

2 – CHANGEMENTS D'ÉTAT DU CORPS PUR

Plan du chapitre

1 Diagramme de phases d'un corps pur	2
1.1 Diagramme de phases en coordonnées (T, P)	2
1.2 Courbes de changement d'état	3
1.3 Point triple	4
1.4 Point critique et fluide supercritique	4
1.5 Diagramme de phases dans des cas plus complexes	5
2 Courbes d'analyse thermique ; variance	6
2.1 Courbes d'analyse thermique	6
2.2 Température de changement d'état	6
2.3 Enthalpie molaire de changement d'état	7
2.4 Retard au changement d'état	9
2.5 Variance	9
3 Étude de l'équilibre liquide-vapeur	10
3.1 Vapeur sèche et vapeur saturante	10
3.2 Pression de vapeur saturante	11
3.3 Cas d'une vaporisation dans l'air : évaporation et ébullition	11
3.4 Étude en coordonnées de Clapeyron	12
3.5 Détermination de la composition d'un système	13
Exercices	18
Travaux dirigés	21

Programme officiel – Premier semestre – **Thème E – énergie : conversion et transfert**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>E.1. Description microscopique et macroscopique d'un système</p> <p>Description d'un corps pur en équilibre diphasé.</p> <p>Corps pur en équilibre diphasé. Diagramme de phases (T, P). Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (v, P), pression de vapeur saturante, titre en vapeur.</p>	<p>Analyser un diagramme de phases (T, P). Positionner les différentes phases d'un corps pur dans les diagrammes (T, P) et (v, P).</p>

Protégé par la licence Creative Commons

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Diagramme de phases d'un corps pur

1.1 Diagramme de phases en coordonnées (T, P)

Changement d'état

Le passage d'un corps pur d'un état physique à un autre est un **changement d'état**.

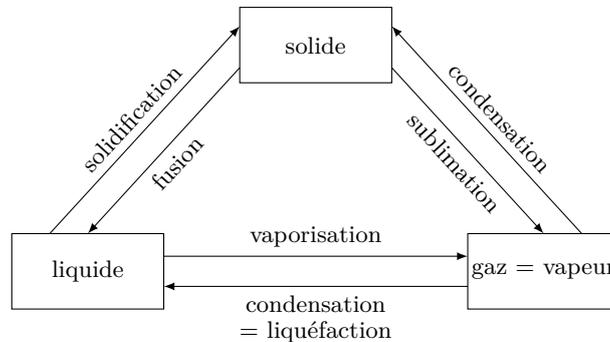


Diagramme de phases

À une température et une pression données, un corps pur existe généralement sous une seule phase physique. Sur le **diagramme de phases** en coordonnées (T, P) , il y a trois domaines distincts : celui du solide, celui du liquide et celui du gaz.

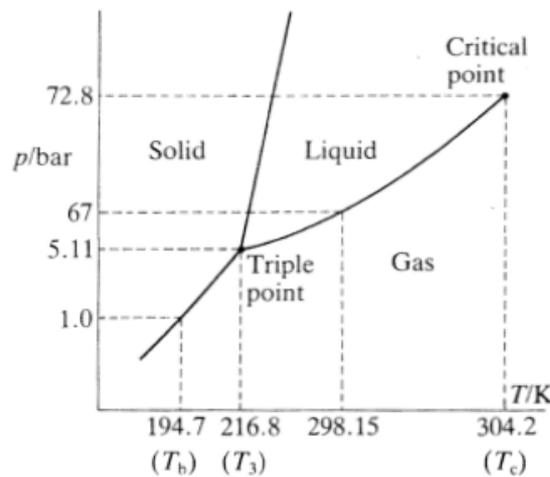


FIGURE 1 – Diagramme de phases du dioxyde de carbone.

Domaines des trois états

- À T donnée, une augmentation de P fait évoluer le système vers des états plus condensés : le domaine des basses pressions (en bas) correspond au gaz.
- À P donnée, une augmentation de T fait évoluer le système vers des états plus désordonnés : le domaine des basses températures (à gauche) est celui du solide.

Application 1 : diagramme de phases de l'éthane

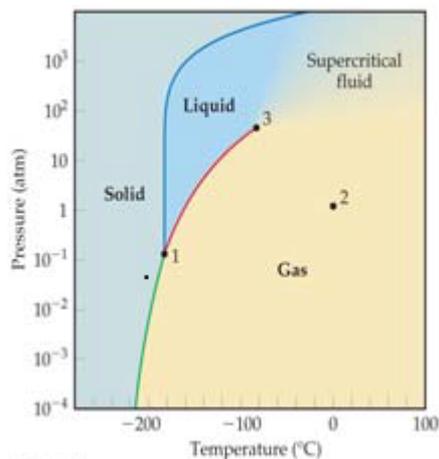


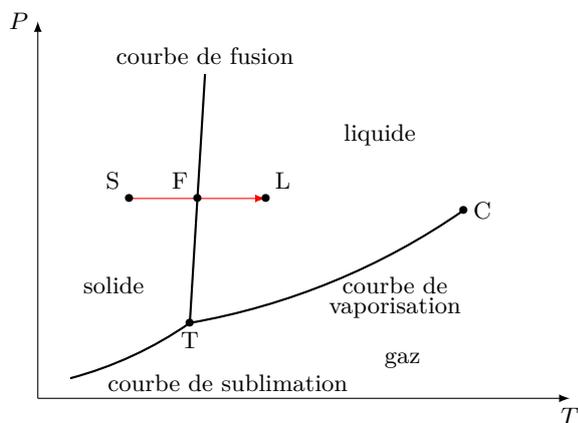
FIGURE 2 – Diagramme de phases du méthane.

Déterminer l'état physique du méthane pur à la surface de la Terre.

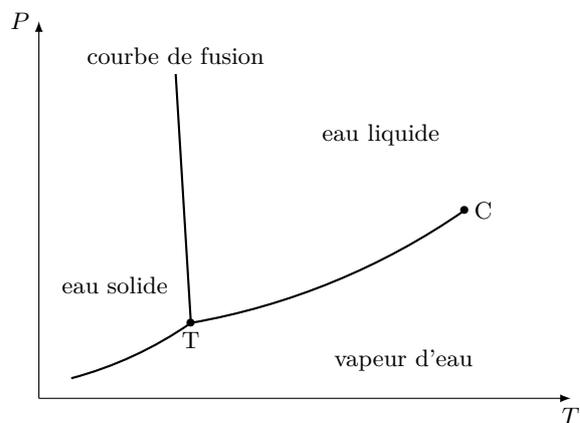
Dans les méthaniers, navires chargés de transporter le méthane, celui-ci est stocké dans des cuves maintenues à -162 °C et en équilibre mécanique avec l'atmosphère. Quel est l'état physique du méthane lors de son transport ? Pourquoi ce choix ?

1.2 Courbes de changement d'état

Transformation du point S au point L par augmentation de la température à pression constante.



(a) cas général



(b) cas de l'eau

Courbe de changement d'état

La courbe de changement d'état est le lieu des points où deux phases physiques coexistent. C'est le lieu des points où l'équilibre entre deux phases se déroule.

Les trois courbes de changement d'état

- **Courbe de fusion** : lieu des points où l'équilibre $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$ est observé.
- **Courbe de vaporisation** : lieu des points où l'équilibre $\text{liq} \rightleftharpoons \text{vap}$ est observé ;
- **Courbe de sublimation** : lieu des points où l'équilibre $\text{sol} \rightleftharpoons \text{vap}$ est observé.

Pente des courbes de changement d'état

Les courbes de sublimation et de vaporisation ont toujours une pente faiblement positive.

La courbe de fusion est :

- quasiment verticale,
- avec une pente positive très grande dans le cas général,
- avec une pente négative très grande dans certains cas particuliers, dont l'eau.

1.3 Point triple

Point triple

Le **point triple** est l'unique point de concours des trois courbes de changement d'état. Sa pression P_t et sa température T_t sont caractéristiques du corps considéré.

En ce point, les trois phases coexistent, c'est-à-dire que les trois équilibres entre phases sont simultanément observés : $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq} \rightleftharpoons \text{vap}$.

corps	point triple		point critique	
	P_t	T_t	P_c	T_c
H ₂ O	610 Pa	273,16 K	$218 \cdot 10^5$ Pa	647,3 K
CO ₂	$5,11 \cdot 10^5$ Pa	216,8 K	$72,8 \cdot 10^5$ Pa	304,2 K

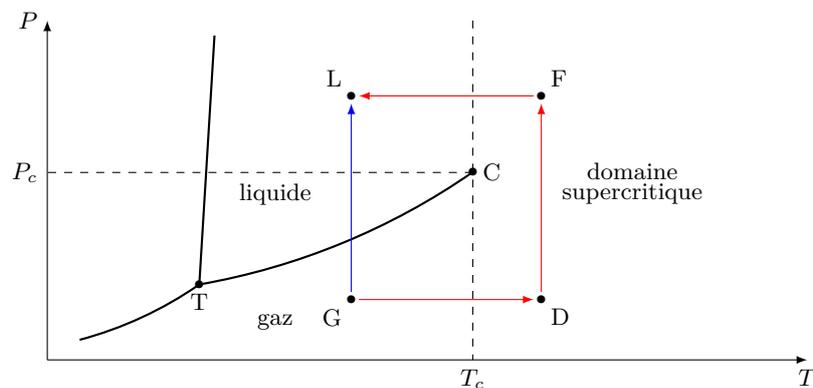
TABLE 1 – Point triple et point critique de quelques corps.

1.4 Point critique et fluide supercritique

Point critique

La courbe de vaporisation s'arrête au **point critique** C. Ses coordonnées sont caractéristiques du corps pur considéré.

On peut passer de l'état liquide à l'état vapeur sans changement d'état.



Fluide supercritique

Au-delà du point critique, l'état liquide et l'état gazeux sont indistinguables : c'est l'état **fluide supercritique**.

Domaine supercritique

Deux conventions utilisées :

- état supercritique pour $T > T_c$,
- état supercritique pour $T > T_c$ et $P > P_c$.

Tentative d'interprétation

Il existe un état fluide, qui se manifeste de deux manières différentes (liquide ou gaz) à basse pression et basse température.

1.5 Diagramme de phases dans des cas plus complexes

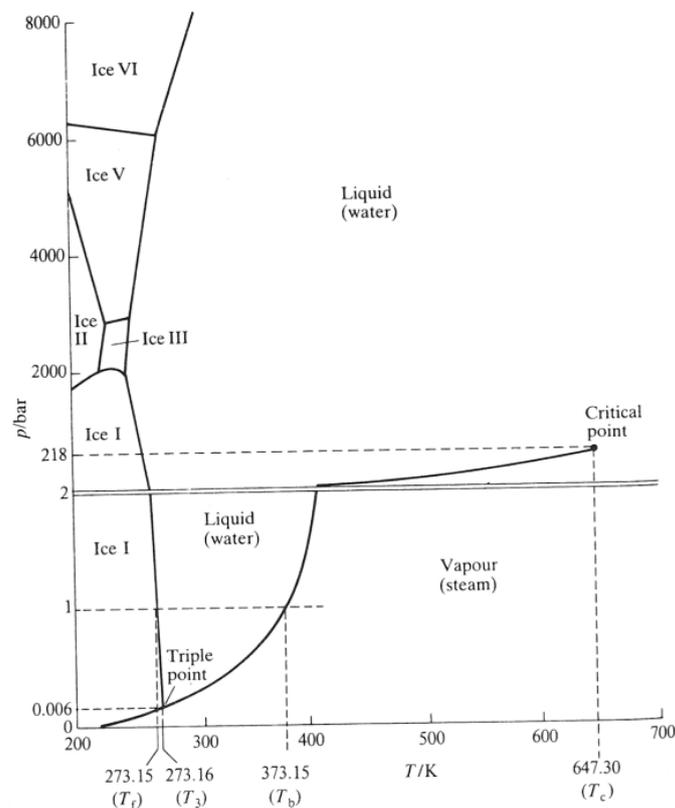


FIGURE 3 – Diagramme de phases complet de l'eau.

La plupart des corps purs peuvent exister sous plusieurs phases solides distinctes, appelées **isomorphes** ou **variétés allotropiques**. Le domaine solide est divisé en autant de sous-domaines.

2 Courbes d'analyse thermique ; variance

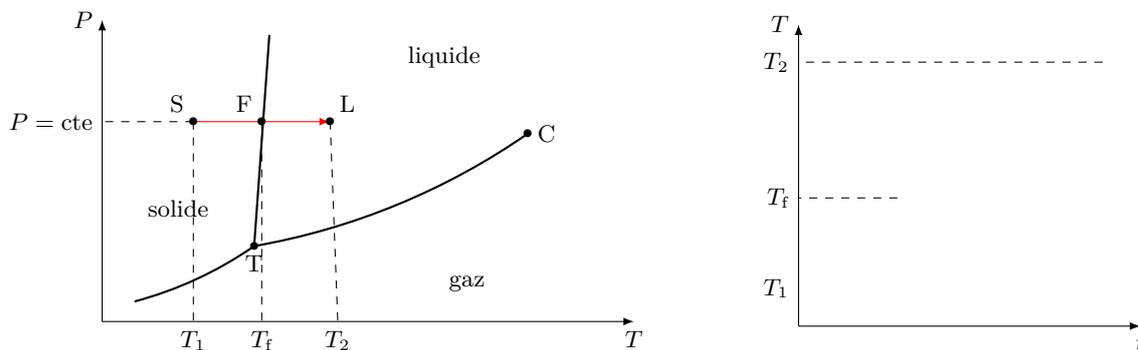
2.1 Courbes d'analyse thermique

Étudions une fusion à P constante de T_1 dans le domaine du solide à $T_2 > T_1$ dans le domaine du liquide.

Courbe d'analyse thermique

La **courbe d'analyse thermique** représente les variations de la température du système (le corps pur) au cours du temps lors de la transformation.

C'est une courbe expérimentale, obtenue en apportant (ou en extrayant) une quantité d'énergie constante par unité de temps, autrement dit une puissance constante.



- Zone ① : échauffement du solide.
- En ② (point F) : apparition de la première goutte de liquide et début de l'équilibre physique $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$.
- Zone ③ : transformation progressive du solide en liquide ; l'équilibre $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$ se déplace dans le sens de la formation du liquide.
- En ④ (point F) : fusion du dernier grain de solide (rupture de l'équilibre).
- Zone ⑤ : échauffement du liquide.

Application 2 : courbes d'analyse thermique

Tracer la courbe d'analyse thermique correspondant à la transformation $L \rightarrow S$.

2.2 Température de changement d'état

Température de changement d'état

À pression constante, la température à laquelle le système se maintient pendant le changement d'état s'appelle la **température de changement d'état** :

- température du palier sur la courbe d'analyse thermique,
- température de la frontière entre les domaines sur le diagramme de phases.

Noms des températures de changement d'état

- la **température de fusion**, relative à l'équilibre $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq}$,
- la **température de vaporisation** ou **température d'ébullition**, relative à l'équilibre $\text{liq} \rightleftharpoons \text{gaz}$,
- la **température de sublimation**, relative à l'équilibre $\text{sol} \rightleftharpoons \text{gaz}$.

Influence de la pression

La température de fusion est quasiment indépendante de la pression.
Les températures de vaporisation et de sublimation dépendent fortement de la pression : elles augmentent quand la pression augmente.

Application 3 : ébullition de l'eau

Par rapport à sa température d'ébullition au sol, que dire de la température d'ébullition de l'eau au sommet de l'Everest ?

Rôle d'un autocuiseur

Que dire de la pression dans un autocuiseur (« cocotte-minute ») ? Quel est son rôle ?

2.3 Enthalpie molaire de changement d'état

Pendant le palier de température de la courbe d'analyse thermique, l'opérateur fournit de l'énergie, et cependant, le système ne s'échauffe pas.

Échanges énergétiques lors d'un changement d'état

Le passage d'un état plus condensé à un état moins condensé consomme de l'énergie et nécessite un apport d'énergie.
Le passage d'un état moins condensé à un état plus condensé libère de l'énergie et nécessite d'extraire de l'énergie.

Justification (à connaître)

Enthalpie molaire de changement d'état

L'**enthalpie molaire de changement d'état** ΔH_m ou **chaleur latente molaire de changement d'état** L_m est l'**énergie à apporter** au système pour faire passer 1 mol de corps pur d'un état ordonné à un état moins ordonné à **pression constante**.

Unité

Noms des enthalpies molaires de changement d'état

- Enthalpie molaire de fusion ΔH_{fm} ou chaleur latente molaire de fusion L_{fm} .
- Enthalpie molaire de vaporisation ΔH_{vm} ou chaleur latente molaire de vaporisation L_{vm} .
- Enthalpie molaire de sublimation ΔH_{sm} ou chaleur latente molaire de sublimation L_{sm} .

Enthalpie massique de changement d'état

L'enthalpie massique de changement d'état Δh ou **chaleur latente massique de changement d'état** ℓ est l'énergie à apporter au système pour faire passer 1 kg de corps pur d'un état ordonné à un état moins ordonné à **pression constante**.

Unité

Lien entre enthalpie molaire et enthalpie massique

Vaporisation de l'éthanol

Calculer l'énergie à fournir pour vaporiser 1 L d'éthanol.

masse molaire : $M = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

densité $d = 0,78$

enthalpie massique de vaporisation : $\ell_v = 840 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Passage d'un état plus condensé à un état moins condensé

Lors du passage d'un état plus condensé à un état moins condensé, l'opérateur fournit une énergie égale à $n \times \Delta H_m = m \times \Delta h$.

Solidification de l'étain

Calculer l'énergie dégagé par la solidification de 1 kg d'étain.

Enthalpie massique de fusion : $\ell_f = 59,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Passage d'un état moins condensé à un état plus condensé

Lors du passage d'un état moins condensé à un état plus condensé, l'opérateur fournit une énergie égale à $-n \times \Delta H_m = -m \times \Delta h$.

Cette énergie à fournir est négative, ce qui signifie que le système restitue de l'énergie à l'opérateur.

Application 4 : énergie à fournir pour un changement d'état

Calculer l'énergie à fournir pour faire bouillir 1 L d'eau liquide.

Calculer l'énergie à fournir pour faire fondre 1 tonne de fer.

	$\Delta h_f (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta h_v (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
eau	334	2265
fer	277	6340

Enthalpie de fusion et de vaporisation

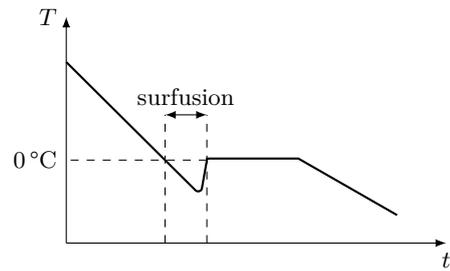
Comment justifier la différence d'ordre de grandeur entre Δh_f et Δh_v ?

2.4 Retard au changement d'état

Refroidissement sous pression atmosphérique, en opérant très lentement et en veillant à garder bien immobile le récipient :

- l'eau reste liquide au-dessous de 0°C ,
- il arrive un moment où le changement d'état a lieu brusquement, avec retour à 0°C (mélange liquide-solide).

Lors d'un retard au changement d'état, le système est dans un état métastable : une toute petite perturbation du système (choc, poussière, compression sonore) le fait revenir à son état stable.



Retard au changement d'état

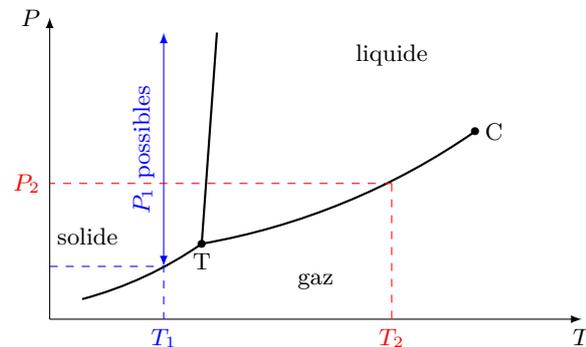
On parle de **retard au changement d'état** lorsqu'un système n'a pas subi de changement d'état alors qu'il se trouve dans des conditions où ce changement d'état aurait dû avoir lieu. On connaît :

- la **surfusion** (retard à la solidification d'un liquide),
- la **surchauffe** (retard à la vaporisation d'un liquide),
- la **sursaturation** (retard à la condensation d'un gaz).

2.5 Variance

Soit un système constitué d'un corps pur. Combien l'opérateur doit-il choisir de paramètres pour fixer complètement l'état du système :

- si celui-ci est dans une seule phase,
- si celui-ci est biphasique.



Variance d'un corps pur

Un corps pur sous une seule phase est un système divariant.

Un corps pur sous deux phases est un système monovariant :

- si on fixe P , la température du système est la température de changement d'état,
- si on fixe T , la pression du système est celle à laquelle T est la température de changement d'état.

Application 5 : variance d'un système triphasique

Quelle est la variance d'un corps pur présent simultanément sous trois phases ?

Variance du fluide supercritique

Quelle est la variance d'un corps pur dans le domaine du fluide supercritique ?

3 Étude de l'équilibre liquide-vapeur

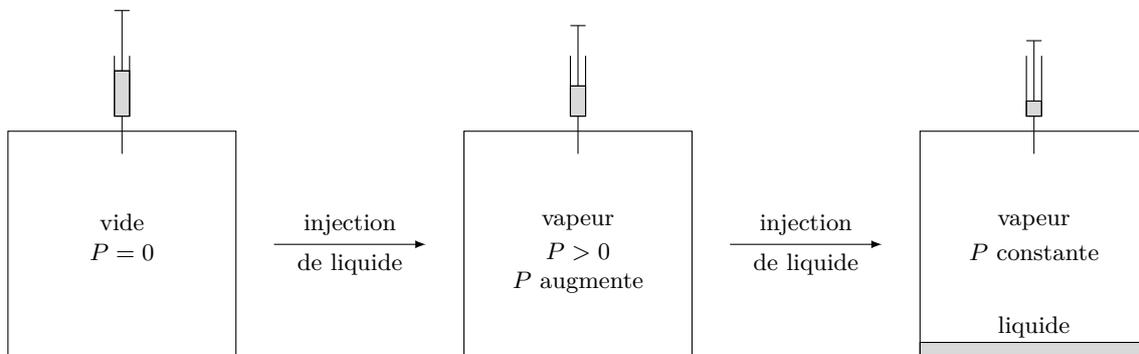
3.1 Vapeur sèche et vapeur saturante

Dans un récipient initialement vide et maintenu à une température constante, on injecte petit-à-petit un liquide.

Injection de liquide dans du vide

Placé dans du vide, un liquide se vaporise spontanément.

Justification (à savoir)



- Au début, le liquide introduit se vaporise, et la pression dans l'enceinte augmente.
- À un certain moment, le liquide introduit ne se vaporise plus et s'accumule au fond du récipient.

Vapeur sèche et vapeur saturante

La vapeur peut exister seule ou en équilibre avec le liquide :

- en l'absence de liquide, le gaz est qualifié de **vapeur sèche** ;
- en équilibre avec le liquide, le gaz est qualifié de **vapeur saturante**.

Application 6 : thermodynamique dans la salle de bain

Prendre une douche (chaude) dans une salle de bain permet de mettre en évidence la notion de vapeur sèche et de vapeur saturante. Expliciter.

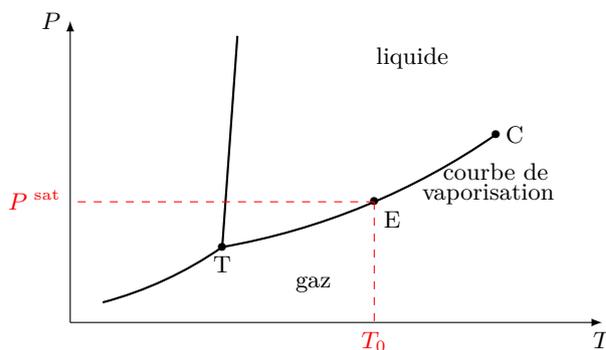
3.2 Pression de vapeur saturante

Pression de vapeur saturante

Pour un corps pur, il existe une limite supérieure de la pression de la phase vapeur, appelée la **pression de vapeur saturante** P^{sat} :

- $P < P^{\text{sat}} \Leftrightarrow$ la vapeur est sèche,
- $P = P^{\text{sat}} \Leftrightarrow$ la vapeur est saturante.

La pression de vapeur saturante dépend fortement de la température.



T (K)	273,16 (pt triple)	373,15	647,3 (pt critique)
P^{sat} (bar)	$6,1 \cdot 10^{-3}$	1,013	218

TABLE 2 – Pression de vapeur saturante de l'eau à différentes températures.

Substances volatiles et peu volatiles

Une substance est d'autant plus **volatile** que sa pression de vapeur saturante est élevée : à T donnée, il y a beaucoup de vapeur en équilibre avec le liquide.

substance	éther	éthanol	eau	mercure
P^{sat} (bar)	$5,86 \cdot 10^{-1}$	$5,86 \cdot 10^{-2}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$

TABLE 3 – Pression de vapeur saturante de quelques corps à 20 °C.

3.3 Cas d'une vaporisation dans l'air : évaporation et ébullition

- Dans l'étude d'un corps pur, la phase vapeur ne contient que ce corps.
- Dans la plupart des cas de la vie courante, la vaporisation se fait dans l'air, et la phase gazeuse contient la vapeur du corps étudié et de l'air.

En présence d'air.

- L'eau d'une mare passe en phase vapeur à température ambiante (marais salants). Dans une bouteille fermée à température ambiante, il apparaît des gouttelettes d'eau en haut de la bouteille.
- L'eau d'une casserole chauffée se met à bouillir avec formation de grosses bulles.

Évaporation

L'évaporation est le passage d'un liquide en vapeur à une température inférieure à la température de changement d'état sous la pression de travail. Elle se fait par passage en phase vapeur de molécules à la surface du liquide sous l'effet de chocs.

Ébullition

L'ébullition est le passage d'un liquide en vapeur à une température égale à la température de changement d'état sous la pression de travail. Elle se fait par formation de bulles au sein du liquide porté à la température d'ébullition.

- À 20 °C , pour l'eau : $P^{\text{sat}} = 2,34 \cdot 10^{-2}\text{ bar}$.
- L'eau liquide est en équilibre avec de l'eau vapeur sous la pression $2,34 \cdot 10^{-2}\text{ bar}$.
- Si les gaz sont parfaits (= sans interaction les uns avec les autres), la présence de la vapeur d'eau est indépendante de la présence des autres gaz de l'air.
- La pression de vapeur saturante correspond à la pression partielle de la vapeur d'eau.

Pression de vapeur saturante en présence d'un gaz inerte

P^{sat} est la limite supérieure de la pression partielle de la vapeur du corps pur considéré dans un mélange avec d'autres espèces gazeuses.

Exemple de la mise en chauffe d'eau dans une casserole sous 1 bar.

- Au départ, $T = 20\text{ °C}$ et $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{(20\text{ °C})}^{\text{sat}} = 2,34 \cdot 10^{-2}\text{ bar}$.
- Plus T augmente, plus P^{sat} augmente, donc plus $P_{\text{H}_2\text{O}}$ augmente : la proportion d'eau dans la vapeur qui surmonte le liquide augmente.
- À 100 °C , $P_{(20\text{ °C})}^{\text{sat}} = P_{\text{atm}}$: la vapeur qui surmonte le liquide est intégralement constituée d'eau, l'air a été chassé par la vapeur d'eau. On se retrouve dans le cas du changement d'état d'un corps pur.

3.4 Étude en coordonnées de Clapeyron

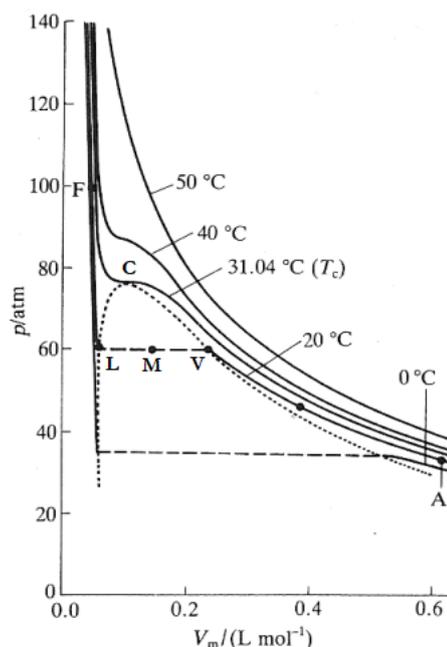
Sur le diagramme de phases, le changement d'état est décrit par un seul point. Il est mieux décrit sur un diagramme de Clapeyron (v, P) ou (V_m, P) ou un diagramme de Watt (V, P).

On comprime un gaz à température constante et on mesure simultanément le volume et la pression du système. On trace un réseau d'isothermes (isothermes d'Andrews).

- Si $T > T_c$ (température critique), les isothermes ont une forme d'hyperbole.
- Si $T = T_c$, l'isotherme a une forme particulière.
- Si $T < T_c$, les isothermes présentent une partie horizontale à P constante.

Description d'un isotherme à $T < T_c$ par compression d'un gaz à T constante.

- Entre A et V, la vapeur est sèche ; P augmente avec une allure hyperbolique.
- En V, la pression atteint P^{sat} ; la vapeur devient saturante, et la première goutte de liquide apparaît.
- Entre V et L, le changement d'état se produit ; la quantité de vapeur diminue au profit du liquide. La vapeur reste saturante et la pression reste constante égale à P^{sat} .
- En L, la dernière bulle de gaz disparaît. Le système ne contient plus que du liquide.
- Entre L et F, la compression entraîne une augmentation très grande de la pression du liquide, son volume restant quasiment constant puisqu'il est quasiment incompressible.



Application 7 : Détente d'un liquide

Partant d'un liquide, on le détend à température constante. Décrire ce qui se passe et ce qu'on observe.

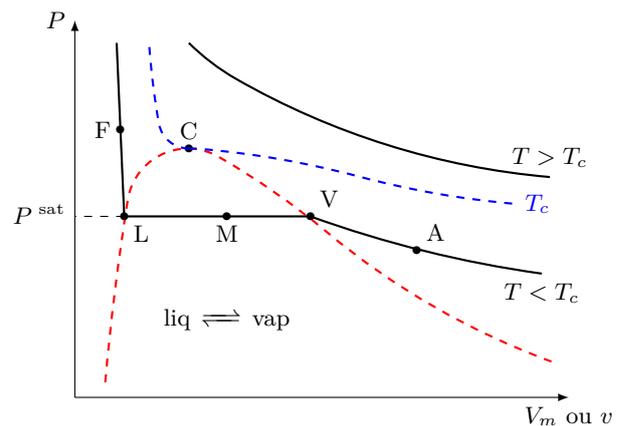
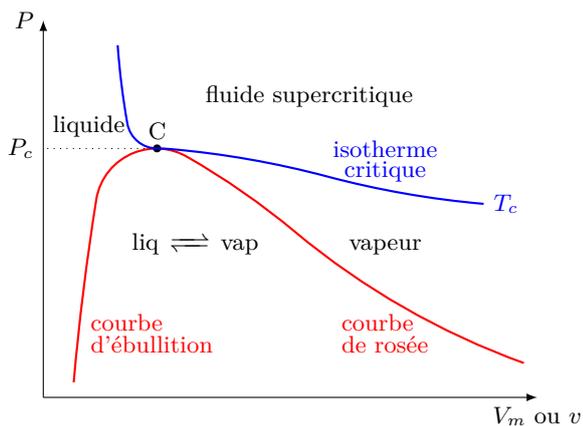
Courbes de changement d'état

La **courbe de rosée** est le lieu des points où une seule goutte de liquide (la première formée ou la dernière vaporisée) est en équilibre avec la vapeur.

La **courbe d'ébullition** est le lieu des points où une seule bulle de vapeur (la première formée ou la dernière liquéfiée) est en équilibre avec le liquide.

Domaines dans le diagramme de Clapeyron

- Au-dessus de l'isotherme critique : domaine du fluide supercritique.
- Entre l'isotherme critique et la courbe de rosée : domaine de la vapeur sèche avec $P < P^{\text{sat}}$.
- Entre l'isotherme critique et la courbe d'ébullition : domaine du liquide (sans vapeur) avec $P > P^{\text{sat}}$.
- En-dessous des courbes de rosée et d'ébullition : domaine biphasique avec la vapeur saturante au contact du liquide, et $P = P^{\text{sat}}$. L'équilibre liq \rightleftharpoons vap a lieu.



Tracé à main levée d'un diagramme de Clapeyron

Concernant les courbes de changement d'état :

- la courbe d'ébullition est presque verticale,
- la courbe de rosée est beaucoup moins pentue.

Concernant une isotherme $T < T_c$:

- tracer une allure hyperbolique dans le domaine de la vapeur,
- tracer une horizontale dans le domaine biphasique,
- tracer une droite presque verticale dans le domaine du liquide.

3.5 Détermination de la composition d'un système

3.5.1 Le système est-il monophasique ou biphasique ?

Problèmes classiques.

- Dans une enceinte de volume V initialement vide et maintenue à la température constante T_0 , on introduit une quantité de matière n d'une substance. Le système est-il vapeur, liquide ou biphasique ?

- À partir d'une quantité de matière n de vapeur, initialement sèche dans un volume V_0 , on comprime de façon isotherme à la température T_0 jusqu'à parvenir à un volume V . Le système final est-il vapeur, liquide ou biphasique ?

État du système en utilisant les pressions

Dans l'hypothèse où on assimile la vapeur à un gaz parfait et sachant qu'un liquide en présence de vide se vaporise.

- On suppose que toute la substance se vaporise et on calcule la pression de la vapeur.
- Si $P < P^{\text{sat}}$, toute la substance est sous forme de vapeur sèche, et sa pression est celle calculée précédemment.
- Si $P > P^{\text{sat}}$, c'est impossible et l'hypothèse est fautive. La vapeur est donc saturante et $P = P^{\text{sat}}$.

État physique du chloroforme

Dans une enceinte initialement vide de volume V , on introduit 100 mL de chloroforme (CHCl_3) liquide en maintenant la température à 20°C . Sous quel état physique le chloroforme se trouve-t-il dans les deux cas suivants :

- $V = 500 \text{ L}$
- $V = 50 \text{ L}$

Pression de vapeur saturante	$P^{\text{sat}} = 0,213 \text{ bar}$
Masse molaire	$M = 119,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique du liquide	$\rho = 1,45 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

TABLE 4 – Données relatives au chloroforme à 20°C .

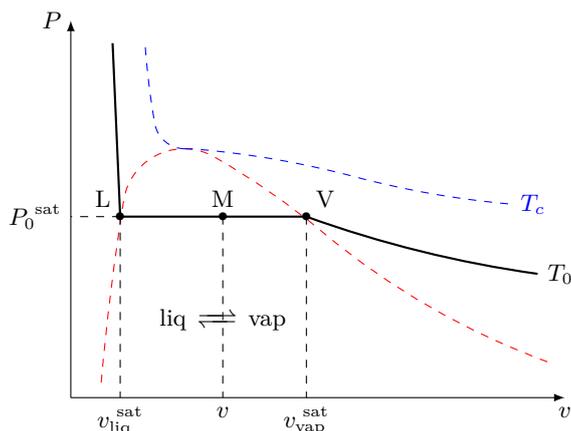
On comprime une masse m de vapeur sèche à température constante T . Le volume V diminue, et le volume massique $v = V/m$ diminue.

- À droite du point V : la vapeur est sèche, et v varie du fait de la compressibilité du gaz.
- Au point V : la vapeur est saturante mais occupe encore toute l'enceinte (une seule goutte de liquide). Au point V, v est le volume massique de la vapeur saturante, autrement dit de la vapeur à P^{sat} et T .
- Au point L : il n'y a plus que du liquide. Au point L, v est le volume massique du liquide $v = 1/\rho$.

Lecture des volumes massiques particuliers

Le volume massique du liquide à la température de travail est l'abscisse du point L intersection de l'isotherme et de la courbe d'ébullition.

Le volume massique de la vapeur saturante à la température de travail est l'abscisse du point V intersection de l'isotherme et de la courbe de rosée.



État physique en utilisant les volumes massiques ou molaires

On suppose qu'on connaît la masse m (ou la quantité de matière n) de la substance, le volume V de l'enceinte et la température T .

- On calcule le volume massique $v = V/m$ (ou le volume molaire $V_m = V/n$) du système.
- On place le point représentatif du système sur le diagramme en coordonnées de Clapeyron sur l'isotherme à T et à l'abscisse v (ou V_m).
- On détermine dans quel domaine on se trouve.

État physique du chloroforme

Dans une enceinte initialement vide de volume V , on introduit 1 mol de chloroforme (CHCl_3) liquide en maintenant la température à 20°C . Sous quel état physique le chloroforme se trouve-t-il dans les trois cas suivants :

- $V = 500 \text{ L}$
- $V = 50 \text{ L}$
- $V = 50 \text{ mL}$

Volume massique de la vapeur saturante	$v_{\text{vap}}^{\text{sat}} = 0,96 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
Masse molaire	$M = 119,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique du liquide	$\rho = 1,45 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

TABLE 5 – Données relatives au chloroforme à 20°C .

3.5.2 Composition d'un système biphasique

Une masse m (ou une quantité de matière n) de substance se trouve dans une enceinte de volume V à la température T , et le système est biphasique : quelles sont les quantités des deux phases ?

Titre molaire en vapeur ou en liquide

On appelle **titre molaire** en vapeur (en liquide), la fraction molaire de la vapeur (du liquide) dans le mélange biphasique.

$$x_{\text{vap}} = \frac{n_{\text{vap}}}{n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}}} \quad \text{et} \quad x_{\text{liq}} = \frac{n_{\text{liq}}}{n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}}} = 1 - x_{\text{vap}}$$

Titre massique en vapeur ou en liquide

On appelle **titre massique** en vapeur (en liquide), la fraction massique de la vapeur (du liquide) dans le mélange biphasique.

$$w_{\text{vap}} = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{liq}} + m_{\text{vap}}} \quad \text{et} \quad w_{\text{liq}} = \frac{m_{\text{liq}}}{m_{\text{liq}} + m_{\text{vap}}} = 1 - w_{\text{vap}}$$

Application 8 : lien entre titre massique et titre molaire

Montrer que pour un système constitué d'un corps pur, le titre massique et le titre molaire vapeur sont égaux.

Détermination de la composition d'un système biphasique

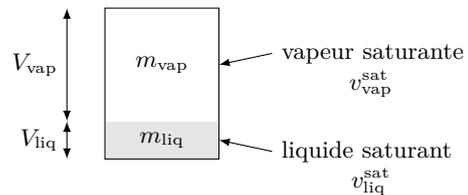
Soit m la masse, m_{liq} et m_{vap} les masses de chaque phase. Soit V le volume total, V_{liq} et V_{vap} les volumes de chaque phase.

On doit résoudre le système d'équations :

$$\begin{aligned} m &= m_{\text{liq}} + m_{\text{vap}} \\ V &= V_{\text{liq}} + V_{\text{vap}} \end{aligned}$$

Les volumes des deux phases sont donnés par :

$$\begin{aligned} V_{\text{liq}} &= m_{\text{liq}} \times v_{\text{liq}}^{\text{sat}} \\ V_{\text{vap}} &= m_{\text{vap}} \times v_{\text{vap}}^{\text{sat}} \end{aligned}$$



Théorème des moments

Pour un système constitué d'un corps pur à la température T et de volume molaire V_m , le titre molaire en chacune des phases est :

$$x_{\text{vap}} = \frac{V_m - V_{\text{liq}}^{\text{sat}}}{V_{\text{vap}}^{\text{sat}} - V_{\text{liq}}^{\text{sat}}} = \frac{ML}{LV} \quad \text{et} \quad x_{\text{liq}} = \frac{V_{\text{vap}}^{\text{sat}} - V_m}{V_{\text{vap}}^{\text{sat}} - V_{\text{liq}}^{\text{sat}}} = \frac{MV}{LV}$$

Pour un système constitué d'un corps pur à la température T et de volume massique v , le titre massique en chacune des phases est :

$$w_{\text{vap}} = \frac{v - v_{\text{liq}}^{\text{sat}}}{v_{\text{vap}}^{\text{sat}} - v_{\text{liq}}^{\text{sat}}} = \frac{ML}{LV} \quad \text{et} \quad w_{\text{liq}} = \frac{v_{\text{vap}}^{\text{sat}} - v}{v_{\text{vap}}^{\text{sat}} - v_{\text{liq}}^{\text{sat}}} = \frac{MV}{LV}$$

Composition d'un système biphasique du chloroforme

Dans une enceinte initialement vide de volume $V = 10\text{ L}$, on introduit 100 g de chloroforme (CHCl_3) liquide en maintenant la température à 20°C . Déterminer le titre en vapeur.

Volume massique de la vapeur saturante	$v_{\text{vap}}^{\text{sat}} = 0,96\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
Volumique massique du liquide	$v_{\text{liq}}^{\text{sat}} = 6,9 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

TABLE 6 – Données relatives au chloroforme à 20°C .

Utilisation des pressions

Dans le cas où on est certain que le volume du liquide est négligeable, on peut évaluer la quantité de vapeur avec l'équation des gaz parfaits.

Composition d'un système biphasique du chloroforme

Dans une enceinte initialement vide de volume $V = 10\text{ L}$, on introduit 1 mol de chloroforme (CHCl_3) liquide en maintenant la température à 20°C . Déterminer le titre en vapeur.

Pression de vapeur saturante	$P^{\text{sat}} = 0,213\text{ bar}$
Masse molaire	$M = 119,4\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique du liquide	$\rho = 1,45\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

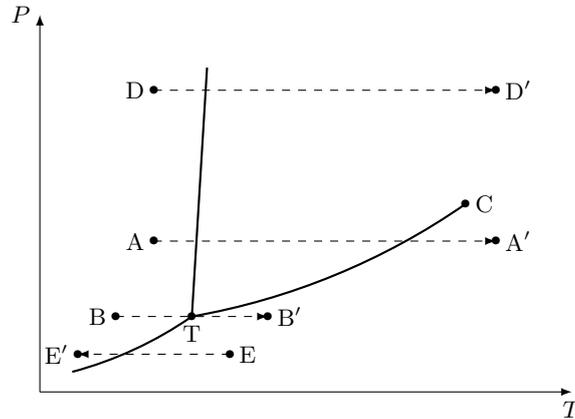
TABLE 7 – Données relatives au chloroforme à 20°C .

Exercices

Application directe du cours

Exercice 1 : changements d'état isobares

Tracer qualitativement les courbes d'analyse thermique au cours des transformations isobares (c'est-à-dire à pression constante) $A \rightarrow A'$, $B \rightarrow B'$, $D \rightarrow D'$ et $E \rightarrow E'$. Préciser les phases en présence dans chaque partie, et les phénomènes observés aux points particuliers.



Exercice 2 : échanges énergétiques au cours d'un changement d'état

Discuter des échanges énergétiques entre le corps soumis au changement d'état (qui constitue le système étudié) et le monde extérieur dans les transformations $A \rightarrow A'$ et $E \rightarrow E'$ de l'exercice précédent.

Que faut-il faire en pratique dans l'un et l'autre cas ?

Exercice 3 : isothermes d'Andrews de l'eau

La pression de vapeur saturante de l'eau est $P_1^{\text{sat}} = 1,01 \text{ bar}$ à $T_1 = 100 \text{ °C}$ et $P_2^{\text{sat}} = 0,20 \text{ bar}$ à $T_2 = 60 \text{ °C}$.

1. Tracer qualitativement les isothermes d'Andrews correspondant aux températures T_1 et T_2 .
2. Placer le point $(100 \text{ °C}, 0,2 \text{ bar})$. Préciser l'état physique de l'eau. Même question pour le point $(60 \text{ °C}, 1,01 \text{ bar})$.
3. À quoi correspondent les conditions $(100 \text{ °C}, 1,01 \text{ bar})$? Peut-on placer le point représentatif du système sur le diagramme en coordonnées (V_m, P) ?

Applications concrètes des changements d'état

Exercice 4 : principe d'une chambre à bulles

La chambre à bulles est un dispositif inventé en 1953 par Glaser (prix Nobel de physique en 1960), destiné à visualiser les trajectoires de particules élémentaires dans des expériences de physique des particules. Elle est constituée d'une chambre contenant un fluide, souvent du dihydrogène. On supposera que tout le processus se déroule à température ambiante ($T = 298 \text{ K}$).

Avant l'expérience, on comprime le fluide à l'aide d'un piston, jusqu'à le liquéfier. Immédiatement après le passage de la particule, on détend le piston pendant environ 1 ms de sorte que le fluide revienne à la pression atmosphérique. On observe alors formation de petites bulles le long de la trajectoire suivie par la particule. Un appareil photographique immortalise la scène.

1. Sous quel état physique le dihydrogène se trouve-t-il à la température de l'expérience sous la pression atmosphérique ? Représenter l'évolution du système sur le diagramme de phase (T, P) lors de la détente du piston.
2. Comment expliquer que la totalité du fluide ne change pas d'état lors de la détente ? Comment nomme-t-on ce phénomène ? Quelle est l'influence du passage de la particule ? Qu'observerait-on si le piston se détendait pendant un temps nettement plus long que 1 ms ?

Exercice 5 : principe de la lyophilisation

La *lyophilisation* est un procédé de dessiccation (élimination de l'eau) inventée en 1906 par A. d'Arsonval et F. Bordas. C'est une méthode couramment utilisée pour éliminer l'eau de systèmes biologiques (feuilles, bois, cellules, molécules d'ADN), de composés à usage pharmaceutique (sang, vaccins, anticorps, enzymes) ou de composés alimentaires (café). Du fait de son coût énergétique, elle n'est utilisée que pour des composés à haute valeur ajoutée, ou pour lesquels il est impossible de procéder autrement. Son avantage principal réside dans la *préservation physique et chimique* du matériel à dessiquer.

La lyophilisation est réalisée en trois étapes. Les valeurs numériques proposées sont indicatives, et peuvent varier en fonction de la nature de l'échantillon.

- L'échantillon contenant de l'eau est refroidi au congélateur entre -40 °C et -80 °C .
- Une fois congelé, il est placé dans une enceinte maintenue sous un vide de l'ordre de 10 Pa par une pompe qui évacue la vapeur d'eau extraite. Cette première étape permet d'éliminer l'eau libre présente dans l'échantillon, c'est-à-dire celle se trouvant au contact de l'échantillon. Environ 80 à 90% de l'eau est éliminée au cours de cette phase.
- On diminue ensuite la pression jusqu'à 0,5 Pa en chauffant légèrement. Cette étape permet d'éliminer l'eau captive, c'est-à-dire incluse dans la structure de l'échantillon. Il reste environ 5% de l'eau initiale à l'issue de cette phase.

1. Quelle est la nature du changement d'état subi par l'eau lors de la lyophilisation ? Placer schématiquement le point représentatif de l'eau de l'échantillon sur le diagramme de phases (T, P) .
2. Quel serait l'inconvénient de réaliser l'élimination de l'eau par ébullition à pression atmosphérique ? Justifier à l'aide du diagramme de phase.
3. Pourquoi faut-il chauffer légèrement pour extraire l'eau captive ? Quelle est la température limite qu'on ne doit surtout pas dépasser ?
4. La lyophilisation est un phénomène qui existe naturellement. Dans certaines civilisations, on faisait ainsi sécher de la viande, ce qui permettait de la conserver. Dans quel type de milieu naturel la lyophilisation naturelle peut-elle avoir lieu ?

Point triple de l'eau : $P_t = 610\text{ Pa}$, $T_t = 0,01\text{ °C}$

Exercice 6 : étude qualitative de l'évaporation

On enferme de l'eau dans une enceinte initialement à température ambiante, et calorifugée (c'est-à-dire ne permettant pas d'échange d'énergie avec l'extérieur). L'eau s'évapore lentement, et on ôte la vapeur d'eau formée au fur et à mesure de sa formation (par exemple en plaçant dans la partie haute de l'enceinte un *dessicant*, un solide qui absorbe l'eau).

1. Quel est l'équilibre physique réalisé ? Placer qualitativement le point représentatif du système sur le diagramme (T, P) de l'eau.
2. Pour réaliser ce changement d'état, de l'énergie est-elle nécessaire ? En déduire comment évolue la température de l'eau liquide. Expliquer le rôle de la transpiration.
3. À l'aide des réponses aux deux questions précédentes, expliquer comment se déplace le point représentatif du système sur le diagramme de phases (T, P) .
4. En déduire qu'à un certain moment, de la glace apparaît. Que se passe-t-il si on continue à ôter la vapeur d'eau ?
5. Quelle est la variance du système avant la formation de la glace ? pendant la formation de la glace ? après que la glace a cessé de se former ?

Point triple de l'eau : $P_t = 610\text{ Pa}$, $T_t = 0,01\text{ °C}$

Entraînement

Exercice 7 : vapeur sèche et vapeur saturante

Dans un récipient, de volume $V = 10,0\text{ L}$, initialement vide et maintenu à 100 °C , on introduit progressivement de la vapeur d'eau à 100 °C .

1. Comment évolue la pression de la vapeur d'eau dans le récipient au cours de l'expérience ? Discuter de la nature, sèche ou saturante, de la vapeur.
2. Quelle est la pression de la vapeur lorsqu'on atteint la saturation ? En déduire la quantité de matière d'eau n_{sat} introduite à cet instant.
3. Représenter, sur un diagramme d'Andrews, le déplacement du point représentatif du système au cours de l'introduction de la vapeur.
4. Comment est la vapeur d'eau lorsqu'on en a introduit une quantité $n_1 = n_{\text{sat}}/2$? Placer le point représentatif du système sur un diagramme en coordonnées (V_m, P) . Calculer le volume molaire moyen de l'eau en ce point.
5. Mêmes questions lorsqu'on a introduit une quantité $n_2 = 2n_{\text{sat}}$ de vapeur.
6. On se place dans le cas où on a introduit une quantité $2n_{\text{sat}}$ de vapeur. Justifier qu'on puisse négliger le volume de la phase liquide devant le volume de la phase vapeur. Calculer alors le volume de la vapeur, puis la quantité de vapeur. En déduire la quantité de liquide.

Pression de vapeur saturante	$P^{\text{sat}} = 1,01 \text{ bar}$
Volume molaire de la vapeur saturante	$V_{m \text{ vap}}^{\text{sat}} = 30,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$
Volume molaire du liquide saturant	$V_{m \text{ liq}}^{\text{sat}} = 0,018 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

TABLE 8 – Données relatives à l'eau à 100 °C.

Exercice 8 : changement d'état du fréon

Une masse $m = 200,0 \text{ g}$ de fréon (anciennement utilisé comme gaz de refroidissement dans les réfrigérateurs), est introduite dans un récipient de volume V initialement vide, dont la température est maintenue à 0 °C.

1. Représenter le diagramme d'état en coordonnées (v, P) en utilisant les données, où v est le volume massique.
2. Calculer le volume massique moyen du fréon (toutes phases confondues) dans les cas suivants : $V = 15,0 \text{ L}$ et $V = 5,0 \text{ L}$. En déduire, dans chaque cas, si la vapeur est sèche ou saturante. Déterminer, quand c'est possible, la pression dans l'enceinte.
3. Dans chacun des cas précédents, calculer les masses de vapeur et de liquide, puis le titre en vapeur.

Pression de vapeur saturante	$P^{\text{sat}} = 3,09 \text{ bar}$
Volume molaire de la vapeur saturante	$v_{\text{vap}}^{\text{sat}} = 55,4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$
Volume molaire du liquide saturant	$v_{\text{liq}}^{\text{sat}} = 0,7 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$

TABLE 9 – Données relatives au fréon à 0 °C.

Exercice 9 : changement d'état de l'eau

On place 1,0 g d'eau dans une enceinte de volume $V_{\text{ini}} = 100 \text{ L}$ à la température $T = 300 \text{ K}$. On comprime le système à température constante jusqu'à atteindre un volume $V_{\text{fin}} = 10 \text{ L}$. On assimile la vapeur d'eau à un gaz parfait.

1. Déterminer si la vapeur est sèche ou saturante dans chacun des deux états. Pour cela, calculer la pression dans l'hypothèse où toute l'eau est vaporisée, et vérifier la validité de l'hypothèse.
2. Représenter la transformation réalisée sur un diagramme d'Andrews.
3. Déterminer le titre en vapeur dans chacun des cas et les quantités de matière des deux phases.

Pression de vapeur saturante à 300 K	$P^{\text{sat}} = 3700 \text{ Pa}$
Masse molaire	$M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

TABLE 10 – Données relatives à l'eau.

Travaux dirigés

Exercice 1 : correspondance entre les diagrammes (T, P) et (V_m, P)

On considère un corps pur, dont le point critique a pour coordonnées (T_c, P_c) . Il est initialement à l'état gazeux à la température T_A et à la pression P_A . On lui fait subir les transformations suivantes :

- A \rightarrow B : échauffement isobare, avec $T_B > T_C$,
- B \rightarrow D : compression isotherme, avec $P_D > P_C$,
- D \rightarrow E : refroidissement isobare, avec $T_E = T_A$,
- E \rightarrow A : dilatation isotherme.

1. Représenter le cycle de transformations sur le diagramme (T, P) .
2. Mettre en correspondance le diagramme en coordonnées (V_m, P) (c'est-à-dire représenter les deux diagrammes côte-à-côte avec la même échelle en ordonnées). Représenter le cycle de transformations.

Exercice 2 : composition d'un système biphasique

1. Calculer le volume massique de l'ammoniac liquide à 10°C , en faisant une approximation qu'on justifiera.
2. En assimilant la vapeur saturante d'ammoniac à un gaz parfait, calculer son volume massique. Comparer à la valeur expérimentale et conclure.

On place une masse $m = 1,70\text{ kg}$ d'ammoniac liquide dans une enceinte fermée de volume $V = 0,2\text{ m}^3$, initialement vide et maintenue à la température $T = 10^\circ\text{C}$, valeur inférieure à la température critique de l'ammoniac.

3. Montrer, à l'aide du diagramme de phases, que du liquide se vaporise.
4. Déterminer si la vapeur est saturante de deux façons différentes.
5. Calculer le titre molaire en vapeur du système de deux façons différentes.

Pression de vapeur saturante à 10°C	$P^{\text{sat}} = 6,15 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
asse molaire	$M = 17,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Densité du liquide à 25°C	$d = 0,69$
Volume massique de la vapeur saturante à 10°C	$v = 0,205 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

TABLE 11 – Données relatives à l'ammoniac.

Exercice 3 : degré hygrométrique

On introduit une masse $m = 10,0\text{ g}$ d'eau dans une enceinte fermée, contenant de l'air à la pression $P_0 = 1,013\text{ bar}$, de volume invariable $V = 100\text{ L}$, maintenu à la température $T = 60,0^\circ\text{C}$.

1. Déterminer si la vapeur d'eau est saturante. En déduire le degré hygrométrique du gaz, défini comme le rapport de la pression partielle de l'eau à sa pression de vapeur saturante : $e = P_{\text{eau}}/P^{\text{sat}}$.
2. À l'aide d'un piston, on diminue le volume d'un facteur 10, de façon isotherme. Décrire le système à la fin de la transformation. Calculer la pression du gaz dans l'enceinte et le degré hygrométrique.
3. Quelles sont les valeurs possibles du degré hygrométrique dans le cas général? Donner la signification des valeurs extrêmes, et faire le lien avec les conditions météorologiques.

Masse molaire	$M = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Pression de vapeur saturante	$P^{\text{sat}} = 0,20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Masse volumique du liquide	$983,16 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Masse volumique de la vapeur saturante	$0,13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

TABLE 12 – Données relatives à l'eau à 60°C .