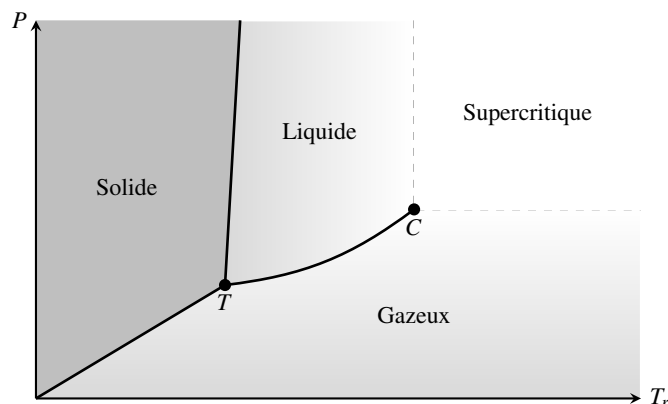


Chapitre 24 : Changements d'état d'un corps pur

1 État physique d'un corps pur à l'équilibre

1.1 Diagramme (P, T)

Pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur, on peut se référer à un diagramme d'état. On prend l'exemple du diagramme pression/température (P, T) .

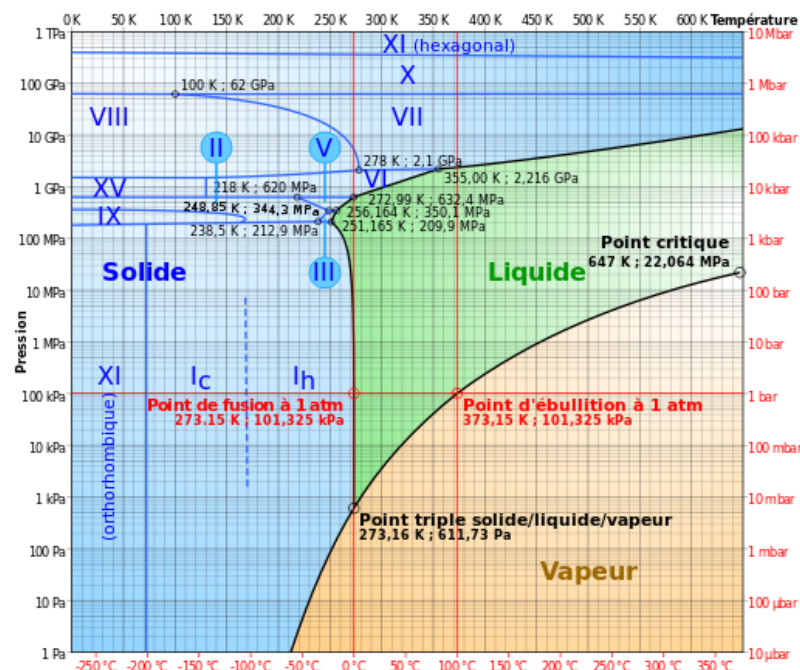


Le diagramme (P, T) représente l'état d'un système composé d'un seul corps pur, en fonction des valeurs de pression et de température imposées :

- Si le système se trouve dans l'une des zones 2D du diagramme, alors il est en équilibre *monophasé* : il ne peut exister qu'une seule phase à l'équilibre.
- Si le système se trouve sur l'une des frontières, alors il est en équilibre *diphasé* : deux phases peuvent coexister à l'équilibre.
- Si le système se trouve au niveau du point triple T_r , alors il est en équilibre *triphasé* : trois phases peuvent coexister à l'équilibre. Il existe un seul couple (P_t, T_t) pour lequel l'état solide, liquide et vapeur d'un corps pur coexistent à l'équilibre. Les coordonnées du point triple de l'eau sont $(P_t = 611 \text{ Pa}, T_t = 273,16 \text{ K})$.

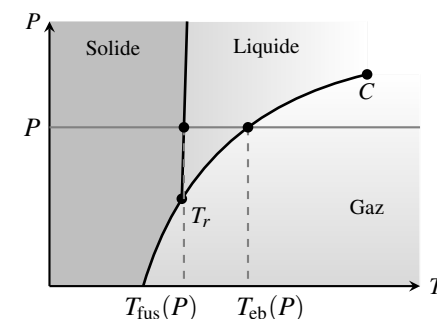
Le point C est appelé **point critique**. Au-delà du point critique, il est délicat de faire la distinction entre état liquide et état vapeur. On parle en alors d'état "supercritique". Pour l'eau $T_c = 647 \text{ K}$ et $P_c = 221 \text{ bar}$.

La frontière correspondant à l'équilibre solide/liquide a une pente très forte car les propriétés des solides et des liquides dépendent très peu de la pression. La pente de cette frontière est proportionnelle à la différence $(v_\ell - v_s)$ entre les volumes massiques de la phase liquide et de la phase solide. Pour la majorité des corps purs, cette pente est positive. Un contre-exemple notable est celui de l'eau, pour lequel la phase liquide est plus dense que la phase solide (glace) : sa pente est négative (voir son diagramme (P, T) ci-après).



1.2 État d'un corps pur à pression fixée

À pression P fixée l'état physique d'un corps pur dépend de la température. On représente ci-contre une isobare située entre le point triple et le point critique. Le point d'intersection de cette isobare avec la frontière solide-liquide s'appelle *point de fusion* et on note $T_{\text{fus}}(P)$ la température d'équilibre associée. Le point d'intersection de cette isobare avec la frontière liquide-gaz s'appelle *point d'ébullition* et on note $T_{\text{eb}}(P)$ la température associée.



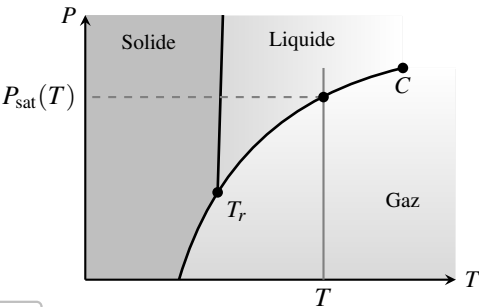
État physique d'un corps pur à pression fixée

On se place à une pression P fixée telle qu'un équilibre solide-liquide et liquide-gaz est possible ($P_r < P < P_c$).

$T < T_{\text{fus}}$	$T = T_{\text{fus}}$	$T_{\text{fus}} < T < T_{\text{eb}}$	$T = T_{\text{eb}}$	$T > T_{\text{eb}}$
Monophasé solide	Diphasé solide-liquide	Monophasé liquide	Diphasé liquide-gaz	Monophasé gaz

1.3 État d'un corps pur à température fixée

À température T fixée l'état physique d'un corps pur dépend de sa pression. On représente ci-contre une isotherme située entre le point triple et le point critique. La pression $P_{\text{sat}}(T)$ associée à l'équilibre liquide-gaz est appelée *pression de vapeur saturante*. Elle est croissante avec la température.



État physique d'un corps pur à température fixée

On se place à une température T fixée telle qu'un équilibre liquide-gaz est possible ($T_r < T < T_c$).

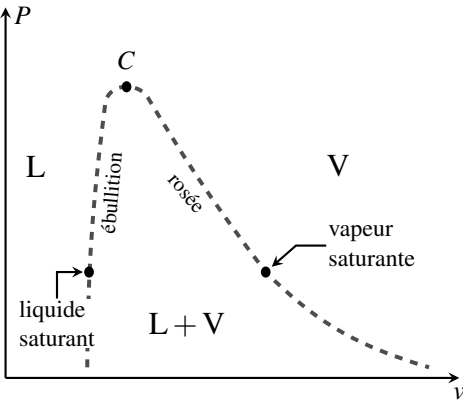
$P < P_{\text{sat}}$	$P = P_{\text{sat}}$	$P > P_{\text{sat}}$
Monophasé gaz	Diphasé liquide-gaz	Monophasé liquide

Remarque : Le même principe s'applique pour les équilibres solide-gaz et solide-liquide. On note qu'il n'est plus possible d'observer un équilibre liquide-gaz si la température dépasse celle du point critique.

1.4 Diagramme de Clapeyron (P, v) d'un corps pur

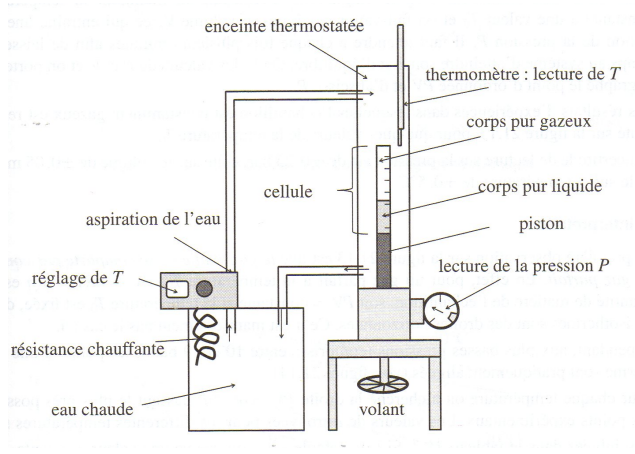
Le diagramme de Clapeyron représente l'état physique d'un corps pur en fonction de sa pression P et son volume massique v . On l'utilisera exclusivement pour étudier les états liquide, vapeur ou équilibre liquide-vapeur.

Dans le domaine L le corps pur est à l'état liquide, dans le domaine V il est à l'état vapeur et dans le domaine L + V il est en équilibre diphasé liquide-vapeur. La frontière qui délimite le domaine liquide-vapeur (tracée en ligne tiretée) s'appelle *courbe de saturation*. Le sommet de la courbe de saturation correspond au point critique C (en effet c'est l'état de pression maximale qui permet d'observer un équilibre liquide-vapeur).



À la frontière entre les domaines L et L + V on parle de *liquide saturant*, c'est-à-dire un liquide qui est à la limite de la vaporisation. Cette partie de la courbe de saturation située à gauche du point critique est appelée *courbe d'ébullition*. À la frontière entre les domaines V et L + V on parle de *vapeur saturante*, c'est-à-dire d'une vapeur qui est à la limite de la liquéfaction. Cette partie de la courbe de saturation située à droite du point critique est appelée *courbe de rosée*.

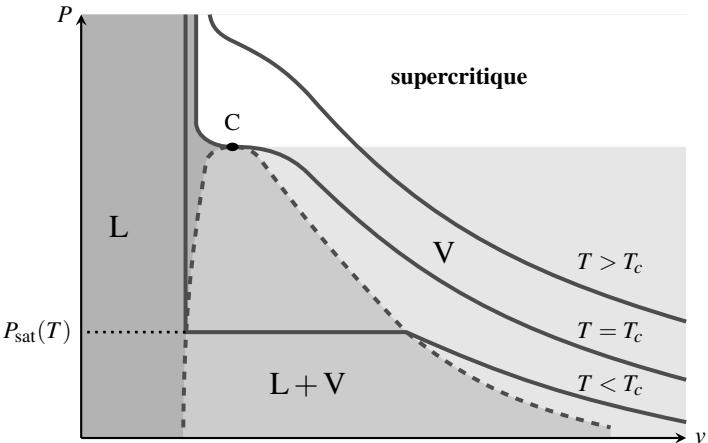
1.5 Isothermes d'Andrews



On place un corps pur en phase vapeur dans un récipient dont les parois sont diathermes et en contact thermique avec un thermostat de température T . On comprime très lentement le gaz, de manière à pouvoir considérer la transformation isotherme et on mesure pas à pas la pression et le volume du système. On constate qu'au cours de l'expérience apparaissent les phénomènes suivants :

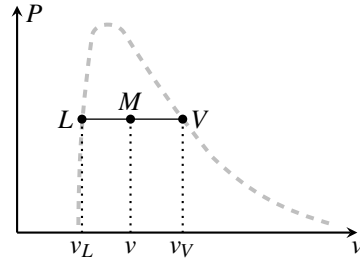
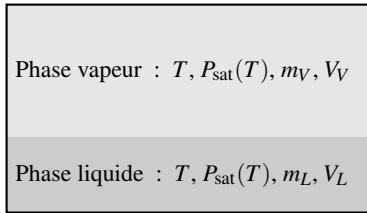
- Dans un premier temps, la phase vapeur est comprimée à température constante, ce qui s'accompagne d'une augmentation de la pression.
- Lorsque la pression est égale à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$, il apparaît une première goutte de phase liquide dans le système.
- Si l'on continue de comprimer le corps pur, la liquéfaction se poursuit, la pression restant toujours égale à $P_{\text{sat}}(T)$.
- Au bout d'un certain temps, la dernière bulle de phase vapeur disparaît et la pression se remet à augmenter lorsqu'on poursuit la compression.

On trace l'allure du chemin suivi sur un diagramme de Clapeyron, on parle d'isotherme d'Andrews.



1.6 Composition d'un mélange liquide-vapeur, théorème des moments

On considère une enceinte contenant un corps pur en équilibre diphasé liquide-vapeur à la température T et la pression $P_{\text{sat}}(T)$.



Titre massique

Pour un mélange diphasé liquide-vapeur, on appelle *titre massique en phase vapeur* x_V (resp. *titre massique en phase liquide* x_L) la fraction de la masse totale du système qui se trouve en phase vapeur (resp. en phase liquide).

$$x_V = \frac{m_V}{m_L + m_V} \quad ; \quad x_L = \frac{m_L}{m_L + m_V}$$

Ces grandeurs sont sans dimensions et, par définition, sont telles que : $x_V + x_L = 1$.

Théorème des moments

Pour toute grandeur extensive A , la grandeur massique a qui caractérise un mélange liquide-vapeur de température T et pression $P_{\text{sat}}(T)$ s'écrit :

$$a = x_L a_L + x_V a_V$$

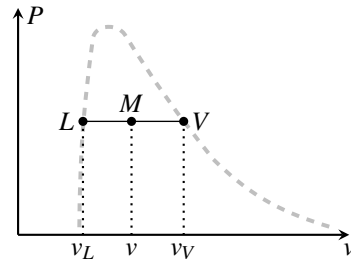
avec a_L la valeur pour le liquide saturant à la température T et a_V celle pour la vapeur saturante à la température T .

On peut ainsi écrire un théorème des moments pour l'enthalpie : $h = x_L h_L + x_V h_V$, pour l'entropie : $s = x_L s_L + x_V s_V$ ou encore pour l'énergie interne : $u = x_L u_L + x_V u_V$.

Pour déterminer la composition d'un mélange diphasé liquide-vapeur, connaissant la position M de cet état sur le diagramme de Clapeyron, on situe les états L (liquide saturant) et V (vapeur saturante) sur le même palier de changement d'état. Le titre massique en phase vapeur du mélange se calcule alors de la manière suivante :

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{ML}{LV}$$

Puisque les écarts de volume massique sont proportionnels aux distances qui séparent les états d'équilibre sur le palier de changement d'état, on peut également écrire cette fraction comme le quotient des distances ML et LV , que l'on peut mesurer sur le diagramme de Clapeyron.



1.7 Équilibre L/V de l'eau en présence d'une atmosphère inerte

Degré hygrométrique d'un air humide

Le degré hygrométrique (auss appelé *humidité relative*) d'un air chargé en vapeur d'eau, de température T , est défini par :

$$H = \frac{P_{\text{eau}}}{P_{\text{sat}}(T)}$$

Le degré hygrométrique est une grandeur sans dimension comprise entre 0 et 1. L'air est sec si $H = 0$, humide si $H > 0$ et saturé en eau si $H = 1$.

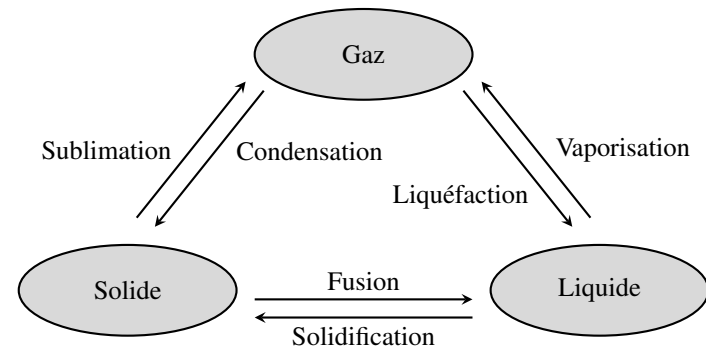
Équilibre de l'eau en présence d'une atmosphère inerte

Tant que $H < 1$ l'eau se trouve entièrement à l'état vapeur. Si l'air atteint la saturation ($H = 1$) alors l'excédent d'eau se trouve à l'état liquide.

2 Bilan thermodynamique d'un changement d'état isobare et isotherme

2.1 Notion de changement d'état

On s'intéresse à une transformation au cours de laquelle un corps pur passe d'un état à un autre. On rappelle ci-dessous le nom des six changements d'état entre solide, liquide et gaz.



Définition d'un changement d'état

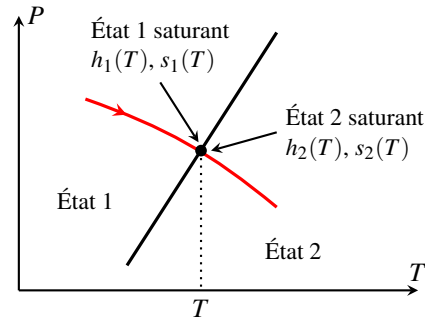
Un changement d'état est une transformation au cours de laquelle le chemin suivi traverse une frontière du diagramme de phase.

2.2 Enthalpie et entropie de changement d'état

2.2.1 Définitions

L'enthalpie massique et l'entropie massique **sont discontinues** de part et d'autre d'une frontière d'un diagramme de phase (voir figure ci-contre).

Pour deux états physiques quelconques on note respectivement $(h_1(T), s_1(T))$ et $(h_2(T), s_2(T))$ l'enthalpie massique et l'entropie massique de l'état 1 saturant puis de l'état 2 saturant, à la température T .



Enthalpie et entropie de changement d'état

Pour une température T donnée on définit l'enthalpie de changement d'état $L_{1 \rightarrow 2}(T)$ (en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$) et l'entropie de changement d'état $\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T)$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$) de la manière suivante :

$$L_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T) \quad \text{et} \quad \Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T)$$

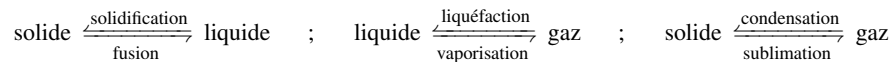
On admet qu'il existe une relation simple entre ces deux grandeurs :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{L_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

Remarque : Ces grandeurs sont appelées "enthalpie" et "entropie" de changement d'état mais elles sont homogènes respectivement à une enthalpie massique et une entropie massique.

2.2.2 Signe d'une enthalpie de changement d'état

Dans ce chapitre on se limite aux changements entre les trois états physiques :



On a vu au chapitre précédent que l'entropie augmente avec le degré de désordre du système. On en déduit qu'elle augmente au cours d'une fusion (solide $\rightarrow$ liquide), d'une vaporisation (liquide $\rightarrow$ gaz) et d'une sublimation (solide $\rightarrow$ gaz) : $\Delta s_{\text{fus}} > 0$, $\Delta s_{\text{vap}} > 0$ et $\Delta s_{\text{subl}} > 0$ donc :

$$L_{\text{fus}} > 0 \quad ; \quad L_{\text{vap}} > 0 \quad ; \quad L_{\text{subl}} > 0$$

Les trois changements d'état réciproques ont des enthalpies de signe opposé :

$$L_{\text{sol}} = -L_{\text{fus}} < 0 \quad ; \quad L_{\text{liq}} = -L_{\text{vap}} < 0 \quad ; \quad L_{\text{cond}} = -L_{\text{subl}} < 0$$

2.3 Bilan enthalpique pour un changement d'état isobare et isotherme

Au cours d'un changement d'état isobare et isotherme d'un corps pur, sans travail autre que ceux des forces de pression, le premier principe s'écrit sous la forme :

$$\Delta H = mL_{1 \rightarrow 2}(T) = Q$$

Connaissant l'enthalpie de changement d'état (donnée dans les tables), on peut calculer le transfert thermique algébriquement reçu par le système.

Remarque : Vu les signes établis au 2.2, on conclut qu'au cours d'une fusion, d'une vaporisation ou d'une sublimation le corps pur **absorbe** un transfert thermique venant du milieu extérieur ($Q > 0$) ; on dit que ces trois changements d'état sont *endothermiques*. À l'inverse, au cours d'une solidification, d'une liquéfaction ou d'une condensation le corps pur **libère** un transfert thermique vers le milieu extérieur ($Q < 0$), on dit que ces trois changements d'état sont *exothermiques*.

2.4 Bilan entropique pour un changement d'état isobare et isotherme

En appliquant le second principe, on montre que le changement d'état isobare et isotherme d'un corps pur est réversible si et seulement si on le met en contact thermique avec un thermostat de même température :

$$T_{\text{ext}} = T$$

- Exemple 1 : au cours de la compression décrite au 1.5, la liquéfaction isobare et isotherme s'effectue à la température du thermostat : elle est **réversible**. On peut réaliser la transformation inverse en augmentant le volume, il se produit alors une vaporisation isobare et isotherme.
- Exemple 2 : Si l'on place un glaçon dans l'air à température ambiante, il fond de manière **irréversible** car un transfert thermique par diffusion se produit, de l'air plus chaud vers le glaçon plus froid.