

## Chapitre 21

# Changements d'état

### I. Corps pur en équilibre sous deux phases

1. Changement d'état d'un corps pur
2. Diagramme de phases d'un corps pur  $P(T)$ 
  - 2.1 Généralités
  - 2.2 Le point critique et fluide supercritique

3. Courbe d'analyse thermique
4. Retard au changement d'état

### II. Etude de l'équilibre liquide-vapeur

1. Pression de vapeur saturante
2. Etude du diagramme de Clapeyron  $P(v)$  d'un corps pur
3. Détermination de la composition d'un mélange liquide-vapeur

### III. Enthalpie et entropie de changement d'état

1. Enthalpie massique de changement d'état ou chaleur latente
2. Entropie massique de changement d'état

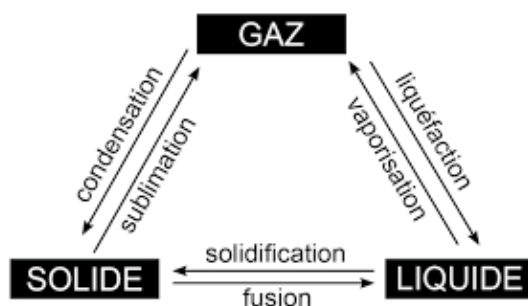


## Le cours

### I. Corps pur en équilibre sous deux phases

#### 1. Changement d'état d'un corps pur

Un corps pur peut exister sous trois états physiques usuels, entre lesquels il est possible de passer par des transformations appelées changements d'état, dont les noms sont précisés sur le schéma ci-dessous.



Une telle transformation, à l'échelle microscopique, correspond à une réorganisation de la matière, lors de laquelle les interactions entre molécules sont modifiées.

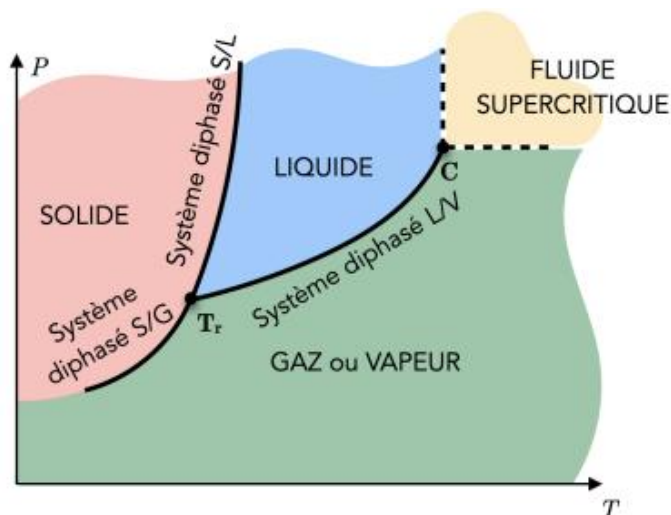
**Les changements d'états sont très utilisés dans les machines thermiques en raison des grandes énergies mises en jeu.**

*Le développement des machines à vapeur (bateaux, locomotives, etc.), qui a révolutionné durant le XIX<sup>e</sup> siècle le transport de passagers et des marchandises, est une conséquence directe des travaux effectués sur le changement d'état liquide-vapeur par de nombreux physiciens et ingénieurs (l'Écossais James Watt (1736-1819), les français Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850) et Henri-Victor Regnault (1810-1878)).*

#### 2. Diagramme de phases d'un corps pur : $P(T)$

##### 2.1 Généralités

On appelle **diagramme d'état  $P(T)$  ou diagramme de phases** d'un corps pur la représentation graphique qui indique sous quel état (ou phase) un corps pur se trouve à l'équilibre, selon les valeurs de pression et de température.



Ce diagramme  $P(T)$  fait apparaître 3 courbes délimitant chacune les domaines d'existences de deux phases et deux points particuliers : le point critique et le point triple.

**La position du point représentatif du système selon les conditions de température et de pression dans le diagramme  $P(T)$  permet de conclure sur l'état stable du corps pur.**

**La courbe de changement d'état définit les couples température-pression pour lesquels les deux phases peuvent coexister à l'équilibre.**

- **La courbe d'ébullition** séparant les états liquide et gaz : délimitée par les 2 points  $C$  et  $T_T$  et de pente toujours positive.
- **La courbe de sublimation** séparant les états solide et gaz : délimitée supérieurement par le point  $T_T$  et de pente toujours positive.
- **La courbe de fusion** séparant les états solide et liquide : délimitée inférieurement par le point  $T_T$  et de forte pente, généralement positive mais pouvant être négative (*c'est le cas de l'eau par exemple*).

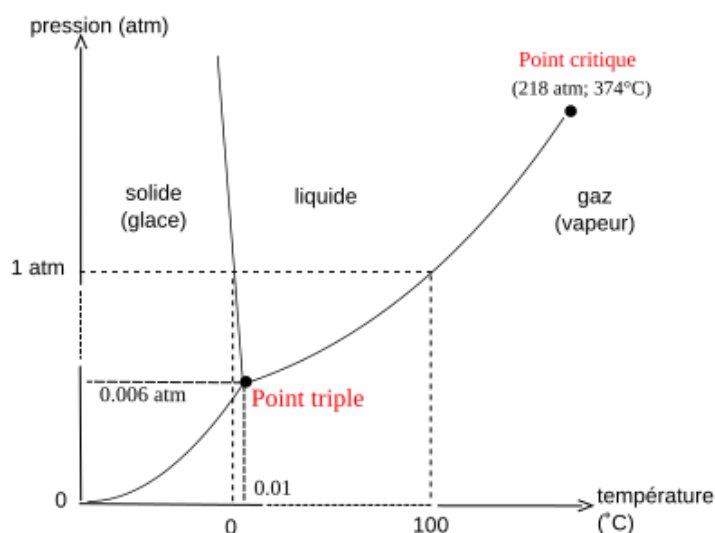
A une température donnée, la coexistence de deux phases n'est possible que pour une seule pression.

Réciproquement, à une pression donnée, la coexistence de deux phases n'est possible que pour une seule température

- **L'intersection des trois courbes de changement d'état est le point triple  $T_T$ , c'est le point associé à l'unique couple  $(T, P)$  pour lequel les 3 états peuvent coexister à l'équilibre.**
- **Le point  $C$  est appelé point critique, point au-delà duquel les phases liquide et gaz ne sont plus différenciables, on parle alors fluide supercritique.**

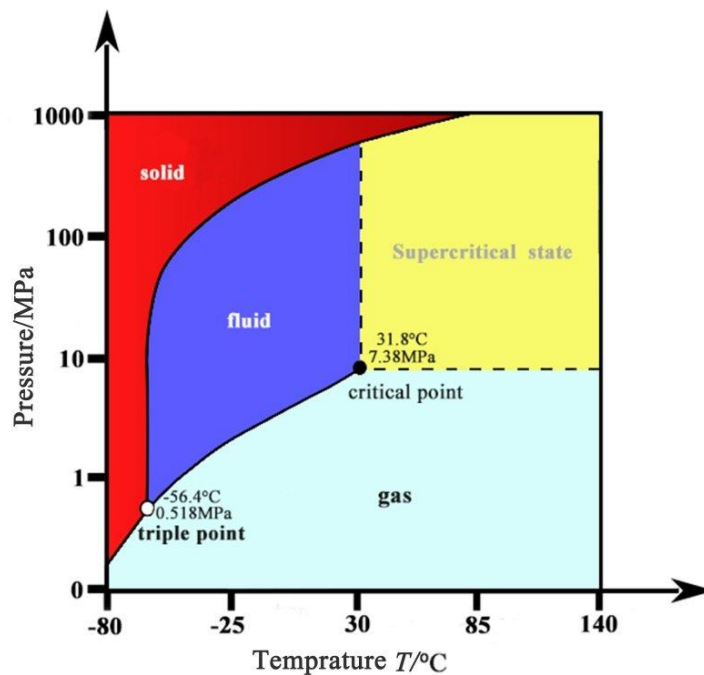
Exemples :

Diagramme de phases de l'eau



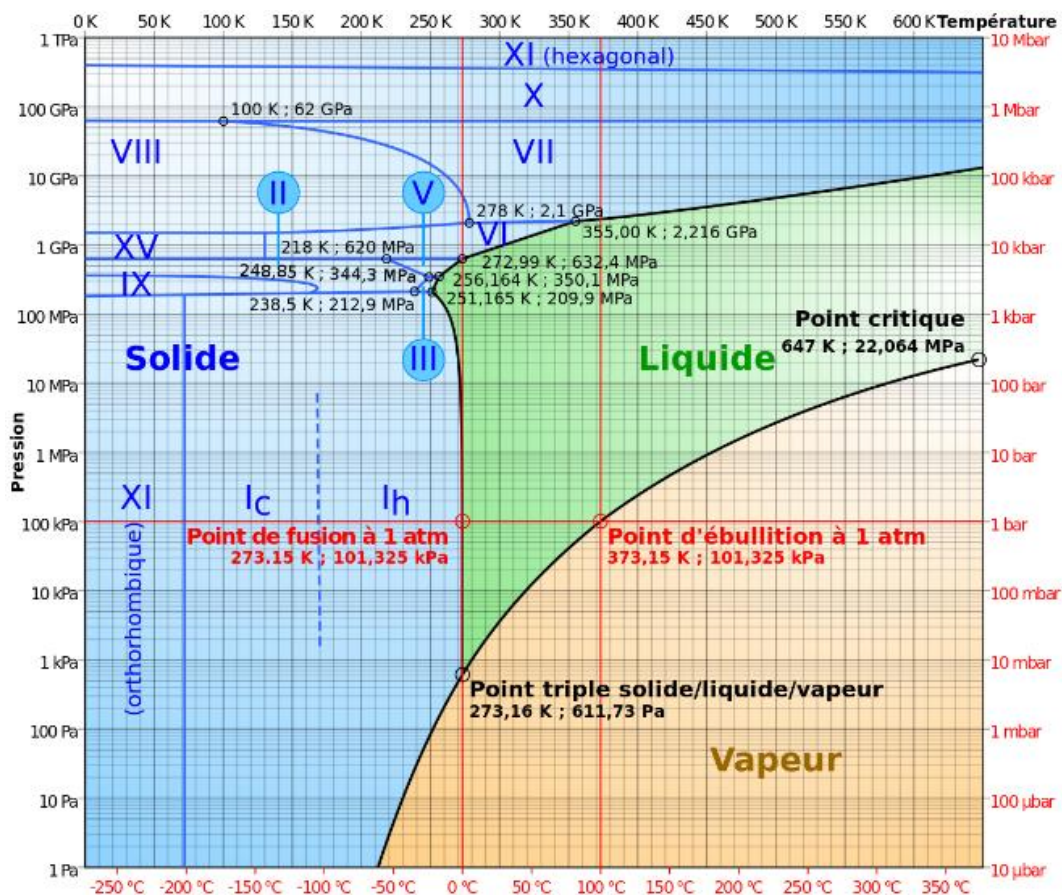
Remarque : la pente de la courbe de fusion de l'eau est négative, l'origine de cette particularité vient du fait que la glace (ordinaire) est moins dense que l'eau liquide.

*Diagramme de phases du dioxyde de carbone (échelle semi log)*



Il existe des diagrammes de phases plus complexes faisant apparaître notamment pour l'état solide les différentes variétés allotropiques, l'état solide est divisé en sous-domaines.

*Exemple : Diagramme de phases complet de l'eau (échelle semi log).*



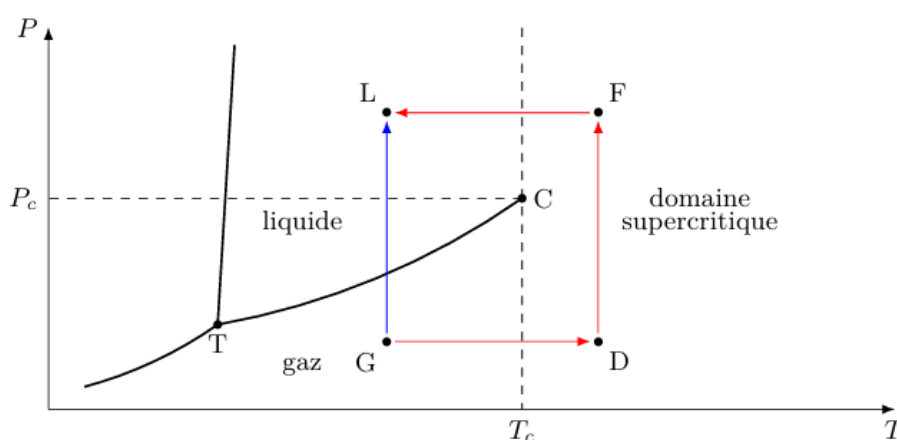
## 2.2 Le point critique et fluide supercritique

Les propriétés physiques du liquide et de la vapeur sont très différentes pour  $T < T_c$  et  $P < P_c$ . Quand on se rapproche du point critique, **les propriétés physiques des phases liquide et vapeur deviennent de plus en plus comparables**.

**Au-delà du point critique,  $T \geq T_c$  et  $P \geq P_c$** , les propriétés physiques du liquide et de la vapeur sont similaires. On ne peut plus distinguer le liquide de la vapeur. On parle de **fluide supercritique**.

Au point critique, les phases vapeur et liquide ont le même volume molaire. On observe une **opalescence critique**. Ce phénomène est la conséquence de très importantes fluctuations de la densité du fluide au voisinage du point critique.

Considérons la transformation qui fait passer du point  $G$  (état gazeux) au point  $L$  (état liquide) selon 2 « chemins » différents.



- Lors de la transformation  $G \rightarrow L$ , **on observe le changement d'état** car on « traverse » la courbe de vaporisation. En effet, celui-ci s'accompagne d'importantes variations des propriétés physiques (masse volumique, indice optique...) qui le rendent « visible ». On est ainsi capable de différencier les 2 phases grâce à l'apparition d'un ménisque délimitant les phases liquide et vapeur.
- La transformation  $G \rightarrow D \rightarrow F \rightarrow L$  **mène du même état initial au même état final, mais en contournant le point critique**. Lors de cette transformation, aucun ménisque n'apparaît. Elle permet donc de passer de l'état gazeux à l'état liquide **sans observer de changement d'état**, puisqu'on ne « traverse » jamais la courbe de vaporisation.

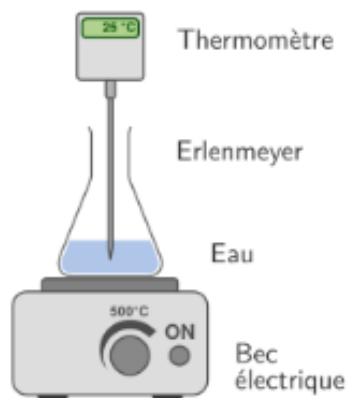
*Application : Le  $CO_2$  supercritique possède de remarquables propriétés de solubilité de substances organiques. Contrairement à bien d'autres solvants organiques non polaires, comme l'hexane ou le tétrachlorure de carbone, il n'est ni toxique ni inflammable et il est de plus facile à obtenir ( $T_c = 32^\circ C$  et  $P_c = 74$  bars). Il est utilisé dans l'industrie agroalimentaire et la parfumerie pour extraire les arômes des plantes à parfum, retirer l'amertume du houblon, dénicotiner le tabac, décaféiner le café, etc..*

## 3. Courbe d'analyse thermique

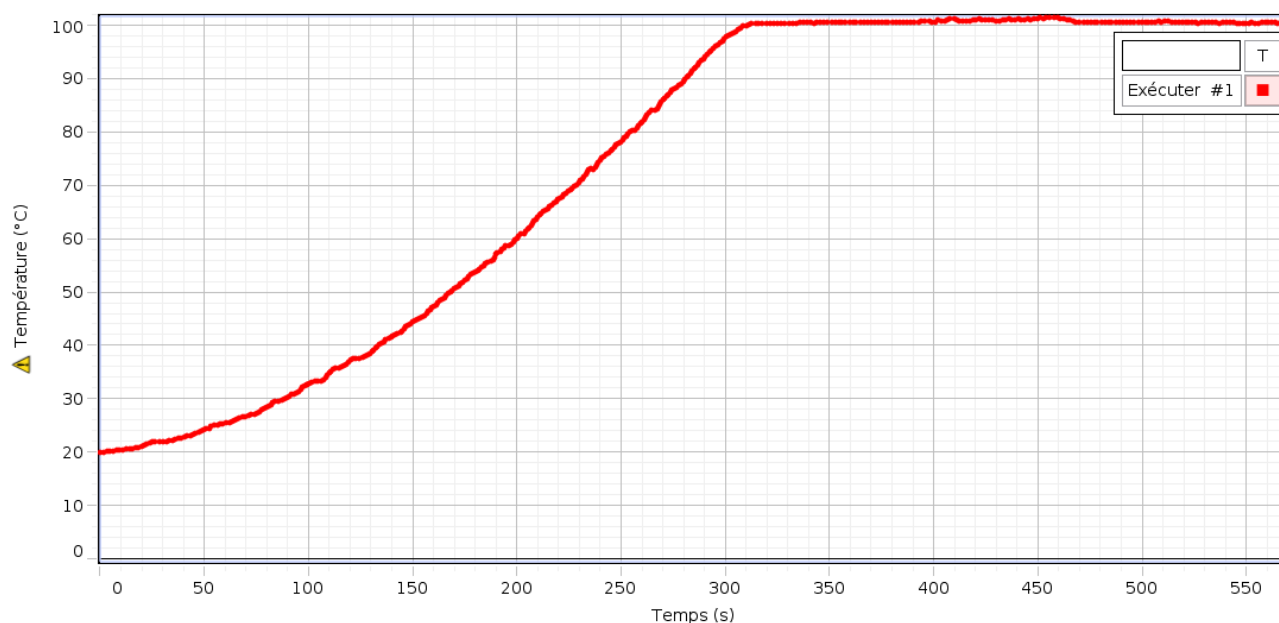
Une courbe d'analyse thermique représente les variations de la température du système lors d'une transformation au cours du temps.

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.

On étudie l'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique. Pour cela on chauffe un certain volume d'eau et on suit l'évolution de sa température au cours du temps (courbe d'analyse thermique).



On obtient la courbe suivante.



**Observations :** On observe un **palier de changement d'état à partir de l'ébullition**, la température reste constante tant que les deux phases coexistent.

**Sous pression constante, le changement d'état se fait à une température constante, dépendant de la pression appliquée, appelée température de changement d'état.**

**Elle correspond à la température de la frontière entre les domaines sur le diagramme d'état.**

Les coordonnées des points de la courbe de changement d'état correspondent donc aux pression et température du changement d'état correspondant.

**Nom des températures de changement d'état :**

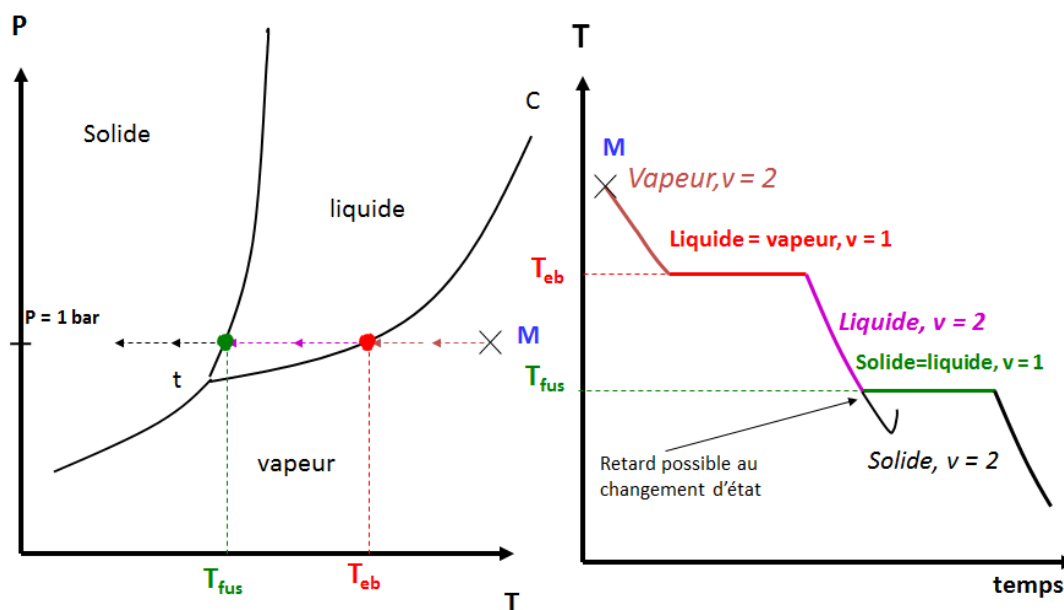
- **Température de fusion, relative à l'équilibre  $sol \rightleftharpoons liq$ ,**
- **Température de vaporisation ou température d'ébullition, relative à l'équilibre  $liq \rightleftharpoons gaz$**
- **Température de sublimation, relative à l'équilibre  $sol \rightleftharpoons gaz$**

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.

### Etudions par exemple le refroidissement d'une vapeur sous pression constante.

On suppose que le corps pur est initialement dans une enceinte sous forme de gaz et qu'on place l'enceinte au contact d'un thermostat de température inférieure à la température de fusion  $T_{fus}$ . On suit l'évolution de la position du point représentatif du système dans les diagrammes  $P(T)$  et sur la courbe d'analyse thermique.



Le point représentatif est initialement en M, le corps pur est sous forme de vapeur.

- La température du corps pur  $T$  diminue progressivement.
- Dès que  $T = T_{eb}$  : la liquéfaction commence et tant que tout n'est pas liquéfié, le point représentatif reste sur la courbe d'ébullition, il parcourt le palier de liquéfaction sur la courbe d'analyse thermique.
- Quand la liquéfaction est terminée, la température du corps pur  $T$  diminue à nouveau.
- Dès que  $T = T_{fus}$  : la solidification commence et tant que tout n'est pas solidifié, le point représentatif reste sur la courbe de fusion, il parcourt le palier de solidification sur la courbe d'analyse thermique.
- Quand la solidification est terminée, la température diminue à nouveau jusqu'à la température imposée par le thermostat.

Remarque : Inversement, à température constante, le changement d'état se fait à une pression constante, dépendant de la température

En repérant le point représentatif du système dans le diagramme  $P(T)$ , on peut conclure sur l'état stable du corps pur selon les conditions de température et de pression. Lorsque 2 phases coexistent, on aimerait pouvoir connaître à l'équilibre la proportion du corps pur se trouvant dans chacune des phases ... ce que ne permet pas ce diagramme car tant que les deux phases coexistent, et quelle que soient les proportions respectives, le point représentatif de l'état du système dans le diagramme  $P(T)$  est le même et reste sur la courbe d'équilibre.

#### 4. Retard au changement d'état

Si on refroidit un volume d'eau, par exemple, sous pression atmosphérique, en opérant très lentement et en veillant à garder bien immobile le récipient, on peut observer que l'eau reste liquide au-dessous de  $0^{\circ}\text{C}$ , puis il arrive un moment où le changement d'état a lieu brusquement, avec retour à  $0^{\circ}\text{C}$  (mélange liquide-solide).

**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.**

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.

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).

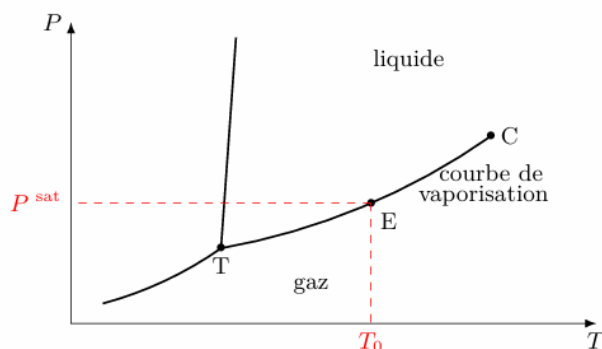
*Application : chauffeuses, chambre à bulles ou chambres à brouillard.*

## II. Etude de l'équilibre liquide-vapeur

On s'intéresse à ce changement d'état car il est particulièrement exploité dans le domaine industriel, notamment dans le fonctionnement des machines thermiques réelles qui mettent en œuvre des changements d'état du fluide parcourant le cycle.

### 1. Pression de vapeur saturante

**Pour un corps pur à une température  $T_0$ , il existe une limite supérieure de la pression de la phase vapeur, appelée la pression de vapeur saturante  $P_{sat}$ . Elle correspond à la pression de la frontière entre les domaines liquide et gaz sur le diagramme d'état.**

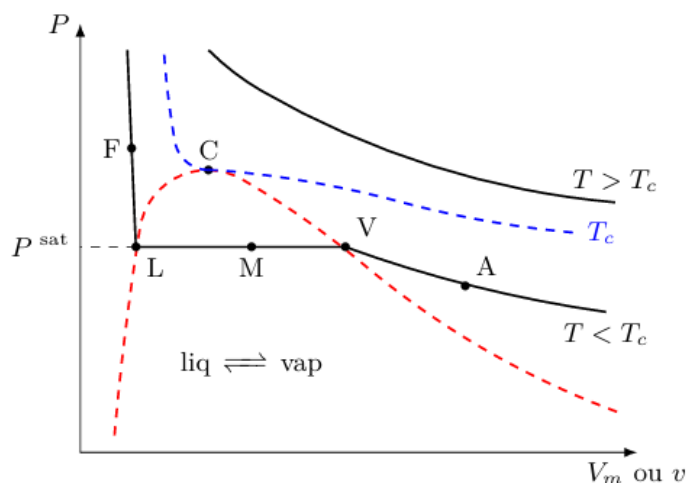


### 2. Etude du diagramme de Clapeyron $P(v)$ d'un corps pur

On étudie une masse  $m$  de corps pur initialement sous forme de vapeur et contenue dans un cylindre fermé par un piston mobile. On comprime le gaz à température constante (baisse progressivement le piston de façon à diminuer le volume total  $V$  du système) et on mesure la pression du système.

Dans le diagramme suivant, on trace, pour différentes températures  $T$ , l'évolution de la pression  $P$  à l'intérieur du cylindre en fonction du volume massique  $v$  ( $v = V/m$ ) ou éventuellement du volume molaire  $V_m$ .

On obtient le réseau d'isothermes suivant, appelées **isothermes d'Andrews**.



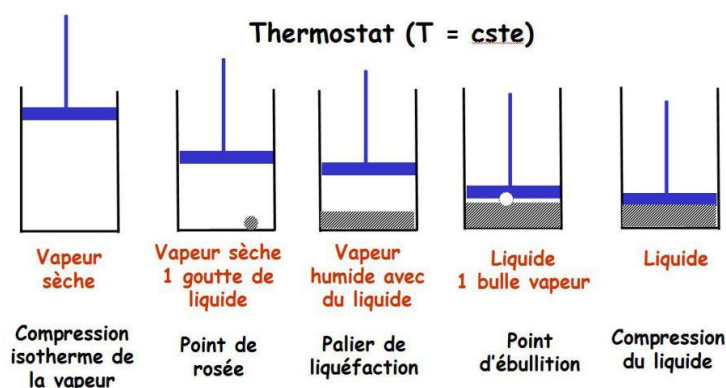
Si  $T > T_c$  (température critique), les isothermes ont une forme d'hyperbole.

Si  $T = T_c$ , l'isotherme a une forme particulière.

Si  $T < T_c$ , les isothermes présentent un palier à  $P$  constante.

**Cas d'une température inférieure à la température du point critique :  $T < T_c$**

On suit l'évolution  $A \rightarrow F$ .



- **A → V** : Le corps pur est totalement sous forme de vapeur, on parle de **vapeur sèche**. *Le volume diminue et la pression augmente.*
- **Point V** : Dès que la pression atteint la valeur de la pression de vapeur saturante, *il y a apparition de la première goutte de liquide. C'est le début du changement d'état.*
- **V → L** : **Palier du changement d'état**,  $P = P_{sat}$ , le corps pur est en équilibre sous les 2 phases liquide et vapeur, on parle de **vapeur saturante**. **Le volume diminue mais la pression reste constante !**
- **Point L** : **Fin du changement d'état**. *Disparition de la dernière bulle de gaz.*

Remarque : quand on augmente la température  $T$ , la pression de vapeur saturante augmente aussi car la courbe de vaporisation est croissante. La largeur du palier, elle, diminue.

- **L → F** : Le corps pur est sous forme de **liquide** uniquement. *Le volume diminue et la pression augmente.* La courbe est quasi verticale car un liquide est très peu compressible ( $V \approx Cte$ )

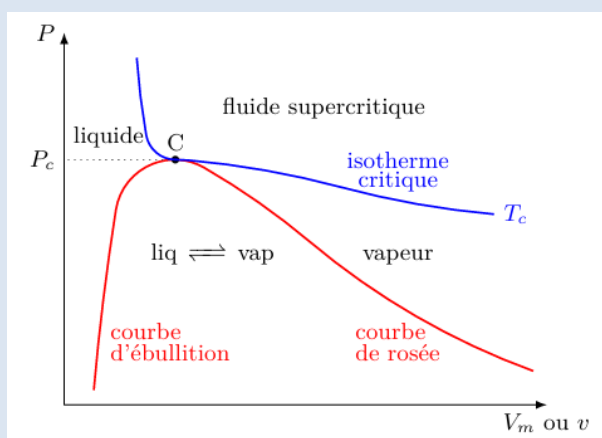
**Cas d'une température égale à la température du point critique :  $T = T_c$ .** Le palier n'existe plus, il est réduit à un point d'inflexion.

**Cas d'une température supérieure à la température du point critique :  $T > T_c$ .** Il n'y a plus de palier car il n'y a plus de changement d'état : le corps pur est sous forme de **fluide supercritique** tout au long de la transformation. *La pression augmente quand le volume diminue.*

L'ensemble des points  $V$  est la courbe de rosée.

L'ensemble des point  $L$  est la courbe d'ébullition.

La courbe de rosée et la courbe d'ébullition forment à elles deux la courbe de saturation. Son sommet est le point critique.

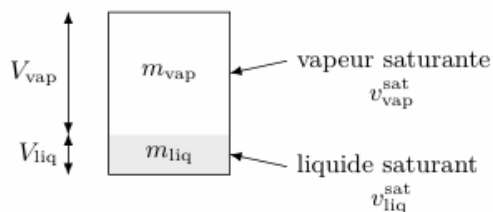


Vidéos :

- <https://www.canal-u.tv/chaines/sec/pour-l-enseignement/phases-et-changement-de-phase>
- Contournement du point critique : <https://www.dailymotion.com/video/xaggmk>
- Opalescence critique : <https://www.youtube.com/watch?v=-AXJISFdC2E>

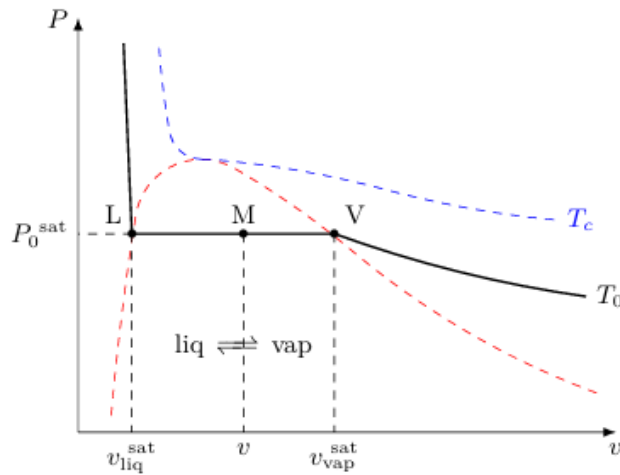
### 3. Détermination de la composition d'un mélange liquide-vapeur

Soit un mélange diphasé liquide-vapeur d'un corps pur, de masse totale  $m$ , de volume total  $V$ , à la température  $T$  et à la pression  $P_{sat}$  : le mélange est constitué d'une phase vapeur de masse  $m_{vap}$  occupant un volume  $V_{vap}$  et d'une phase liquide de masse  $m_{liq}$  occupant un volume  $V_{liq}$ .



$$\text{Volume total } V = V_{vap} + V_{liq}$$

$$\text{Masse totale : } m = m_{vap} + m_{liq}$$



- L'abscisse \$v\$ du point \$M\$ est telle que : \$V = m v\$.
- L'abscisse \$v\_L\$ du point \$L\$ sur la courbe d'ébullition est **le volume massique de la phase liquide du système étudié** (liquide saturant sous la pression \$P\_{sat}\$ et à la température \$T\$). Le volume occupé par le liquide est donc \$V\_{liq} = m\_{liq} v\_{liq}^{sat} = m\_{liq} v\_L\$.
- L'abscisse \$v\_V\$ du point \$V\$ (sur la courbe de rosée) est **le volume massique de la phase vapeur du système étudié** (vapeur saturante sous la pression \$P\_{sat}\$ et à la température \$T\$). Le volume occupé par le gaz est donc \$V\_{vap} = m\_{vap} v\_{vap}^{sat} = m\_{vap} v\_V\$.

On note \$x\_v\$ et \$x\_l\$ les fractions massiques respectives du liquide et de la vapeur au sein du mélange (appelées aussi titres massiques) définies par :

$$x_v = \frac{m_{vap}}{m} \text{ et } x_l = \frac{m_{liq}}{m}$$

$$m v = m_{vap} v_V + m_{liq} v_L = m_{vap} v_V + (m - m_{vap}) v_L = m_{vap} (v_V - v_L) + m v_L \Rightarrow x_v = \frac{m_{vap}}{m} = \frac{v - v_L}{v_V - v_L}$$

### Théorème des moments

**Dans un mélange diphasé liquide-vapeur, les titres massiques en vapeur et en liquide peuvent être déterminées à l'aide du diagramme de Clapeyron du corps grâce aux relations suivantes :**

$$x_v = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} \qquad x_l = \frac{v_V - v}{v_V - v_L}$$

On peut exprimer le volume massique de la façon suivante : \$v = x\_v v\_V + (1 - x\_v) v\_L\$

**De manière générale, toute fonction d'état massique d'un système diphasé peut s'exprimer ainsi.**

On utilisera souvent :

$$u = x_v u_V + (1 - x_v) u_L \text{ pour l'énergie interne,}$$

$$h = x_v h_V + (1 - x_v) h_L \text{ pour l'enthalpie,}$$

$$s = x_v s_V + (1 - x_v) s_L \text{ pour l'entropie,}$$

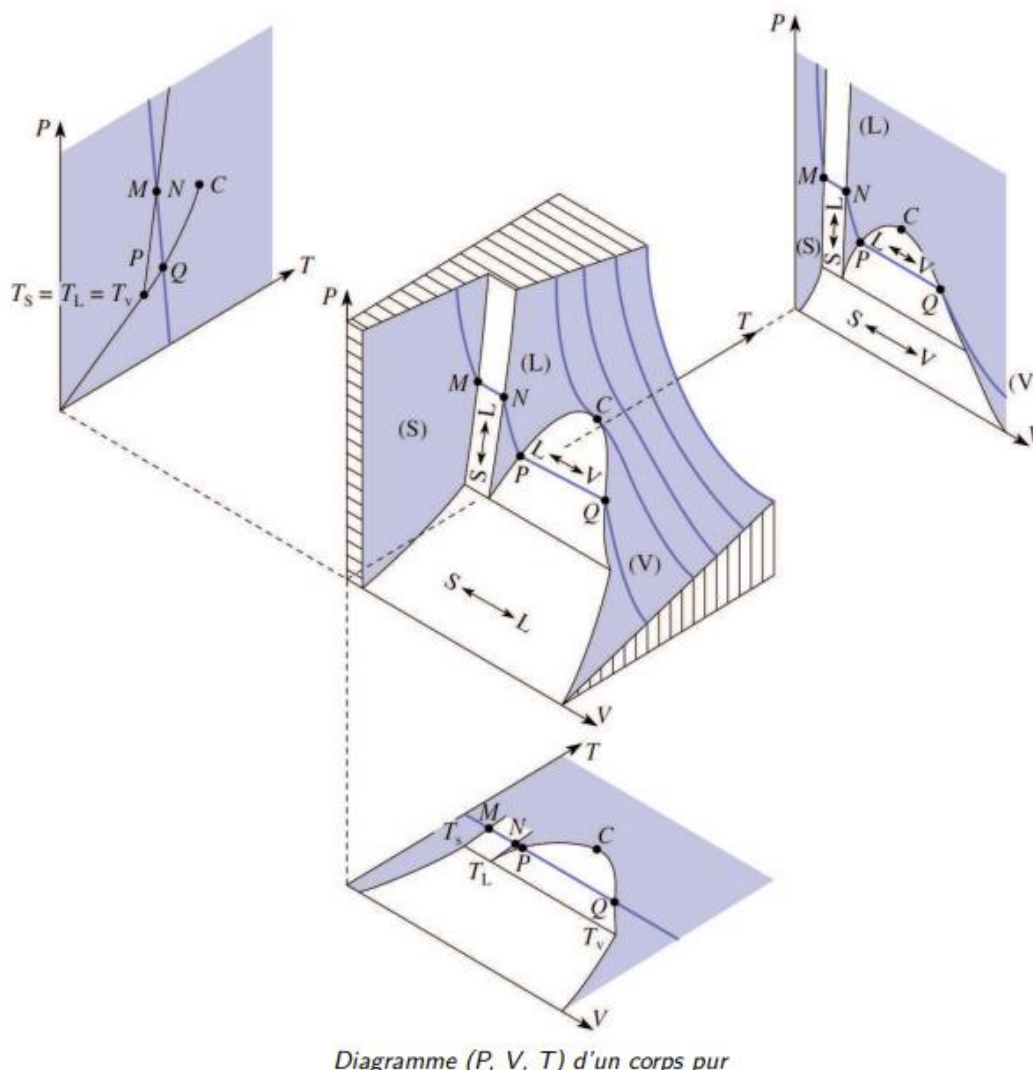
Dans le cas d'une échelle linéaire en abscisse, on peut utiliser :

$$x_v = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LM}{LV} \qquad x_v = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{MV}{LV}$$

où \$LM\$, \$LV\$ et \$MV\$ sont des mesures de segments sur le palier.

**AP 3, 4 et 5**

**Diagramme complet (P, V, T) d'un corps pur**



### III. Enthalpie et entropie de changement d'état

Les expressions  $\Delta U = C_v \Delta T$ ,  $\Delta H = C_p \Delta T$  et  $\Delta S$  vues dans les chapitres précédents ne sont plus valables pour des systèmes polyphasés.

#### 1. Enthalpie massique de changement d'état ou chaleur latente

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.

De manière générale, 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.

**On appelle chaleur latente ou enthalpie massique de changement d'état à la température  $T$ ,  $\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)$ , la variation d'enthalpie qui accompagne le changement d'état  $1 \rightarrow 2$  d'1 kg de corps pur à la température  $T$ .**

$\Delta_{1 \rightarrow 2}h = h_2 - h_1$ , différence entre l'enthalpie massique de la phase 2 à la température considérée et celle de la phase 1 à cette même température.

Unité :  $J \cdot kg^{-1}$

Elle représente le transfert thermique mis en jeu lors d'un changement d'état sous pression constante.

Exemple : pour l'eau  $\Delta_{fusion}h(273K) = 334 \text{ kJ} \cdot kg^{-1}$ , il faut donc fournir thermiquement 334 kJ d'énergie pour faire fondre 1kg de glace sous pression constante. A l'inverse la solidification sous pression constante de 1kg d'eau libère 334 kJ.

**Bilan enthalpique pour le changement d'état 1 → 2 d'une masse  $m$  de corps pur :**

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = m \Delta_{1 \rightarrow 2}h(T)$$

## 2. Entropie massique de changement d'état

**On appelle entropie massique de changement d'état à la température  $T$ ,  $\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T)$ , la variation d'entropie qui accompagne le changement d'état 1 → 2 d' 1 kg de corps pur à la température  $T$  :**

$\Delta_{1 \rightarrow 2}s = s_2 - s_1$ , différence entre l'entropie massique de la phase 2 à la température considérée et celle de la phase 1 à cette même température.

Unité :  $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

Imaginons un chemin réversible permettant de faire passer 1 kg de corps pur de la phase (1) à la phase (2) : la transformation imaginée est donc isotherme et isobare.

$$\Delta_{1 \rightarrow 2}s = \int \frac{\delta q}{T} = \frac{q}{T} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}h}{T}$$

**Il existe une relation simple entre l'entropie de changement d'état et l'enthalpie de changement d'état :**

$$\Delta_{1 \rightarrow 2}s(T) = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}h(T)}{T}$$

On peut déduire le signe des enthalpies de changement d'état :

- $s_{liquide} < s_{gaz}$  (« le gaz est plus désordonnée que le liquide ») donc l'entropie massique de vaporisation est positive ainsi que l'enthalpie massique de vaporisation.
- $s_{solide} < s_{gaz}$  donc l'entropie massique de sublimation est positive ainsi que l'enthalpie massique de sublimation.
- $s_{solide} < s_{liquide}$  donc l'entropie massique de fusion est positive ainsi que l'enthalpie massique de fusion.

**Bilan entropique pour le changement d'état 1 → 2 d'une masse  $m$  de corps pur :**

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = m \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}h(T)}{T}$$

## Applications

### Application 1 : Questions pratiques

- 1) Au sommet du Mont Blanc l'eau bout-elle à une température supérieure ou inférieure à  $100^{\circ}\text{C}$  ?
- 2) Que dire de la pression dans un autocuiseur (« cocotte-minute ») ? Quel est son rôle ?

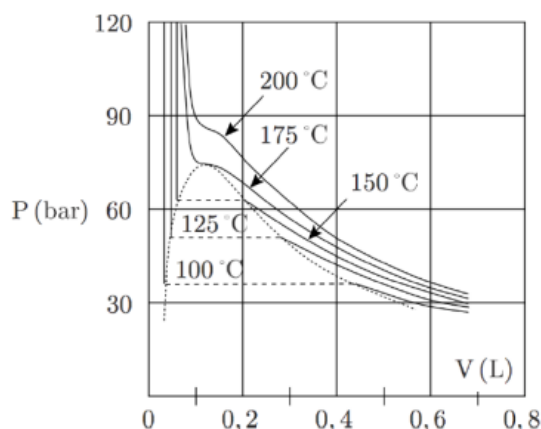
### Application 2 : Expérience du regel

Proposer une explication de l'expérience suivante <https://youtu.be/gM3zP72-rJE>

### Application 3 : Isothermes d'Andrews

On considère le réseau d'isothermes ci-dessous, tracé pour une mole de corps pur.

- 1) Déterminer les coordonnées  $(P_c, V_c)$  du point critique.
- 2) Préciser l'état physique et calculer le titre massique  $x_v$  en vapeur pour :
  - a.  $V = 0,6 \text{ L}$  et  $T = 100^{\circ}\text{C}$ .
  - b.  $P = 150 \text{ bar}$  et  $T = 90^{\circ}\text{C}$ .
  - c.  $V = 0,2 \text{ L}$  et  $T = 125^{\circ}\text{C}$ .



### Application 4 : Vapeur sèche ou saturante

On injecte une mole d'eau dans des volumes  $V_1 = 10 \text{ L}$  et  $V_2 = 50 \text{ L}$  à  $T = 100^{\circ}\text{C}$  telle que  $P_{\text{sat}}(T) = 1 \text{ bar}$ . Décrire dans chaque cas l'état final du système. On négligera le volume massique de l'eau liquide devant celui de la vapeur d'eau.

### Application 5 : Stockage d'un fluide

Les fluides sont en général stockés sous pression élevée sous forme d'équilibre liquide-vapeur pour minimiser l'encombrement. En cas d'échauffement artificiel de la bouteille, le fluide stocké évolue à volume massique constant, donc sur une verticale dans le diagramme de Clapeyron. Pour un fluide dont la température ambiante est inférieure à la température critique, est-il préférable que les conditions de stockages se trouvent à gauche du point critique ou à droite ? Justifier.