

Changement d'état

Ce qu'il faut connaître

- Schématiser l'allure d'un diagramme $p - T$ pour un corps pur.
- Expliquer pourquoi un changement d'état isobare est aussi isotherme.
- Expliquer pourquoi un changement d'état isotherme est aussi isobare.
- A quelle condition supplémentaire est-il réversible ?
- Schématiser l'allure d'un diagramme $p - v$ (de Clapeyron) dans le cas liquide-vapeur (avec les noms des courbes et points remarquables, les différentes phases, et l'allure des courbes isothermes).
- Exprimer la variation d'enthalpie pour un changement d'état isotherme d'une masse m d'un état 1 à un état 2.
- Faire de même pour la variation d'entropie associée.
- Lorsque 1 = liquide et 2 = gaz, comment s'appelle $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$? Et lorsque 1 = solide et 2 = liquide ?

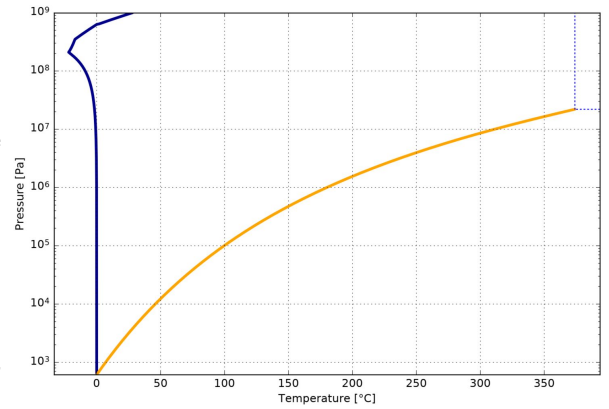
Ce qu'il faut savoir faire

- Exploiter un diagramme $p - T$ ou $p - v$.
- Déterminer la composition d'un mélange diphasé connaissant le volume massique v du système, ou connaissant sa position dans le diagramme $p - v$.
- Réaliser des bilans énergétiques et entropiques mettant en jeu des changements d'état.

Exercice C1 - Exploiter un diagramme $p - T$

On considère le diagramme $p - T$ de l'eau ci-contre.

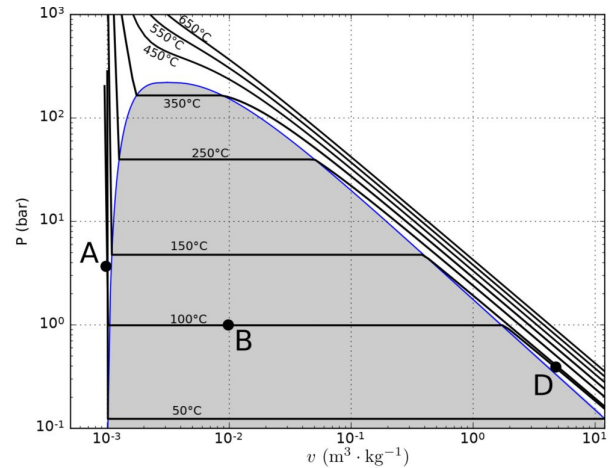
- 1 - Compléter le diagramme avec chacune des phases solide, liquide, gaz, fluide supercritique; indiquer le point triple et le point critique.
- 2 - Quelle est l'unique température à laquelle peut avoir lieu à l'équilibre un changement d'état liquide-vapeur sous 10^5 Pa ? Ceci est-il en accord avec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



Exercice C2 - Exploiter un diagramme $p - v$

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

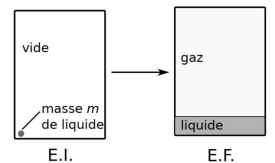
- 1 - Identifier les zones où l'eau est sous phase liquide, gaz, ou diphasée.
- 2 - Quelle est la valeur du volume massique de la vapeur saturée à la pression de 100 bar ? En déduire la valeur de la masse volumique correspondante. Même question pour le liquide saturé à la pression de 100 bar.
- 3 - Que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



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

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

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



Exercice C4 - Bilan énergétique avec changement d'état

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

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

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

Ordres de grandeurs utiles

Volumes molaires V_m ou massiques v dans les conditions usuelles de pression et de température.	- Pour un gaz : $V_m \sim 20 \text{ L/mol}$, $\rho \sim 1 \text{ kg/m}^3$ (puis $v = 1/\rho$). - Pour un liquide ou un solide : ρ est ~ 1000 à 10000 fois supérieur, et V_m et $v \sim$ d'autant de fois inférieurs En particulier $\rho_{\text{eau}} \simeq 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Capacité thermique massique de l'eau liquide.	$c_{\text{eau}} = 4,2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Enthalpie massique de vaporisation de l'eau	$\Delta h_{\text{vap}} \sim 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($2,3 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ sous 1bar)

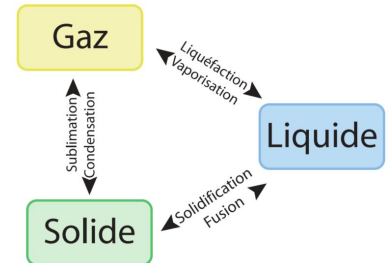
Avec 100 kJ, on peut accélérer 1kg d'eau à 1600 km/h, ou en vaporiser $m = 43 \text{ g}$ (un fond de verre d'eau) !

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

I. Équilibre d'un corps sous deux phases

1. Définitions

- **Phase** : partie d'un système dans les grandeurs intensives sont des fonctions continues de l'espace
- Un corps peut exister sous trois phases : solide, liquide, vapeur.
- Les noms des changements de phase ci-contre sont à connaître.



2. Notion de variance

Un corps pur sous une phase est un système **divariant** : deux paramètres intensifs sont nécessaires pour connaître l'état du système. Expérimentalement, un corps pur en équilibre sous deux phases est un système **monovariant** (variance = 1) : ainsi à $P = 1 \text{ bar}$ à l'eau bout à 100 degrés. \Rightarrow A l'équilibre entre deux phases ; on a $P = f(T)$

Équilibre diphasique d'un corps pur

A température donnée il y a au plus une pression possible, et vice-versa à pression donnée il y a au plus une température possible.

Tout changement d'état isobare est aussi isotherme. Inversement, tout changement d'état isotherme est aussi isobare.

3. Changement d'état hors équilibre

(hors programme, mais pour éviter des confusions avec votre bon sens)

Le linge sèche même s'il ne fait pas 100 degrés... L'eau liquide peut devenir gazeuse à 20 degrés, mais alors il n'y a pas équilibre : toute l'eau s'évapore, le linge est sec si l'on attend assez longtemps !

II. Étude descriptive d'une transition de phase

1. Exemple de la vaporisation

a. Expérience :

chauffons de l'eau à pression atmosphérique. Tracer l'évolution de la température avec le temps. Même question dans une cocotte minute (pression supposée constante aussi)

Lors du changement d'état, la température n'augmente pas tant que les deux phases coexistent.

En faisant varier la pression on construit la courbe d'équilibre $P_{eb} = f(T)$

b. Pression de vapeur saturante

Expérience : compression de vapeur par un piston à température fixée. Tracer $P = f(t)$

Pression de vapeur saturante P_s

- C'est la pression d'équilibre de la vapeur en présence de liquide. A température fixée P_s ne dépend que de T .
- Si $P < P_s$, il n'existe pas de liquide on parle de **vapeur sèche** (se comporte comme un gaz parfait)

c. Attention à la pression partielle !

C'est la pression d'un gaz il était seul dans le volume.

Pour des gaz parfaits, on a $P_{\text{total}} = \sum P_{\text{partielles}}$

Attention : Dans le cours on n'envisage pas de mélange ont donc $P = P_{\text{total}}$, si on a un mélange en exercice, appliquer le cours avec $P_{\text{partielle}}$!

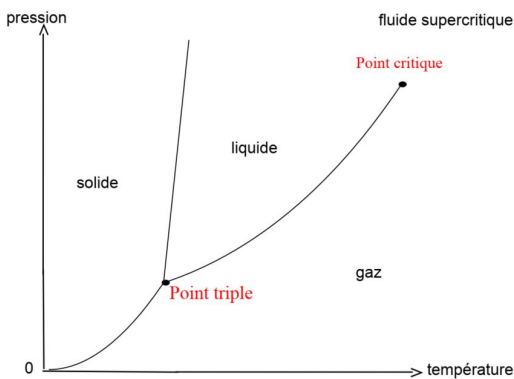
d. Réversibilité des changements d'état

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

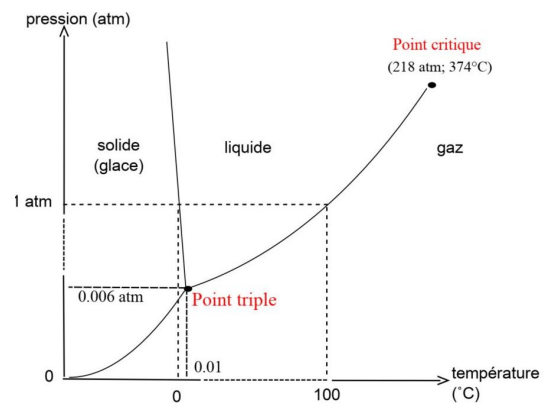
- La réversibilité mécanique : $\forall t, p = p_{\text{ext}}$.
- La réversibilité thermique : $\forall t, T = T_{\text{ext}}$.

Et la réversibilité physico-chimique : le changement d'état doit avoir lieu à l'équilibre, c'est-à-dire sur la frontière du diagramme $p - T$, c'est-à-dire que $\forall T, T_{\text{ext}} = T = T_{\text{sat}}(p)$. (par ex. pour de l'eau sous 1 bar, il faut $T = 0^\circ\text{C}$)

2. Le diagramme $p - T$ (à savoir retracer !)



Cas général



Cas de l'eau

- Point triple **T** : seul couple température-pression pour lequel les trois phases peuvent coexister à l'équilibre.
 - Point critique **C** : 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 : état supercritique ou fluide.
- ↪ EC1

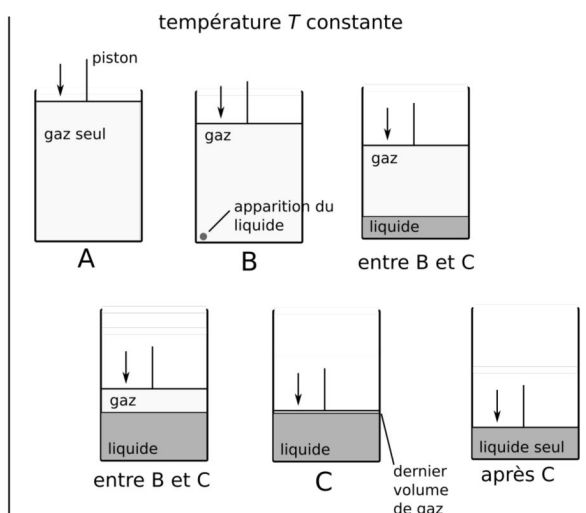
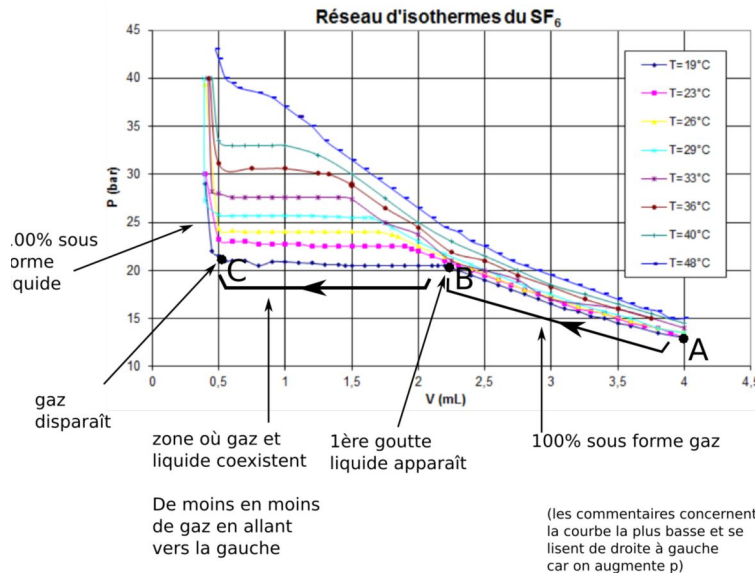
III. Zoom sur l'équilibre liquide-vapeur

1. Diagramme de Clapeyron ($p - v$)

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

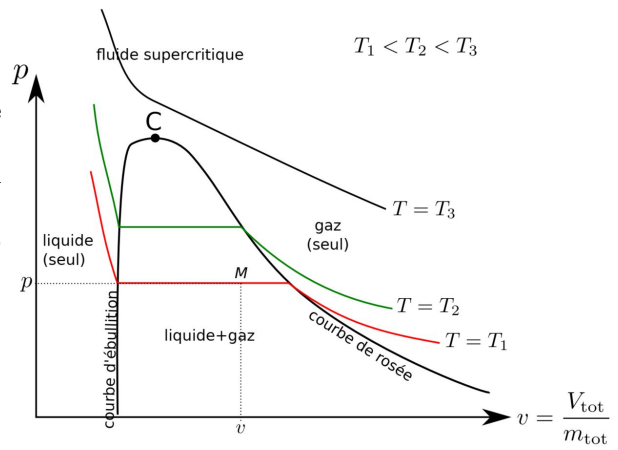
C'est pourquoi on introduit le diagramme $p - v$, dit diagramme de Clapeyron : il permet de connaître l'état du système pendant le changement de phase.

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



(les commentaires concernent la courbe la plus basse et se lisent de droite à gauche car on augmente p)

- Les courbes $T = T_1, T_2$ ou T_3 sont des évolutions isothermes.
- La **courbe de rosée** est le lieu où, si on part côté gaz et qu'on comprime ($p \nearrow$), la 1^{re} goutte de liquide apparaît (d'où son nom).
- La **courbe d'ébullition** est le lieu où, si on part du côté liquide et qu'on détend ($p \searrow$), la 1^{re} bulle de vapeur apparaît (d'où son nom).
- La courbe en cloche, constituée de la courbe d'ébullition et de rosée, est appelée **courbe de saturation**.
- **Vapeur sèche** : phase gazeuse seule présente, en l'absence de liquide.
- **Vapeur saturée/saturante** : phase gazeuse en équilibre avec son liquide.
- **Liquide saturé/saturant** : phase liquide en équilibre avec son gaz.



On note

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

titres massiques

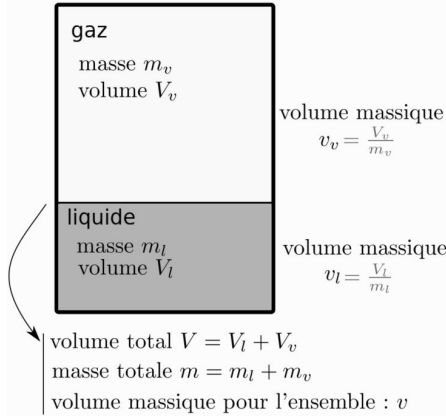
On définit :

- le titre massique liquide $x_l = \frac{m_l}{m}$
- le titre massique vapeur $x_v = \frac{m_v}{m}$. On a $x_l + x_v = 1$.

volumes massiques

On définit :

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



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

On a la relation importante :

$$v = x_l v_l + x_v v_v$$

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

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

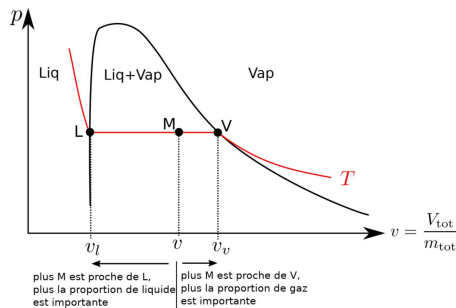
$$v = \frac{m_l}{m} v_l + \frac{m_v}{m} v_v$$

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

a. Exemple de lecture d'un diagramme p - v

↪ EC2 (sauf la dernière question).

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



En M, le système est constitué en partie de liquide saturée de volume massique v_l (point L) et en partie de vapeur saturée de volume massique v_v (point V). L'objectif est de savoir en quelle proportion.

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

Interprétation graphique :

- si $M = V$, on a $v = v_v$ et donc $x_v = 1$: tout est vapeur.
- si $M = L$, on a $v = v_l$ et donc $x_l = 1$: tout est liquide.

On peut écrire, en terme de longueurs :

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

Remarque : On a toujours (voir les ordres de grandeur du début) $v_l \ll v_v$, cela peut simplifier les choses...

Le théorème des moments peut être utilisé $\left\{ \begin{array}{l} \text{si on dispose d'un point dans le digramme } \rightsquigarrow \text{ faire l'EC2 dernière question} \\ \text{en l'absence de diagramme } \rightsquigarrow \text{ faire l'EC3.} \end{array} \right.$

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

IV. Enthalpie et entropie de changement d'état, bilans énergétiques

1. Définitions

Enthalpie massique de changement d'état

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

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

où h_2 et h_1 sont les enthalpies massiques dans chacune des phases.
Elle ne dépend donc que de T .

Entropie massique de changement d'état

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

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

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

Leurs valeurs seront données dans l'énoncé.

2. Signes

- Pour passer du solide au liquide puis au gaz, on doit apporter de l'énergie pour briser les liaisons intermoléculaires :

$$\Delta h_{\text{fus}} > 0; \Delta h_{\text{eb}} > 0; \Delta h_{\text{sub}} > 0$$

- Quand on passe du solide au liquide puis gaz, le désordre moléculaire augmente :

$$\Delta s_{\text{fus}} > 0; \Delta s_{\text{eb}} > 0; \Delta s_{\text{sub}} > 0$$

- Évidemment, $\Delta h_{1 \rightarrow 2} = -\Delta h_{2 \rightarrow 1}$: $\Delta h_{\text{solidification}} = -\Delta h_{\text{fus}}$, et $\Delta h_{\text{liquéfaction}} = -\Delta h_{\text{vap}}$.

- Ordre de grandeur : Pour l'eau à 100°C : $\Delta h_{\text{vap}} = 2300 \text{ kJ/kg}$, pour un fluide de machine réfrigérante : $\Delta h_{\text{vap}} \simeq 200 \text{ kJ/kg}$.

3. Variation d'enthalpie et d'entropie lors d'un changement d'état

Pour un changement d'état **isotherme** (T_0) d'une masse m de corps pur,

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

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

Ces formules sont importantes et à connaître. Les démonstrations ci-dessous ne sont en revanche pas à maîtriser en priorité...

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

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

1er ppe version H : $\Delta H = Q$

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