

# Chapitre 21 - Thermodynamique

## Changements d'état des corps purs

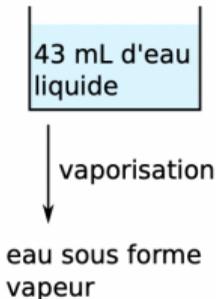
Vincent Combette

PTSI 2023 - 2024



## Quatrième scénario : changement d'état

On peut également envisager la vaporisation de 43 mL (43 g) d'eau.



Ceci montre que les changements d'état mettent en jeu des quantités d'énergie très importantes.

↪ Exploitation dans certaines machines thermiques, dans les réfrigérateurs ou pompes à chaleur.



# Plan

## Comment décrire le changement d'état d'un corps pur ?

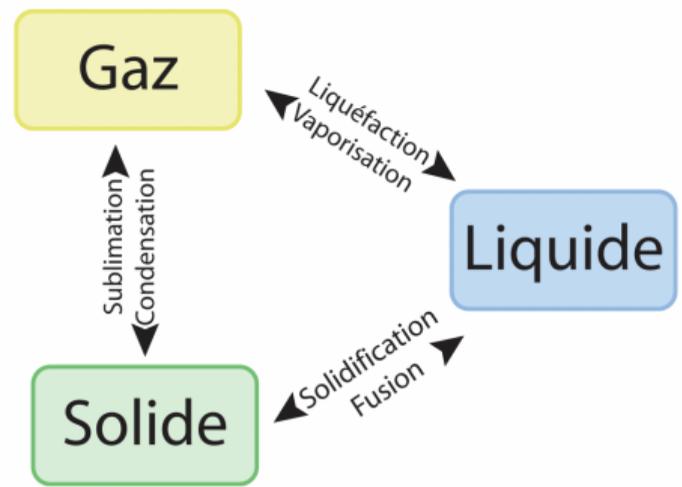
- 1 Généralités sur les changements d'état : diagramme ( $P, T$ )
- 2 Équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron ( $P, v$ )
  - Construction du diagramme
  - Composition d'un corps pur diphasé : lecture du diagramme
- 3 Bilan énergétique et entropique d'un changement d'état

# Plan

- 1 Généralités sur les changements d'état : diagramme ( $P, T$ )
- 2 Équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron ( $P, v$ )  
Construction du diagramme  
Composition d'un corps pur diphasé : lecture du diagramme
- 3 Bilan énergétique et entropique d'un changement d'état

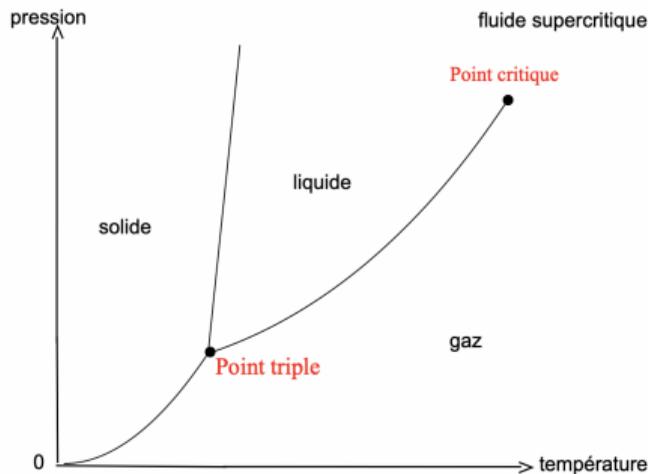
# Nomenclature des changements d'état

On distingue trois états de la matière pour les corps purs (composés d'une seule espèce chimique) :



## Diagramme de phases : le diagramme ( $P, T$ )

Idée : représenter sur un diagramme l'état d'un corps pur à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression et de la température.



# Diagramme ( $P, T$ ) de l'eau

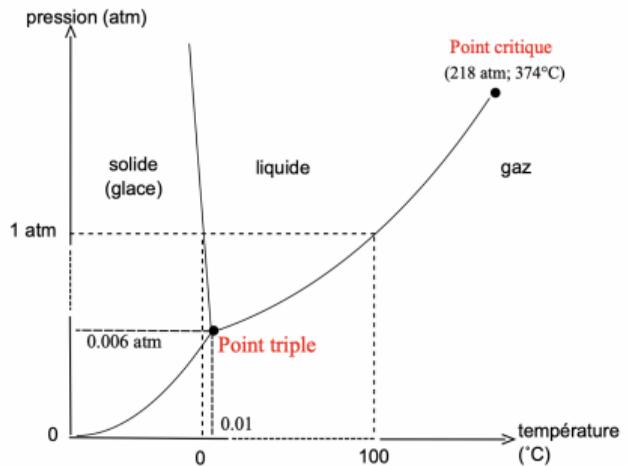
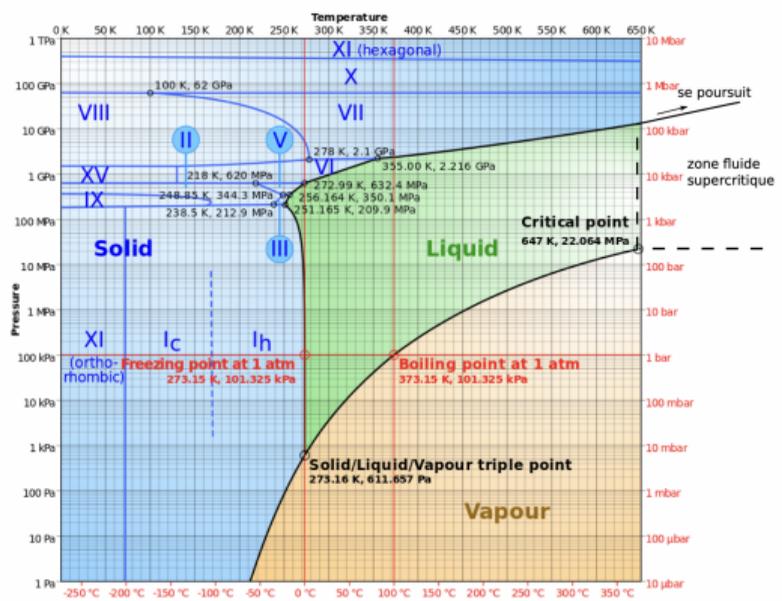


Diagramme  $p$ - $T$  de l'eau (échelle log-log). Les chiffres romains indiquent différentes mailles cristallines pour l'eau solide (ce sont des allotropes).  
(Source : Wikipedia)

Diagramme  $p$ - $T$  schématique de l'eau (allure à connaître).  
(1 atm = 1,013 bar = 1,013 × 10<sup>5</sup> Pa.)

## Points particuliers du diagramme : point triple et point critique

- Le **point triple**, qui est le seul couple température-pression pour lequel les trois phases peuvent coexister à l'équilibre.
- Le **point critique**, 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.

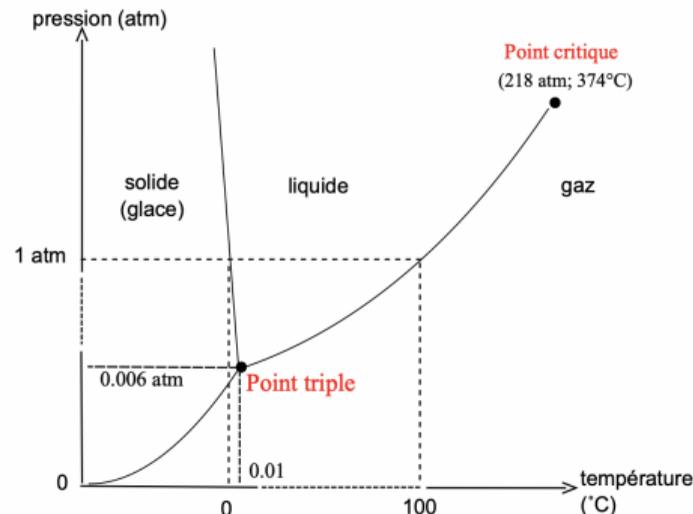


Diagramme  $p$ - $T$  schématisé de l'eau (allure à connaître).

(1 atm = 1,013 bar =  $1,013 \times 10^5$  Pa.)



## Quelques vidéos pour illustrer

- Vidéo du  $\text{CO}_2$  supercritique
- Vidéo du point triple du tertiobutanol  $(\text{CH}_3)_3\text{OH}$
- Sublimation du diiode  $I_2$

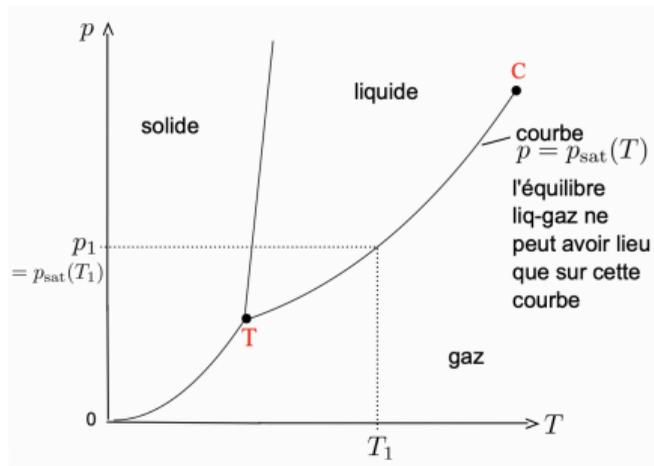
## Les frontières dans le diagramme $(P, T)$

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

On voit sur le diagramme  $(P, T)$  que ceci ne peut avoir lieu que pour un point situé sur une frontière entre les domaines.

Concentrons nous sur l'équilibre liquide-gaz (aussi appelé équilibre liquide-vapeur).

- À une température donnée, il y a au plus une pression pour laquelle la coexistence est possible. Cette unique pression est appelée pression de saturation  $p_{\text{sat}}$ , et elle ne dépend donc que de  $T$ .



## Bilan : équilibre diphasé d'un corps pur

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.

### Point-clé - Changement d'état d'un corps pur

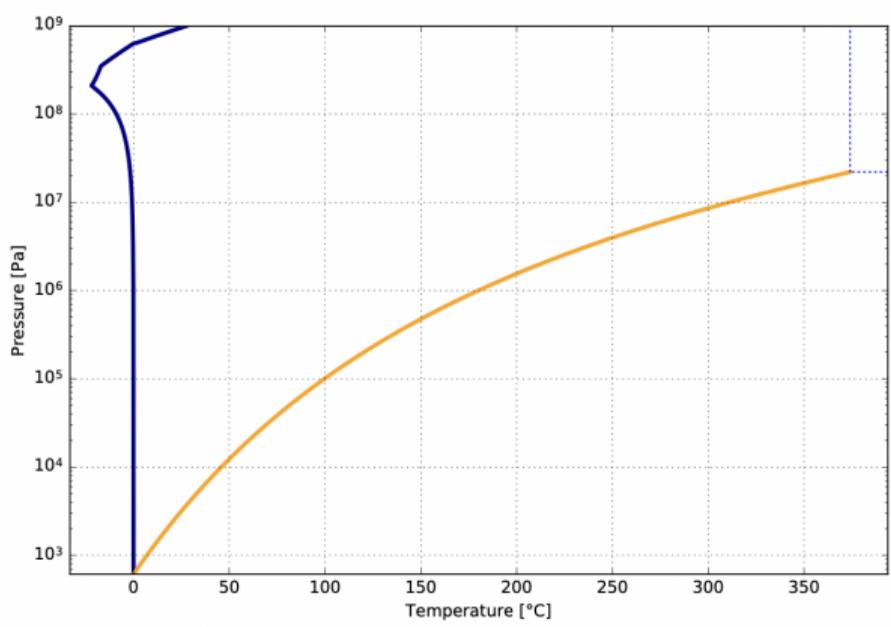


Pour un corps pur à l'équilibre, tout changement d'état isobare est aussi isotherme (et inversement, tout changement d'état isotherme est aussi isobare).

# Expérience de cours : ébullition de l'eau

On chauffe de l'eau dans un bécher, à pression ambiante, jusqu'à atteindre l'ébullition. On mesure la température, et on représente l'évolution de cette dernière en fonction du temps.

# Exercice n°1 du TD : Exploiter un diagramme ( $P, T$ )



# Plan

- 1 Généralités sur les changements d'état : diagramme ( $P, T$ )
- 2 Équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron ( $P, v$ )
  - Construction du diagramme
  - Composition d'un corps pur diphasé : lecture du diagramme
- 3 Bilan énergétique et entropique d'un changement d'état

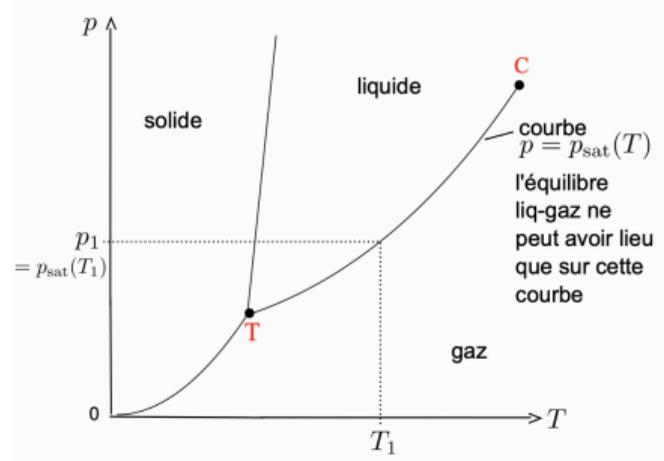
# Plan

- 1 Généralités sur les changements d'état : diagramme ( $P, T$ )
- 2 **Équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron ( $P, v$ )**  
Construction du diagramme  
Composition d'un corps pur diphasé : lecture du diagramme
- 3 Bilan énergétique et entropique d'un changement d'état

# Nécessité d'un autre diagramme thermodynamique

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.

C'est pourquoi on introduit le diagramme (P, v), dit **diagramme de Clapeyron** : il permet de connaître l'état du système pendant le changement de phase.



**Remarque :** ici,  $v$  désigne le **volume massique** (en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

## Application : déterminer un volume massique

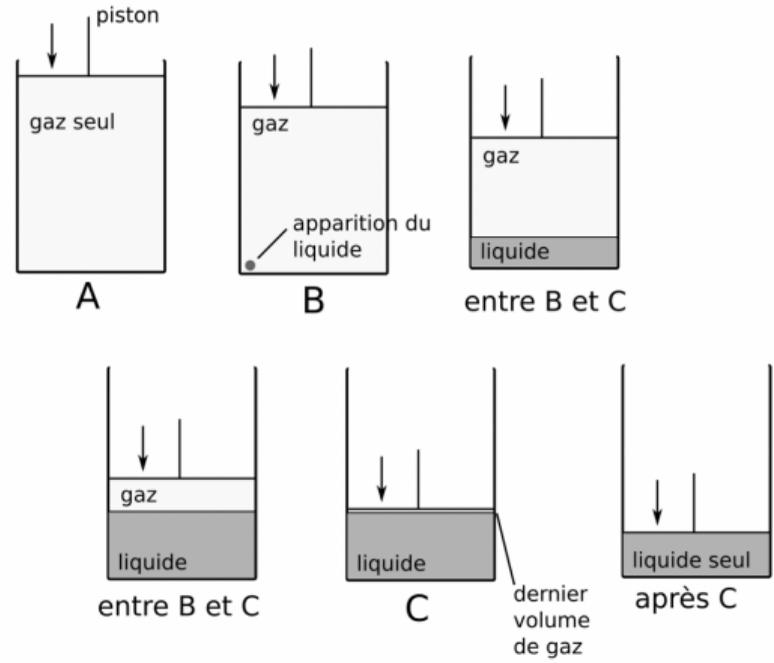
- 1 Quel est l'ordre de grandeur du volume massique de l'eau ?
- 2 Quel est l'ordre de grandeur du volume massique de l'air ( $M_{\text{air}} = 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à  $T = 0^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ bar}$  ?

## Comment construire le diagramme ?

On représente l'évolution du système lors d'évolutions **isothermes**.

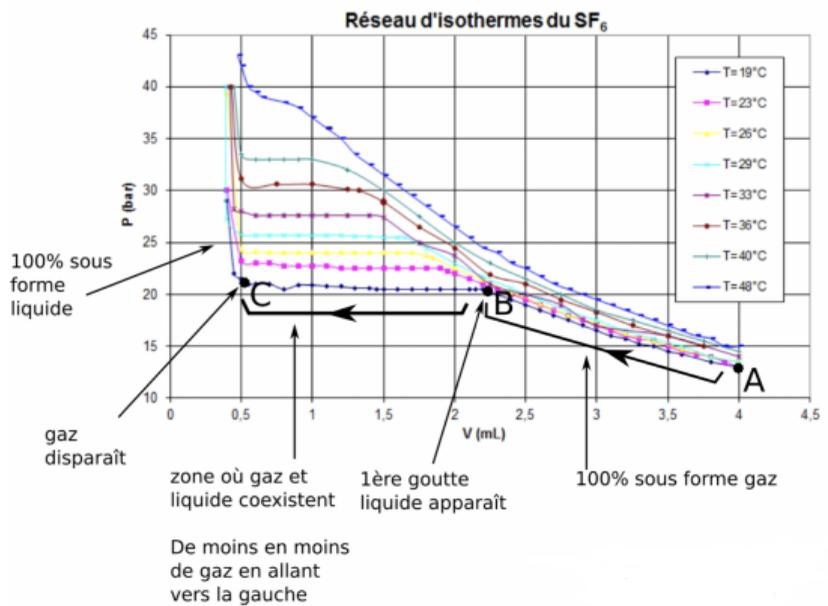
On place du corps pur gazeux dans une enceinte au contact d'un thermostat à  $T_0$ , et on augmente progressivement la pression sur le gaz, lentement pour que la température du gaz reste toujours égale à  $T_0$ . On relève alors les valeurs de  $P$  et de  $v$  pour tracer le diagramme de Clapeyron.

# Principe de construction

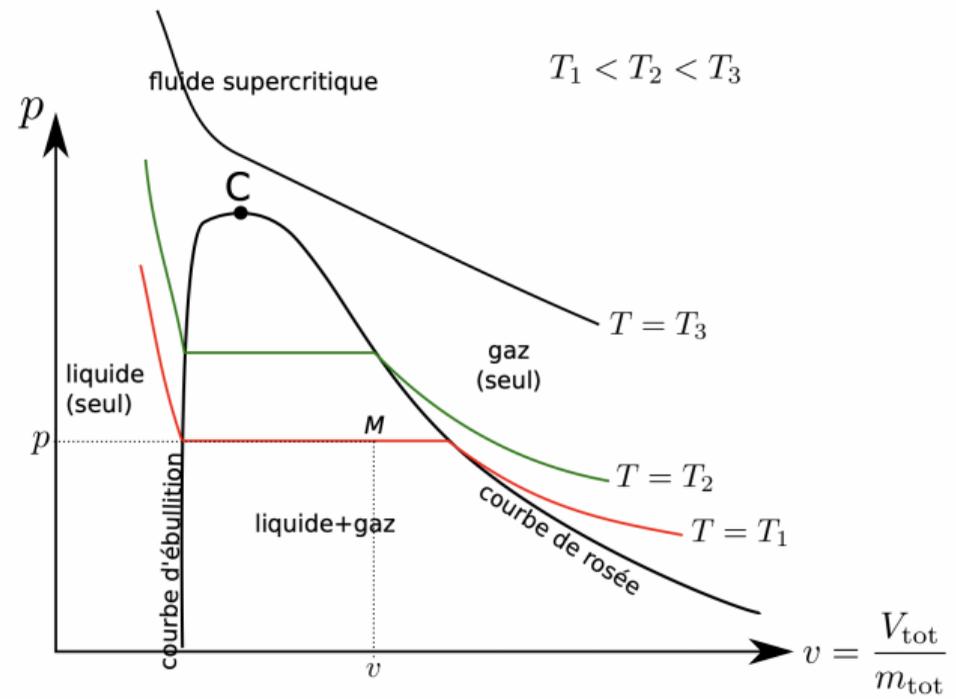


# Exemple de tracé expérimental

On donne ci-dessous le réseau d'isothermes tracés de la même façon que précédemment pour l'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub>.



# Allure générale d'un diagramme de Clapeyron



# Plan

- 1 Généralités sur les changements d'état : diagramme ( $P, T$ )
- 2 Équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron ( $P, v$ )**
  - Construction du diagramme
  - Composition d'un corps pur diphasé : lecture du diagramme
- 3 Bilan énergétique et entropique d'un changement d'état

# Titre en vapeur et titre en liquide

Système : {corps pur sous deux phases : liquide et vapeur}

Masse de liquide :  $m_l$

Masse de gaz :  $m_v$ .

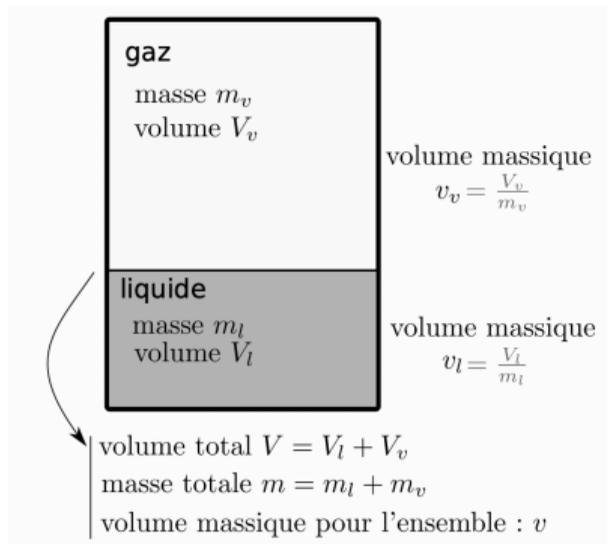
Masse totale  $m = m_l + m_v$ .

**Point-clé - Titres massiques** ♥

On définit :

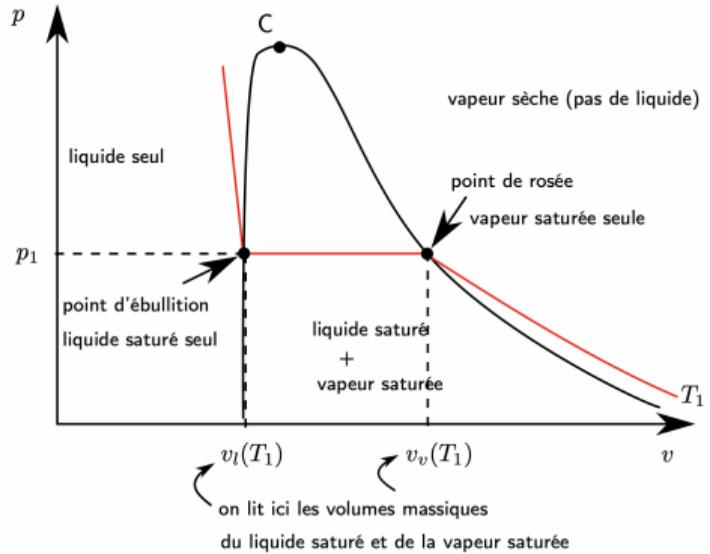
- le titre en liquide  $x_l = \frac{m_l}{m}$
- le titre en vapeur  $x_v = \frac{m_v}{m}$

On a  $x_l + x_v = 1$ .



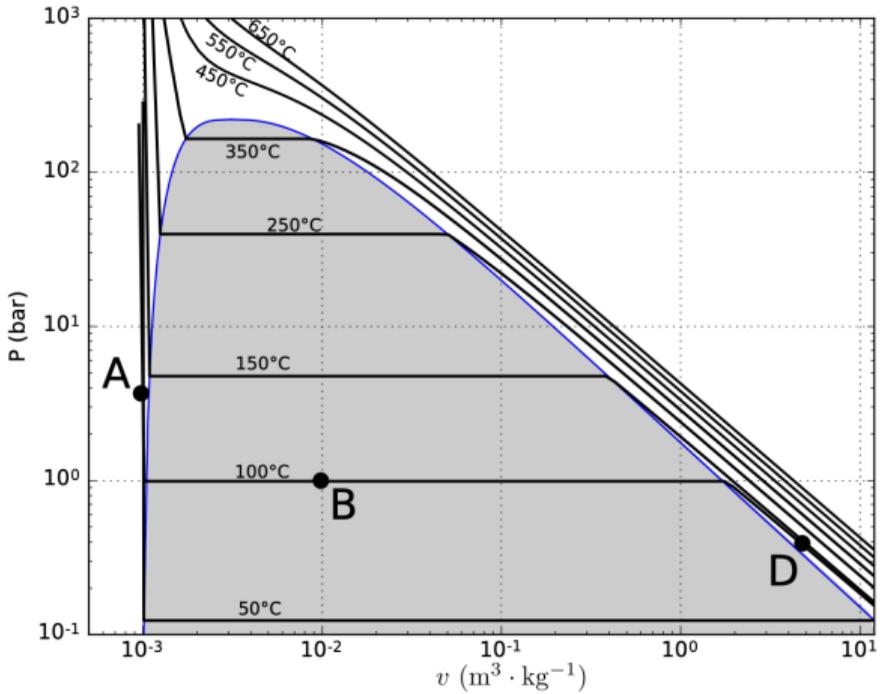
# Vocabulaire du diagramme de Clapeyron

- **Vapeur sèche** : nom donné à une phase gazeuse lorsqu'elle est seule présente, donc en l'absence de liquide.
- **Vapeur saturée** : nom donné à la phase gazeuse lorsqu'elle est en équilibre avec son liquide.
- **Liquide saturé** : nom donné à la phase liquide lorsqu'il est en équilibre avec son gaz.



Composition d'un corps pur diphasé : lecture du diagramme

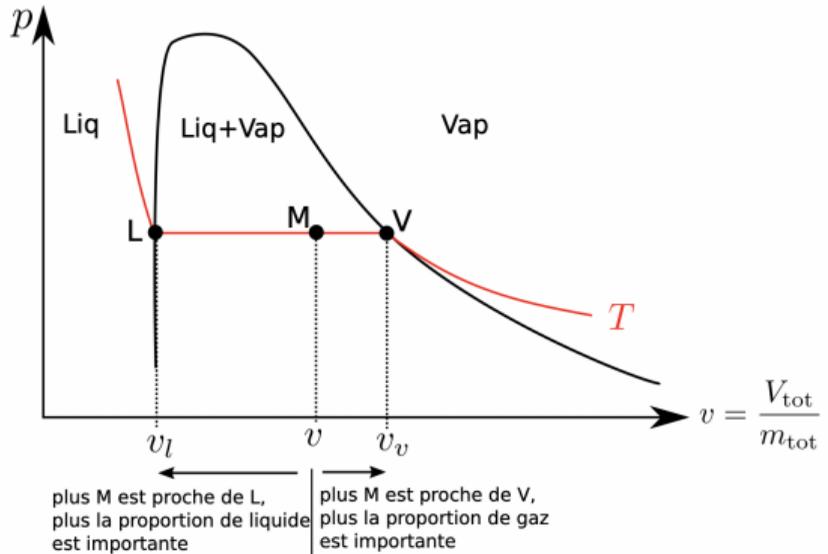
# Exercice n°2 du TD : Exploiter un diagramme (P, v)



Composition d'un corps pur diphasé : lecture du diagramme

# Composition d'un mélange : théorème des moments

Comment déterminer la proportion en liquide et en vapeur du point *M* ci-dessous ?



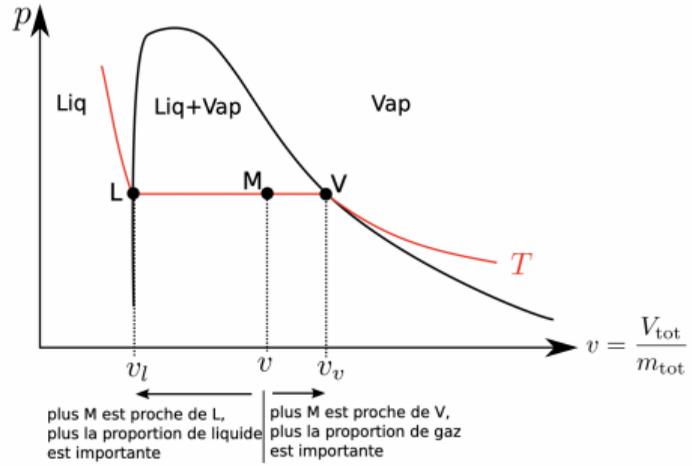
## Démonstration du théorème des moments

- Volume massique de la phase liquide :  $v_\ell = \frac{V_\ell}{m_\ell}$
- Volume massique de la phase vapeur :  $v_v = \frac{V_v}{m_v}$

# Interprétation graphique

On peut écrire, en termes de longueurs :

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





## Enthalpie de changement d'état

De façon imprécise, on peut dire que

**"Un changement d'état libère ou absorbe de l'énergie thermique"**

### Point-clé - Enthalpie de changement d'état



On définit l'**enthalpie massique de changement d'état** à une température  $T$  donnée, par :

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

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

## Différentes enthalpies de changement d'état

L'enthalpie massique de changement d'état est notée de diverses façons : soit avec la lettre  $\ell$  (auparavant appelée chaleur latente), soit  $h$ , soit  $\Delta h$ .

- Changement d'état liq - gaz : elle est appelée enthalpie massique de vaporisation, notée  $h_{\text{vap}}$  ou  $h_{\text{vap}}$  ou  $\ell_{\text{vap}}$ .
- Changement d'état sol - liq : elle est appelée enthalpie massique de fusion, notée  $h_{\text{fus}}$  ou  $\ell_{\text{fus}}$ .

Propriétés importantes :

- Pour un changement d'état,  $\Delta H = m\Delta h_{1 \rightarrow 2}$
- $\Delta h_{1 \rightarrow 2} = -\Delta h_{2 \rightarrow 1}$ .

## Retour sur l'exemple introductif

▷ Quelle masse d'eau peut-on vaporiser avec 100 kJ d'énergie ? On donne  $\Delta h_{\text{vap}} = 2300 \text{ kJ/kg}$ .

## Entropie de changement d'état

De façon imprécise, on peut dire que

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

### Point-clé - Entropie de changement d'état



On définit l'**entropie massique de changement d'état** à une température  $T$  donnée, par :

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

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



## Interprétation qualitative du signe de $\Delta s$

L'entropie est d'autant plus grande que le nombre d'arrangements microscopiques est important. Si on note  $\Omega$  le nombre d'arrangements, on a la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega$$

On dit parfois que "plus le désordre augmente, plus l'entropie est grande". Ainsi,

$$s_{\text{solide}} < s_{\text{liquide}} < s_{\text{gaz}}$$

↪ Quel est alors le signe de  $\Delta s_{\text{fus}}$  et  $\Delta s_{\text{vap}}$  ?

## Interprétation qualitative du signe de $\Delta h$

Pour un changement d'état monobare isotherme d'un corps pur d'une phase 1 à une phase 2, on a d'après le premier principe

$$Q = \Delta H = m\Delta h_{1 \rightarrow 2}$$

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. Ainsi  $Q > 0$ . Un tel changement d'état permet d'absorber un transfert thermique.
- Liquide  $\rightarrow$  gaz (vaporisation) : idem, il faut briser les liaisons du liquide, donc fournir de l'énergie. Ainsi,  $Q > 0$ . Un tel changement d'état permet d'absorber un transfert thermique.

$\rightsquigarrow$  Quel est alors le signe de  $\Delta h_{fus}$  et  $\Delta h_{vap}$  ?

## Illustration

### Bilan énergétique avec changement d'état

Dans un calorimètre aux parois calorifugées et de capacité thermique négligeable, on introduit une masse  $m_l = 1,00$  kg d'eau liquide initialement à  $T_1 = 20$  °C. On y ajoute une masse  $m_g = 100$  g de glace à  $T_2 = 0$ °C. On suppose que la transformation se fait à pression constante  $P_{\text{atm}} = 1$  bar.

▷ On suppose qu'à l'état final, l'eau est entièrement sous forme liquide. Calculer la température finale  $T_f$  du mélange.