

Changements d'états

« [...] rien ne se crée [dans les opérations de la nature];
il n'y a que des changements, des modifications. »

Antoine DE LAVOISIER, *Traité Élémentaire de Chimie*,
1789.

Sommaire

I Équilibres diphasés	3
I/A Diagramme (P,T)	3
I/B Diagramme (P,v) (de CLAPEYRON)	4
II Thermodynamique des transitions de phase	8
II/A Enthalpie	8
II/B Entropie	9
III Application aux machines thermiques	10
III/A Intérêt	10
III/B Réfrigérateur	10
III/C Pompe à chaleur	12

Capacités exigibles

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Analyser un diagramme de phase expérimental (P,T). <input type="checkbox"/> Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression. <input type="checkbox"/> Positionner les phases dans les diagrammes (P,T) et (P,v). | <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v). <input type="checkbox"/> Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases. <input type="checkbox"/> Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase. |
|---|---|

 ✓ L'essentiel

 📖 Définitions

- T6.1 : Hypothèses de travail 3
- T6.2 : Diagramme (P,T) 3
- T6.3 : Pression de vapeur saturante 4
- T6.4 : Diagramme (P,v) 5
- T6.5 : Titres massiques 5
- T6.6 : Enthalpie de changement d'état 8
- T6.7 : Éléments d'une machine frigorifique 10

 ⚠ Propriétés

- T6.1 : Théorème des moments 6
- T6.2 : Stockage des fluides 7
- T6.3 : Entropie de changement d'état 9

 ≡ Démonstrations

- T6.1 : Théorème des moments 6
- T6.2 : Stockage des fluides 7
- T6.3 : Entropie de changement d'état 9

 📏 Ordres de grandeur

- T6.1 : Volumes massiques 5
- T6.2 : Enthalpies de changement d'état 8

 ✍ Applications

- T6.1 : Équilibre de l'eau 6
- T6.2 : Calorimétrie avec changement d'état 9
- T6.3 : Entropie de changement d'état 10
- T6.4 : Cycle de RANKINE frigorifique 11

 ❤ Points importants

- T6.1 : Grandeurs d'état d'équilibre diphasé 3
- T6.2 : Bilan équilibre diphasé 6
- T6.3 : Enthalpies de changement d'état 8
- T6.4 : Détermination état final diphasé 9

 ⚠ Erreurs communes

- T6.1 : Théorème des moments 6
-

I Équilibres diphasés

Définition T6.1 : Hypothèses de travail

Dans toute la suite, on s'intéresse à un corps pur diphasé à l'équilibre :

- ◇ Corps pur :
- ◇ Diphasé :
- ◇ À l'équilibre :

I/A Diagramme (P,T)

♥ Définition T6.2 : Diagramme (P,T)

Un diagramme (P,T) présente les **états d'un corps pur** avec la pression P en ordonnée et la température T en abscisse, séparés par les **courbes d'équilibre diphasé**. Il y a deux cas de diagrammes (P,T) :

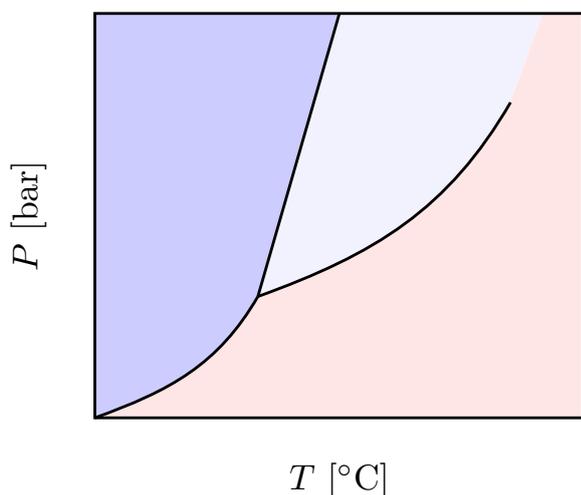


FIGURE T6.1 – Diagramme (P,T) général.

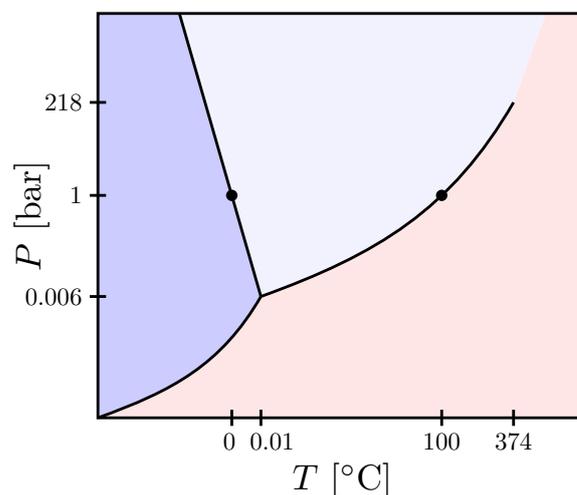


FIGURE T6.2 – Diagramme (P,T) de l'eau.

- ◇ **Point triple T** : seul point (P_T, T_T) où il y a **coexistence des phases**¹.
- ◇ **Point critique C** : point extrême de la courbe de vaporisation. Au-delà de ce point, les phases liquide et gazeuse ne forment plus qu'une phase : on parle de **fluide supercritique**².

Important T6.1 : Grandeurs d'état d'équilibre diphasé

La coexistence d'un corps pur sous deux phases à l'équilibre impose une dépendance de la pression avec la température :

On dit que le système est **monovariant** :

- ◇ Pour T fixée, il n'existe qu'une seule pression de coexistence ;
- ◇ Pour P fixée, il n'existe qu'une seule température de coexistence.

1. Voir [cette vidéo](#).

2. Voir [cette vidéo](#) et [cet article](#).

Définition T6.3 : Pression de vapeur saturante

Dans le cas spécifique de l'équilibre liquide-vapeur, la pression d'équilibre est appelée **pression de vapeur saturante** $P_{\text{sat}}(T)$. Par exemple, pour T fixée :

- ◇ $P < P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$
- ◇ $P = P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$
- ◇ $P > P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$

I/B Diagramme (P,v) (de CLAPEYRON)

I/B) 1 Construction

À la frontière d'un changement d'état sur un diagramme (P,T) , il y a coexistence de deux phases, dans des **proportions différentes**. Pour représenter l'état du système au cours du changement de phase, on utilise alors un diagramme de CLAPEYRON (P,v) .

On s'intéresse ici à la construction de ce diagramme par une expérience simple : on emprisonne un gaz dans un récipient étanche et **thermostaté** à T_0 . On comprime le gaz et on mesure la pression :

État	État A	État B	État C	État D
------	--------	--------	--------	--------

Schéma

Composition

Variation

On obtient alors l'évolution suivante en diagramme de CLAPEYRON :

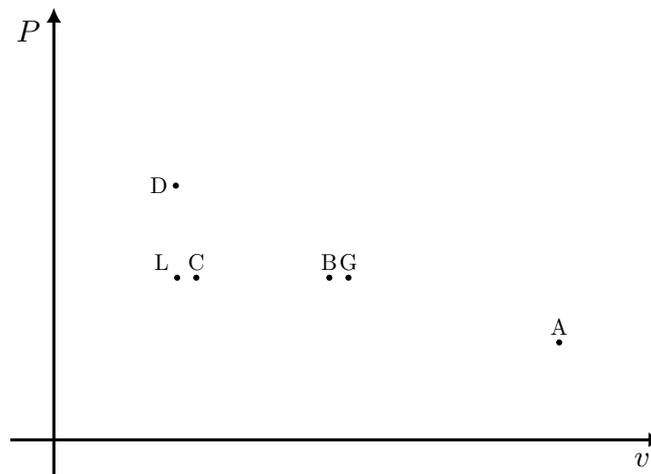


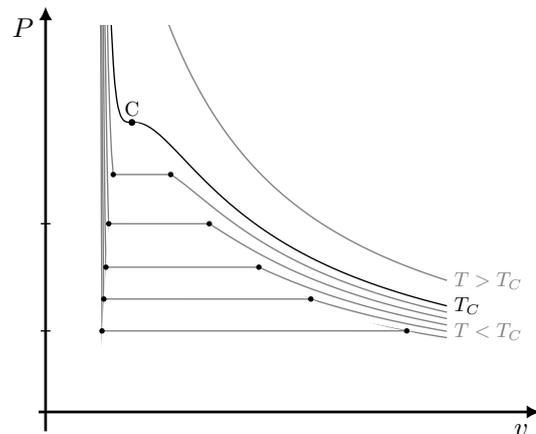
FIGURE T6.3 – Isotherme d'ANDREWS

I/B) 2 Lecture

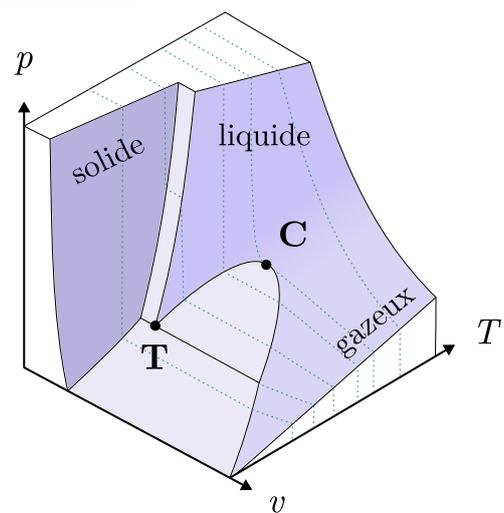
♥ Définition T6.4 : Diagramme (P,v)

Un diagramme (P,v) représente les états d'un corps pur avec la pression P en ordonnée et le **volume massique** en abscisse, donnant accès à d'autres informations sur l'équilibre liquide-vapeur :

- ◇ Isothermes d'ANDREWS :
- ◇ Courbe de rosée :
- ◇ Courbe d'ébullition :
- ◇ Zone supercritique :

FIGURE T6.4 – Diagramme (P,v) Remarque T6.1 : $P_{\text{sat}}(T)$ et combinaison des diagrammes

- ◇ On retrouve la pression de vapeur saturante lorsqu'il y a coexistence du liquide et de la vapeur.
- ◇ Les deux diagrammes dérivent d'une version plus complète à 3 dimensions, le diagramme (P,v,T) .
 - ▷ Un état est un point de la surface ;
 - ▷ Le diagramme (P,T) s'obtient en regardant selon v ;
 - ▷ Le diagramme (P,v) s'obtient en regardant selon T , et les isothermes sont obtenues par des coupes à $T = \text{cte}$.

FIGURE T6.5 – Diagramme (P,v,T)

Ordre de grandeur T6.1 : Volumes massiques

I/B) 3 Théorème des moments

♥ Définition T6.5 : Titres massiques

Soit m la masse totale du système diphasé, m_ℓ celle du liquide et m_g celle de gaz. On définit les **titres massiques** en gaz et en liquide tels que :

et

tels que

♥ Propriété T6.1 : Théorème des moments

Pour un équilibre liquide-gaz à T_0 , $P_{\text{sat}}(T_0)$ et pour $v_M = V/m$ fixé, les titres massiques (ou molaires) se lisent sur un diagramme (P, v) tels que

et

et de même pour toute variable extensive Y .

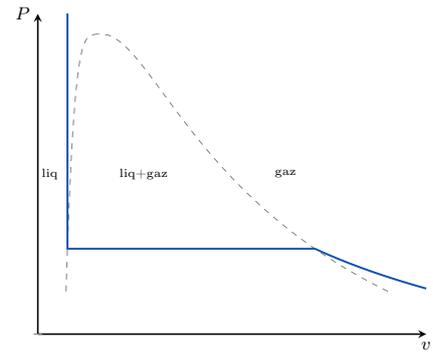


FIGURE T6.6 – Thm. des moments

♥ Démonstration T6.1 : Théorème des moments

Soit V_g et V_ℓ les volumes de gaz et de liquide, et $V = V_g + V_\ell$ le volume total.

⚠ Attention T6.1 : Théorème des moments

Il est très commun de se précipiter et de penser que $x_g = \frac{\text{côté du gaz}}{\text{longueur totale}}$: ne sautez pas sur ce qui vous semble naturel sans vérifier que ça soit cohérent !

Une manière ne de pas se tromper est de placer M sur L ou sur G : on voit bien qu'il y a d'autant **plus de gaz** que son volume moyen est proche de celui de la phase gazeuse pure, c'est-à-dire que **M est proche de G** !

I/B) 4 Bilan

Important T6.2 : Bilan équilibre diphasé

Pour connaître la composition et l'état d'un système diphasé, il suffit de préciser :

- ◇ La pression **ou** la température : en connaissant l'un, on déduit l'autre par le diagramme (P, T) ; à T connue un changement d'état se fait à pression fixée et inversement ;
- ◇ Titre ou volume massique :
 - ▷ Le théorème des moments donne les fractions massiques à partir du volume massique ;
 - ▷ $v = x_g v_g + x_\ell v_\ell$ permet d'avoir le volume massique à partir des fractions massiques

Pour connaître les phases en présence, on **pose une hypothèse** puis on **vérifie la cohérence** des résultats obtenus.

Application T6.1 : Équilibre de l'eau

On place une masse $m = 10 \text{ g}$ d'eau liquide dans une enceinte de volume $V = 10 \text{ L}$ initialement vide. Cette enceinte est maintenue à la température $T = 373 \text{ K}$. On donne $v_g(373 \text{ K}) = 1,673 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $v_\ell(373 \text{ K}) = 1,04 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

- 1] Calculer le volume massique moyen v du système. En déduire les phases présentes dans l'état final, ainsi que les titres en vapeur et en liquide.
- 2] Idem pour une masse $m' = 1,0$ g d'eau.

1] \diamond **Volume massique moyen :**

- \diamond **Eau liquide pure :**
- \diamond **Eau gazeuse pure :**
- \diamond **Équilibre diphasé :**

2]

I/B) 5 Application : stockage des fluides

Propriété T6.2 : Stockage des fluides

On peut stocker un gaz encombrant de deux manières :

- 1) **Réduction de température** $E_1 \rightarrow E_2$: état liquide dans un conteneur cryogénique adiabatique. **Inconvénient :**
- 2) **Augmentation de pression** $E_1 \rightarrow E_3$: état supercritique si $T_{\text{ambient}} > T_C$, sinon équilibre diphasé. **Précaution :**

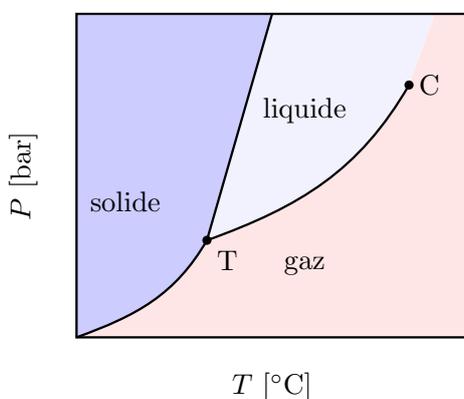


FIGURE T6.7 – Stockage en (P, T)

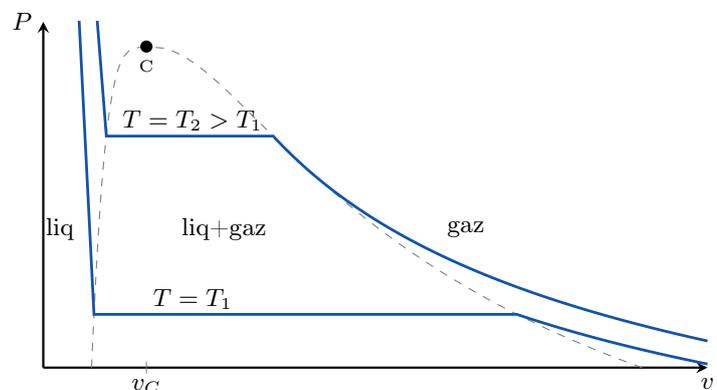


FIGURE T6.8 – Stockage en (P, v)

♥ Démonstration T6.2 : Stockage des fluides

En cas d'échauffement accidentel de l'enceinte de T_1 à T_2 , le fluide évolue le long d'une verticale sur le diagramme de CLAPEYRON, jusqu'à l'intersection avec l'isotherme d'ANDREWS $T = T_2$. Deux situations se présentent alors :

- \diamond
- \diamond

Important T6.4 : Détermination état final diphasé

- 1 **Hypothèse** : soit le système est monophasé, soit diphasé.
 - ◇ **Si monophasé** : on cherche T_f en prenant en compte le changement de phase.
 - ◇ **Si diphasé** : on exprime la masse ayant changé d'état (à tester entre phase A et phase B), sachant que l'**équilibre** n'est possible qu'à la **température de changement d'état**.
- 2 **Calcul** : on utilise l'additivité de l'enthalpie : $\Delta\mathcal{H} = \Delta\mathcal{H}_A + \Delta\mathcal{H}_B$, en prenant en compte le changement de température **et** le changement de phase.
- 3 **Vérification** : on vérifie que le résultat soit cohérent. S'il ne l'est pas (par exemple, eau gazeuse à 300 K et 1 bar impossible), on change l'hypothèse de base et on recommence.

Application T6.2 : Calorimétrie avec changement d'état

On place $m_0 = 40$ g de glaçons à $T_0 = 0^\circ\text{C}$ dans $m_1 = 300$ g d'eau à $T_1 = 20^\circ\text{C}$ à l'intérieur d'un calorimètre de capacité $C = 150 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Déterminer la température d'équilibre T_f , sachant que $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $\Delta h_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

II/B Entropie**♥ Propriété T6.3 : Entropie de changement d'état**

Pour une transformation isotherme à la température T (et donc isobare à $P = P_{\text{sat}}(T)$), la **transition de phase est réversible** et l'entropie massique de changement d'état est

Démonstration T6.3 : Entropie de changement d'état

Elle est réversible car peut être faite en sens inverse et est en équilibre permanent. Alors,

.....

Remarque T6.2 : Entropie de changement d'état

On a alors Δh du même signe que Δs , ce qui explique lesquelles sont positives et lesquelles sont négatives étant donné l'augmentation du désordre.

Application T6.3 : Entropie de changement d'état

Calculer l'entropie créée lors de la transformation de l'application précédente.

III Application aux machines thermiques**III/A Intérêt**

Beaucoup de machines exploitent la transition de phase liquide-vapeur d'un fluide, puisqu'elle permet d'emmagasiner ou de fournir des énergies très importantes à partir de faibles variations des variables d'état, tout en conservant les avantages des liquides et des gaz :

- ◇ Les liquides ont une **grande capacité thermique** massique, mais une **faible compressibilité** : adaptés aux transferts **thermiques** par contact ;
- ◇ Les gaz ont une **faible capacité thermique** massique, mais une **grande compressibilité** : adaptés aux transferts sous forme de **travail**.

Par exemple, un des fluides réfrigérants les plus utilisés est le R134a³ : il est tel que $\Delta h_{\text{vap}} = 215 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ alors que $c_{\text{liq}} = 1,4 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$: **vaporiser 1 kg demande la même énergie que de chauffer de 150 K.**

III/B Réfrigérateur**Définition T6.7 : Éléments d'une machine frigorifique**1) **Compresseur AB :**

- ◇ **États** : vapeur saturante en entrée, vapeur sèche en sortie.
- ◇ **Action** : compression rapide ($\mathcal{W} > 0$) ; P et $T \nearrow \Rightarrow T_c > T_{\text{extérieur}}$.
- ◇ **Modèle** : adiabatique réversible.

2) **Condenseur BC :**

3. 1,1,1,2-tétrafluoroéthane

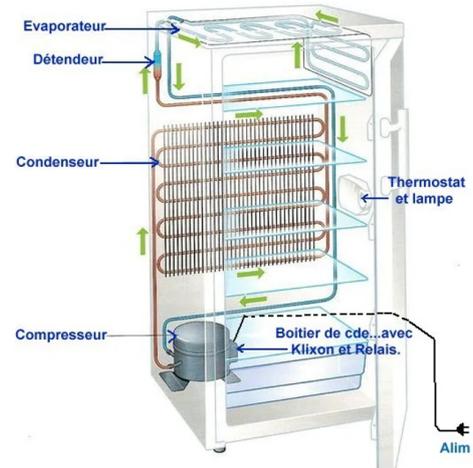
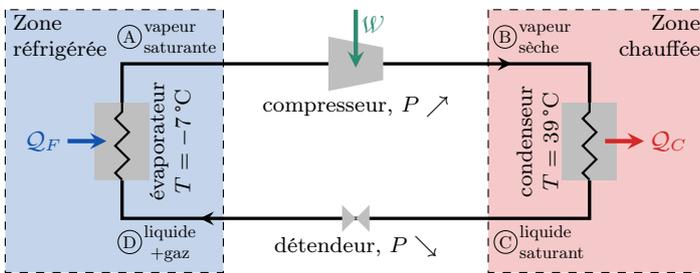
- ◇ **États** : vapeur sèche en entrée, liquide saturant en sortie.
- ◇ **Action** : liquéfaction et cède Q_c à l'extérieur.
- ◇ **Modèle** : isobare jusqu'à la vapeur saturante, puis isobare et isotherme.

3) **Détendeur CD** :

- ◇ **États** : liquide saturant en entrée, équilibre diphasé en sortie.
- ◇ **Action** : détente avec vaporisation partielle; P et $T \searrow \Rightarrow T_f > T_{\text{intérieur}}$
- ◇ **Modèle** : isenthalpique (pas d'échange de chaleur).

4) **Évaporateur DA** :

- ◇ **États** : équilibre diphasé puis vapeur saturante.
- ◇ **Action** : vaporisation et prélève Q_f à l'intérieur.
- ◇ **Modèle** : isobare et isotherme.



Le cycle correspondant se trace souvent dans un diagramme (P,h) en **échelle log**, où h est l'enthalpie massique du fluide frigorigène ; on l'appelle ainsi **diagramme des frigoristes**. Il permet les calculs de Δh **sans calculs**, par simple lecture graphique.

Application T6.4 : Cycle de RANKINE frigorifique

On réalise le cycle frigorifique précédent, avec les données suivantes :

$$T_f = -7^\circ\text{C} \quad ; \quad T_c = 39^\circ\text{C} \quad ; \quad T_B = 60^\circ\text{C} \quad ; \quad l_{\text{vap}}(T_c) = 168 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1} \quad ; \quad l_{\text{vap}}(T_f) = 211 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

- 1] Dessiner le cycle dans les diagrammes (P,v) et (P,h) . Justifier la pente de la transformation AB en (P,v) .

Diagramme (P,v) du fréon R-22

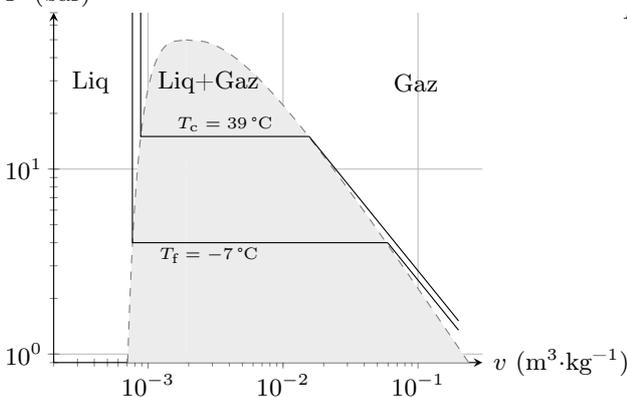
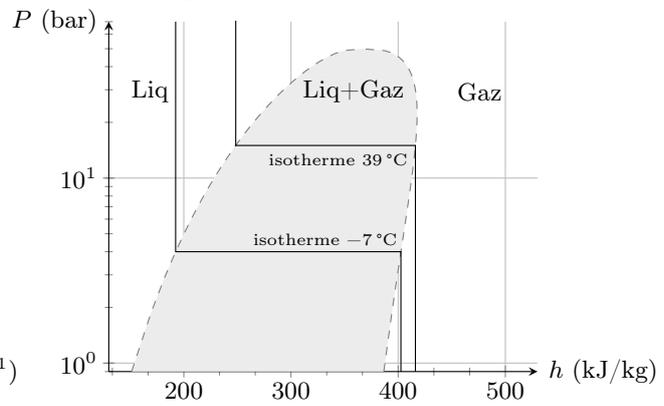


Diagramme (P,h) du fréon R-22



- 2] Exprimer l'efficacité du cycle en terme de q_f et w , puis en terme d'enthalpies ensuite. La calculer à l'aide de lecture graphiques.

- 3 Calculer x_g à l'aide du théorème des moments, puis exprimer les transferts thermiques massiques q_f et q_c en fonction de x_g et des données.
- 4 En déduire l'expression de l'efficacité en fonction de x_f et des données ; application numérique. Que représente-t-elle ?
- 5 Rappeler l'expression de l'efficacité de CARNOT d'une telle machine, et la calculer. Commenter la différence entre les deux.

1

2

3

4

5

III/C Pompe à chaleur

Exemple T6.1 : Pompe à chaleur

