = 1$, alors $x_v = 0$, tout est liquide.

Définition : volumes massiques

Toujours dans la même situation que précédemment, on définit :

- ▶ le volume massique de la phase liquide $v_l = \frac{V_l}{m_l}$,
- ▶ le volume massique de la phase vapeur $v_v = \frac{V_v}{m_v}$.

Et pour rappel, le volume massique de tout le système (en abscisse du diagramme) est $v = \frac{V}{m}$.

On a la relation importante : $v = x_l v_l + x_v v_v$.

Démonstration de la relation importante :

Par définition : $m \times v = V = V_l + V_v = m_l v_l + m_v v_v$.

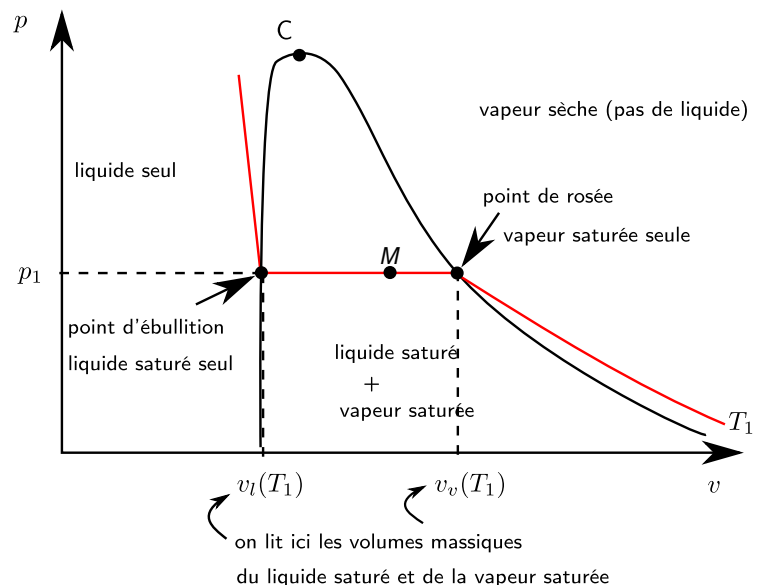
On multiplie le tout par $\frac{1}{m}$:

$$v = \frac{m_l}{m} v_l + \frac{m_v}{m} v_v$$

et on reconnaît les titres massiques $x_l = m_l/m$ et $x_v = m_v/m$, d'où la relation.

c/ Autre vocabulaire

- **Vapeur sèche** : nom donné à une phase gazeuse lorsqu'elle est seule présente, donc en l'absence de liquide.
- **Vapeur saturée** (on dit également vapeur saturante) : nom donné à la phase gazeuse lorsqu'elle est en équilibre avec son liquide.
- **Liquide saturé** (on dit également liquide saturant) : nom donné à la phase liquide lorsqu'il est en équilibre avec son gaz.
- Au point M du diagramme, le système est constitué de vapeur saturée (de volume massique $v_v(T_1)$) et de liquide saturé (de volume massique $v_l(T_1)$), en des proportions données par x_v et x_l .



d/ Exemple de lecture d'un diagramme p-v

→₈ EC2 (sauf la dernière question).

e/ Retour sur la phase condensée idéale et le gaz parfait

Le diagramme $p-v$ permet de revenir sur le domaine de validité des modèles de la phase condensée idéale et du gaz parfait.

Phase condensée :

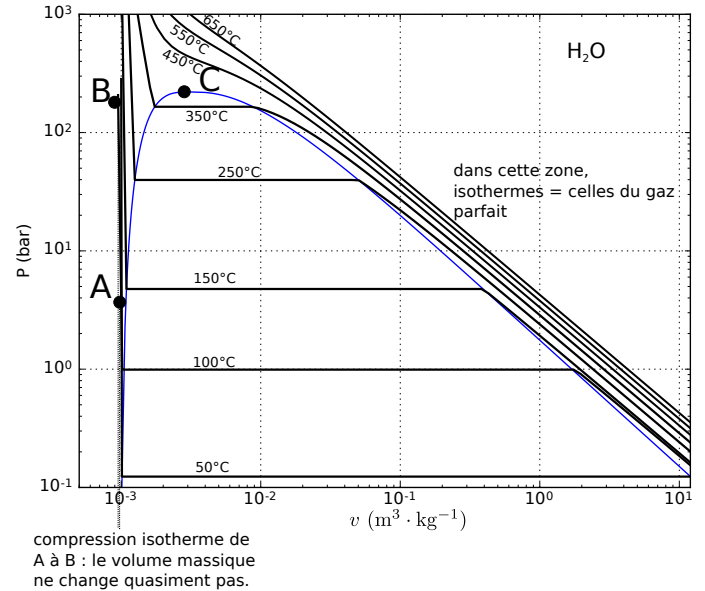
On constate v reste \sim cst dans la partie liquide. Par exemple ci-contre pour une compression isotherme de A à B, on constate que v change très peu (c'est bien quasi-incompressible).

Ceci change si on s'approche du point critique C, où sur une isotherme v varie un peu.

Gaz :

On constate que les courbes isothermes coïncident bien avec $p = RT/(Mv)$ dans la partie gaz.

Mais c'est moins le cas si on s'approche du point critique C, ainsi que très proche de la courbe de saturation.



2 – Déterminer la composition d'un mélange : théorème des moments

Soit le point M dans le diagramme ci-dessous. Il est sous la courbe de saturation, donc le système est constitué en partie de liquide saturée de volume massique v_l (point L), et en partie de vapeur saturée de volume massique v_v (point V).

L'objectif est de savoir en quelle proportion. On suppose connues les valeurs de v , v_l et v_v .

\rightsquigarrow On part pour cela de la relation importante $v = x_l v_l + x_v v_v$.

Or $x_l = 1 - x_v$, donc la relation importante devient $v = (1 - x_v)v_l + x_v v_v$.

Il suffit ensuite d'isoler x_v : $x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$. (vérifiez le calcul sur une feuille)

Quant à $x_l = 1 - x_v$, on remplace et on obtient : $x_l = \frac{v_v - v}{v_v - v_l}$.

Les deux relations encadrées constituent ce qu'on appelle parfois le *théorème des moments*.

Je conseille de ne pas les retenir (car vous vous tromperez souvent), mais de les retrouver à partir de la "relation importante" comme nous venons de le faire.

Interprétation graphique :

Sur le diagramme ci-contre, on constate que plus le point M est proche du point V, plus $v_v - v$ est petit, et donc plus $x_l = \frac{v_v - v}{v_v - v_l}$ est petit (et x_v grand).

– si M est au point V, on a $v = v_v$ et donc $x_v = 1$: tout est vapeur.

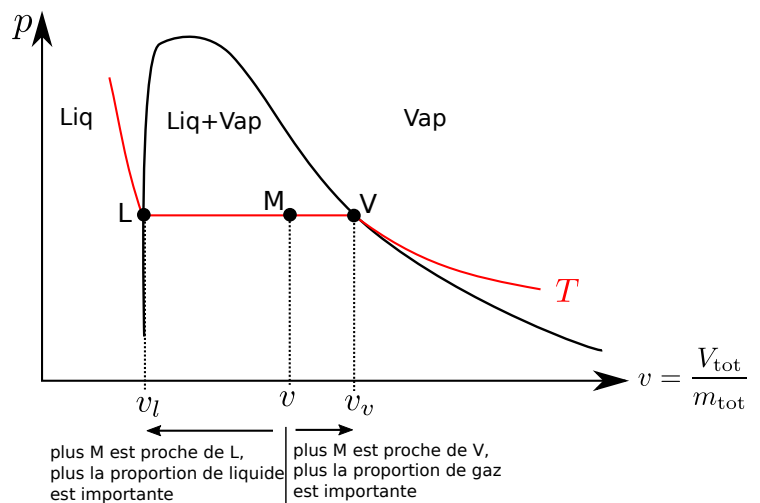
– si M est au point L, on a $v = v_l$ et donc $x_l = 1$: tout est liquide.

On peut écrire, en terme de longueurs :

$$x_v = \frac{LM}{LV} \text{ et } x_l = \frac{MV}{LV}.$$

Ceci peut être utilisé soit si on dispose d'un point dans le diagramme \rightsquigarrow_{10} faire l'EC2 dernière question, soit en l'absence de diagramme \rightsquigarrow_{11} faire l'EC3.

Attention : si on trouve quelque chose d'absurde comme $x_l < 0$ ou $x_v < 0$, c'est que tout est liquide ou tout est gazeux, le point M n'est pas sous la cloche.



III – Enthalpie et entropie de changement d'état, bilans énergétiques

1 – Définitions

a/ Enthalpie de changement d'état

On peut dire, de façon un peu imprécise, que :

“Un changement d'état libère ou absorbe de l'énergie thermique.”

Définition : enthalpie de changement d'état

Considérons une phase φ_1 et une phase φ_2 (par exemple φ_1 =liquide et φ_2 =vapeur).

L'**enthalpie massique de changement d'état** est définie à une température T donnée, par :

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T, p_{\text{sat}}(T)) - h_1(T, p_{\text{sat}}(T)),$$

où h_2 et h_1 sont les enthalpies massiques dans chacune des phases.

Elle ne dépend donc que de T .

b/ Entropie de changement d'état

On peut dire, de façon un peu imprécise, que :

“Un changement augmente ou réduit le désordre de la matière, et donc l'entropie.”

Définition : entropie de changement d'état

Considérons une phase φ_1 et une phase φ_2 (par exemple φ_1 =liquide et φ_2 =vapeur).

L'**entropie massique de changement d'état** est définie à une température T donnée, par :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T, p_{\text{sat}}(T)) - s_1(T, p_{\text{sat}}(T)),$$

où s_2 et s_1 sont les entropies massiques dans chacune des phases.

Ces enthalpies et entropies de changement d'état sont disponibles dans des tables de données.

2 – Variation d'enthalpie et d'entropie lors d'un changement d'état

a/ Énoncé des propriétés

Propriétés : ΔH et ΔS pour un changement d'état

Soit un changement d'état **isotherme** (T_0) d'une masse m de corps pur, passant d'une phase φ_1 à une phase φ_2 (par exemple φ_1 =liquide et φ_2 =vapeur).

Les variations d'enthalpie et d'entropie de ce corps pur s'écrivent :

$$\blacktriangleright \Delta H = m\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T_0), \quad \blacktriangleright \Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}.$$

b/ Démonstration

– Par définition : $\Delta H = H_{\text{corps dans l'état 2}} - H_{\text{corps dans l'état 1}} = mh_2 - mh_1 = m\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T_0)$.

– Pour le second point, plaçons nous dans un cas monobare et réversible :

$$\text{1er ppe version H : } \Delta H = Q$$

$$\text{2nd ppe : } \Delta S = S_e + \underbrace{S_c}_{\text{rév.}} = S_e = \frac{Q}{T_0} = \frac{\Delta H}{T_0}.$$

Comme H et S sont des grandeurs d'état, leurs variations ne dépendent pas du chemin suivi et cette relation est en fait valide que le chemin soit monobare et réversible ou non. Il faut en revanche que T reste constante pour donner un sens à T_0 .

c/ Autres notations et ordres de grandeur

- L'enthalpie massique de changement d'état est notée de diverses façons : soit avec la lettre l , soit h , soit Δh .
 - Changement d'état liq \rightarrow gaz : elle est appelée **enthalpie massique de vaporisation**, notée Δh_{vap} ou h_{vap} ou l_{vap} .
L'entropie massique de vaporisation est notée Δs_{vap} ou s_{vap} .
 - Changement d'état sol \rightarrow liq : elle est appelée **enthalpie massique de fusion**, notée Δh_{fus} ou h_{fus} ou l_{fus} .
L'entropie massique de fusion est notée Δs_{fus} ou s_{fus} .
- On a $\Delta h_{1 \rightarrow 2} = -\Delta h_{2 \rightarrow 1}$. Par exemple $\Delta h_{\text{solidification}} = -\Delta h_{\text{fus}}$, et $\Delta h_{\text{liquefaction}} = -\Delta h_{\text{vap}}$.
De même pour s : $\Delta s_{1 \rightarrow 2} = -\Delta s_{2 \rightarrow 1}$.
- Pour l'eau à 100 °C : $\Delta h_{\text{vap}} = 2300 \text{ kJ/kg}$.
Pour un fluide de machine réfrigérante : $\Delta h_{\text{vap}} \simeq 200 \text{ kJ/kg}$.

3 – Utilisation

Exemple 1 : on considère un kilogramme d'eau, auquel on fournit un transfert thermique afin de le vaporiser entièrement. On fait ceci sous pression constante (1 bar), dans une simple casserole par exemple.

\rightsquigarrow_{12} Quel transfert thermique a-t-il fallu fournir ?

- Le changement d'état est monobare, assez lent donc isobare, et donc aussi isotherme (à $T = T_{\text{sat}}(1 \text{ bar}) = 100 \text{ °C}$).
- Premier principe version H au système {masse m d'eau} : $\Delta H = Q_{\text{reçu}}$ (le terme en W' est nul).
- Il reste à calculer ΔH : pour un changement d'état isotherme : $\Delta H = m\Delta h_{\text{vap}}$.
L'A.N. donne : $\Delta H = 1 \text{ kg} \times 2300 \text{ kJ/kg} = 2300 \text{ kJ}$.
C'est donc aussi la valeur de $Q_{\text{reçu}}$.

$Q_{\text{reçu}} > 0$: il faut bien sûr fournir de l'énergie pour faire bouillir de l'eau !

Exemple 2 : \rightsquigarrow_{13} Revenons sur l'exemple de l'introduction : confirmer qu'on peut bien vaporiser 43 mL d'eau avec 100 kJ.

- On a $Q_{\text{reçu}} = m\Delta h_{\text{fus}}$ donc $m = \frac{Q_{\text{reçu}}}{\Delta h_{\text{vap}}} = \frac{100 \text{ kJ}}{2300 \text{ kJ/kg}} = 4,3 \times 10^{-2} \text{ kg} = 43 \text{ g}$.

Exemple 3 : \rightsquigarrow_{14} Faire l'EC4.

4 – Interprétation des signes de Δh et Δs

a/ Signe de $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$

Soit un volume V de corps pur à T et p . Il y a un certain nombre d'arrangements possibles des atomes et molécules qui le constituent, ainsi que de vitesses possibles, qui donnent tous lieu à la mesure des mêmes V , T et p .

- Pour un solide, les constituants sont rangés sur le réseau cristallin, et il est possible de les permuter entre eux, ce qui donne un certain nombre d'arrangements.
- Pour un liquide, ce nombre d'arrangements possibles est encore plus grand car il y a plus de choix pour les positions.
- Enfin pour un gaz, ce nombre est encore plus grand car on peut déplacer presque sans contrainte de place les constituants.

Or l'entropie est d'autant plus grande que ce nombre d'arrangements est important. Si on note Ω le nombre d'arrangements, on a la formule de Boltzmann

$$S = k_{\text{B}} \ln \Omega.$$

On dit parfois que plus le désordre augmente, plus l'entropie est grande. On a donc :

Entropie

Pour un corps pur, à T et p fixés : $s_{\text{solide}} < s_{\text{liquide}} < s_{\text{gaz}}$.

On a donc $\Delta s_{\text{fus}} = s_{\text{liq}} - s_{\text{solide}} > 0$ et $\Delta s_{\text{vap}} = s_{\text{gaz}} - s_{\text{liq}} > 0$.

Remarque : ces considérations expliquent aussi pourquoi l'entropie augmente avec le volume (plus de place disponible, donc d'arrangements possibles), et avec la température (plus de vitesses différentes possibles).

b/ Signe de $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$

Pour un changement d'état monobare isotherme d'une phase 1 à une phase 2, le 1^{er} ppe version H indique que le corps pur reçoit un transfert thermique

$$Q_{\text{reçu}} = \Delta H = m\Delta h_{1 \rightarrow 2}.$$

Effet thermique des changements d'état

► **Sens solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz** : "absorbe de la chaleur" (endothermique).

– Solide \rightarrow liquide (fusion), il faut briser les liaisons du solide, donc fournir de l'énergie.

Donc $Q_{\text{reçu}} > 0$. Or $Q_{\text{reçu}} = m\Delta h_{\text{fus}}$ Donc $\Delta h_{\text{fus}} > 0$.

Un tel changement d'état permet d'absorber un transfert thermique.

– Liquide \rightarrow gaz : idem, il faut briser les liaisons du liquide, donc fournir de l'énergie.

Donc $Q_{\text{reçu}} > 0$. Or $Q_{\text{reçu}} = m\Delta h_{\text{vap}}$ Donc $\Delta h_{\text{vap}} > 0$.

Un tel changement d'état permet d'absorber un transfert thermique.

Exemples :

– Principe de la transpiration ou de la sensation de froid en sortant de la douche : l'évaporation de l'eau sur la peau "prélève de la chaleur".

– Pour faire fondre un glaçon ou bouillir de l'eau il faut fournir de l'énergie.

– Dans un mélange eau-glace, ajouter du sel fait fondre la glace et cette fonte refroidit le mélange.

► **Sens gaz \rightarrow liquide \rightarrow solide** : "libère de la chaleur" (exothermique).

Ici les liaisons se reforment, ce qui libère de l'énergie : $Q_{\text{reçu}} < 0$.

Un tel changement d'état libère de la chaleur.

Exemples :

– Principe des chauffeuses chimiques (vidéo site classe) : la solidification dégage de la chaleur.

Bonus : Remarques sur l'évaporation

Nous savons que l'eau s'évapore quelle que soit la température. Sous un bar et à 20 °C, une flaque d'eau s'évapore, la vaisselle et le linge sèchent. Pourtant l'eau d'une flaque n'est pas à 100 °C ! Comment expliquer cela ?

Un premier point est que le gaz au dessus d'une flaque d'eau n'est pas un corps pur, mais un mélange de gaz, dont la vapeur d'eau ne constitue qu'une toute petite fraction. Pour prendre cela en compte, l'équilibre liquide-vapeur n'a plus lieu pour $p = p_{\text{sat}}(T)$, mais pour

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{sat}}(T),$$

avec $p_{\text{H}_2\text{O}}$ la pression partielle en H_2O dans l'air et $p_{\text{sat}}(T)$ la pression de saturation de l'eau pure (par exemple $p_{\text{sat}}(20^\circ\text{C}) = 23 \text{ mbar}$).

Second point : a-t-on donc toujours cette égalité ? La réponse est non. En fait, le rapport $x = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{sat}}(T)}$ est ce que l'on appelle communément le taux d'humidité relative de l'air, et sauf dans une salle de bain après la douche ou dans les pays tropicaux, il est inférieur à 100% ! On a donc en général $p_{\text{H}_2\text{O}} < p_{\text{sat}}(T)$: la flaque d'eau n'est pas à l'équilibre avec l'air au-dessus. C'est ce qui permet l'évaporation : il manque de la vapeur d'eau dans l'air pour atteindre l'équilibre, et donc l'évaporation se poursuit. Lorsqu'il devient égal à 100%, alors il y a équilibre et l'évaporation peut s'arrêter.

Mentionnons enfin une différence importante : l'évaporation est un phénomène qui a lieu à la surface du liquide (des molécules sont arrachées au liquide et vont dans l'air), alors que l'ébullition a lieu dans tout le volume du liquide.