

CHAPITRE

24

Changements d'états
d'un corps pur

Les changements d'état font partie intégrante de notre vie quotidienne, de la soupe sur laquelle on souffle pour qu'elle refroidisse plus vite à l'autocuiseur, en passant par le réfrigérateur ou la pompe à chaleur. Ils sont à l'œuvre dans le raffinage du pétrole (distillation), le transport de certains composés (oxygène liquide, gaz naturel liquéfié), la production d'électricité dans les centrales thermiques et nucléaires (les turbines sont entraînées par de la vapeur d'eau à haute pression), la fabrication du verre ou de pièces en métal par fonderie, ou encore dans les chambres à brouillard qui permettent de détecter le passage de particules élémentaires.

Ce chapitre, qui fait office d'introduction à la physique des changements d'état, se limite au cas le plus simple possible, à savoir l'étude d'un corps pur (les mélanges sont donc exclus). On verra d'abord dans quelles conditions thermodynamiques un changement d'état peut se produire, avant d'expliquer comment appliquer les principes de la thermodynamique pour réaliser des bilans énergétiques et entropiques pour un changement d'état.

1 Description d'un corps pur monophasé ou diphasé

1.1 Diagramme de phase (P, T)

Selon les conditions de température et de pression un corps pur peut se trouver dans l'un des trois états de la matière (solide, liquide, gazeux), ou bien dans un mélange de ces états. Par exemple, à pression atmosphérique, l'eau est à l'état solide à $T = -15^\circ\text{C}$, à l'état liquide à $T = 15^\circ\text{C}$ et peut être sous les deux formes à la fois à $T = 0^\circ\text{C}$.

Un *diagramme de phase* (ou diagramme pression-température (P, T)) représente, en fonction des conditions de température et de pression, le ou les états physiques dans lesquels peut se trouver un corps pur (voir exemple ci-contre). À l'intérieur d'un domaine le corps pur ne peut se trouver que dans un seul état (dans l'état A le corps est à l'état solide). Sur une frontière le corps pur peut se trouver en *équilibre diphasé*, c'est-à-dire dans un mélange de deux états (dans l'état B le corps peut être en équilibre liquide-vapeur).

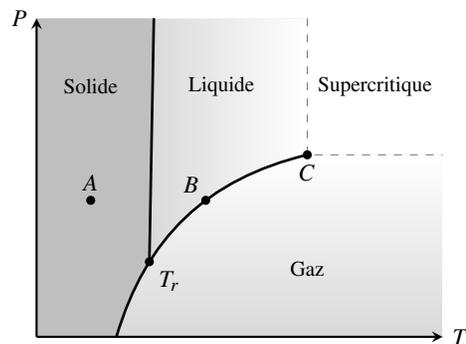


Diagramme de phase simplifié d'un corps pur

Il existe deux points très particuliers que l'on rencontre pour tous les corps purs. Le **point triple** T_r est à l'intersection des trois frontières, c'est le seul état dans lequel on peut avoir un *équilibre triphasé* solide-liquide-gazeux. Le **point critique** C se trouve à l'extrémité de la frontière liquide-gaz. Au-delà de ce point le corps possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un liquide et d'un gaz, on parle de *d'état supercritique*. Il ne s'agit pas d'un état de la matière à proprement parler car il n'y a pas de frontière qui le sépare du liquide ou du gaz.

On présente ci-dessous le diagramme de phase simplifié de l'eau car c'est l'un des corps les plus communs, mais aussi parce qu'il possède une particularité singulière. L'eau est l'un des rares corps purs à être plus dense à l'état liquide qu'à l'état solide. Cette propriété se manifeste sur le diagramme de phase par le fait que la frontière liquide-solide a une pente négative.

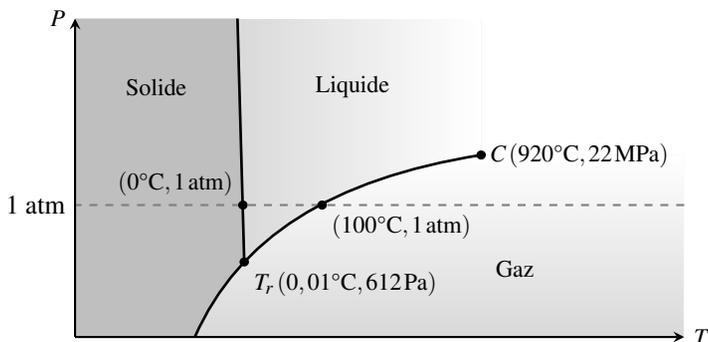


Diagramme de phase simplifié de l'eau

Remarque : En réalité l'étude des trois états de la matière est trop réducteur car certains corps purs peuvent exister à l'état solide sous des formes cristallines différentes (on parle d'*allotropie*). C'est par exemple le cas du carbone (graphite, diamant) ou encore du fer. Si l'on chauffe du fer à pression atmosphérique jusqu'à la température de 912°C, il passe de la forme α (structure cubique centrée) à la forme γ (structure cubique à faces centrées). Le diagramme de phase ci-contre montre les domaines d'existence de certaines variétés allotropiques du fer. En toute rigueur il faudrait donc substituer la notion d'état de la matière par celle de *phase*, et celle de changement d'état par celle de *transition de phase*, qui sont plus générales. Toutefois on se limitera dans ce chapitre aux changements d'états physique et on parlera uniquement de solide, liquide et gaz (ou *vapeur*, qui est utilisé fréquemment comme synonyme de gaz).

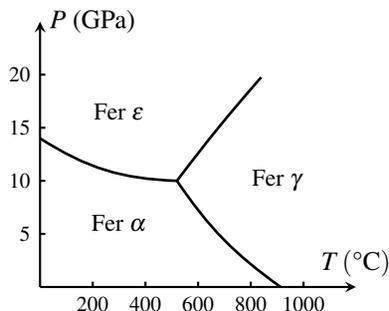
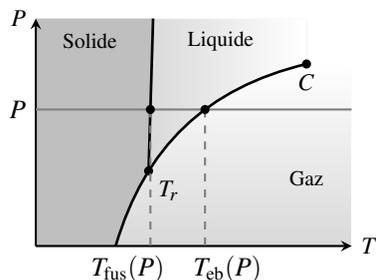


Diagramme de phase du fer montrant différentes formes allotropiques

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 ($P_{Tr} < P < P_C$).

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

Remarque : Le même principe s'applique en-dessous du point triple pour l'équilibre solide-gaz. On note qu'il n'est plus possible d'observer un équilibre liquide-gaz si la pression dépasse celle du point critique.

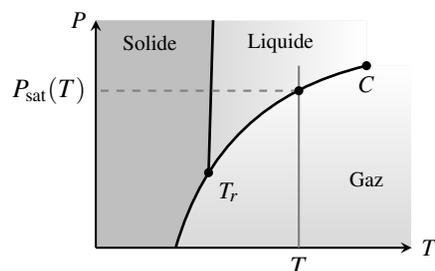
Remarque : La température de fusion est quasiment indépendante de la pression (frontière solide-liquide quasi-verticale) car les états solide et liquide sont très peu compressibles. En revanche la température d'ébullition augmente sensiblement avec la pression. Cela est notamment mis à profit dans les autocuiseurs, qui fonctionnent sous pression afin que la température de cuisson soit supérieure à 100°C . À l'inverse vous aurez du mal à faire cuire des aliments à La Paz, en Bolivie, située à environ 3500 m d'altitude, où la pression atmosphérique moyenne est 35% plus faible qu'au niveau de la mer.

Données pour l'eau	La Paz	Niveau de la mer	Autocuiseur
Pression (bar)	0,65	1,0	1,7
T_{eb} ($^\circ\text{C}$)	88	100	115

Remarque : Il peut arriver qu'un corps pur se trouve à l'état liquide bien que $T < T_{fus}$, c'est la *surfusion*. Elle se produit parfois en hiver lorsque l'eau d'un étang ne gèle pas même si sa température passe en dessous de 0°C . La surfusion peut se maintenir plusieurs degrés en-dessous de T_{fus} . On dit d'un liquide surfondu qu'il est dans un état *métastable* (il est stable en apparence mais une petite perturbation peut provoquer le changement d'état). On observe en effet que l'agitation ou bien l'ajout d'impuretés permet d'amorcer la solidification.

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 $P_{sat}(T)$ 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 ($T_r < T < T_C$).

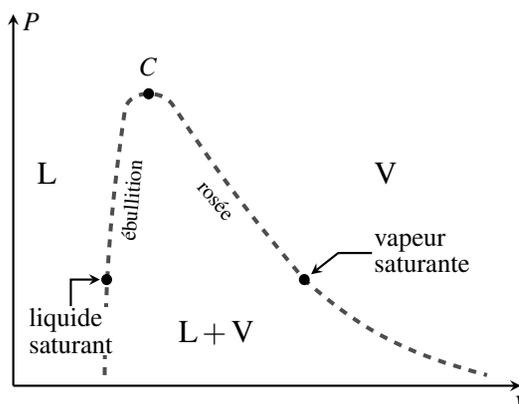
$P < P_{\text{sat}}$	$P = P_{\text{sat}}$	$P > P_{\text{sat}}$
Monophasé gaz	Diphasé liquide-gaz	Monophasé liquide

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)

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*.

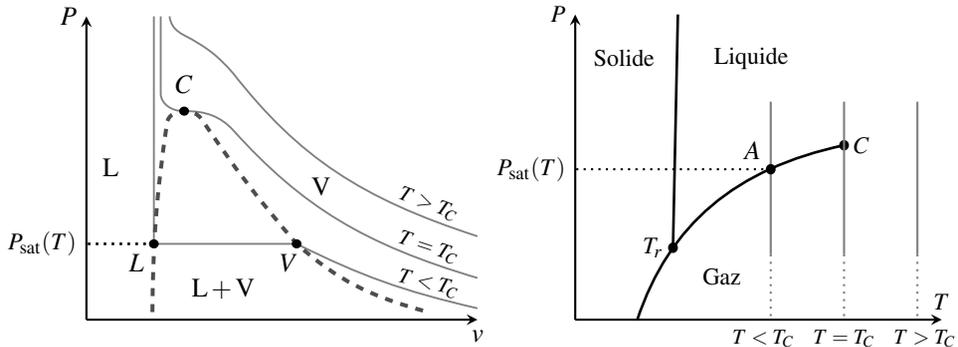


Le sommet de la courbe de saturation correspond au point critique C (en effet c'est l'état de pression maximale qui permet d'observer un équilibre liquide-vapeur).

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*.

Le diagramme de Clapeyron est complémentaire du diagramme de phase. Par l'existence d'un domaine entier réservé à l'équilibre liquide-vapeur, il est particulièrement utile pour décrire la composition d'un mélange liquide-vapeur (voir le *théorème des moments* au paragraphe 1.6). Avant cela on va s'intéresser à l'allure des courbes isothermes sur ce diagramme, appelées *isothermes d'Andrews*.

1.5 Isothermes d'Andrews



On représente ci-dessus l'allure d'une isotherme sous-critique ($T < T_C$), de l'isotherme critique ($T = T_C$) et d'une isotherme supercritique ($T > T_C$) sur le diagramme de Clapeyron (à gauche) et sur le diagramme de phase (à droite). Sur un diagramme de Clapeyron :

- les isothermes ont une allure hyperbolique dans le domaine vapeur (comportement semblable à celui d'un gaz parfait) ;
- elles sont quasi-verticales dans le domaine liquide car ces derniers sont peu compressibles (à température fixée le volume massique est quasi-indépendant de la pression) ;
- elles sont horizontales dans le domaine diphasé liquide-vapeur, on parle de *palier de changement d'état*. En effet si l'on fixe la température T alors un équilibre liquide-vapeur **ne peut exister qu'à la pression** $P_{\text{sat}}(T)$ (état A sur le diagramme de phase). Ainsi tous les états d'équilibre liquide-vapeur de même température T ont également la même pression $P_{\text{sat}}(T)$ (états situés entre L et V sur le diagramme de Clapeyron).

Changement d'état isobare et isotherme d'un corps pur

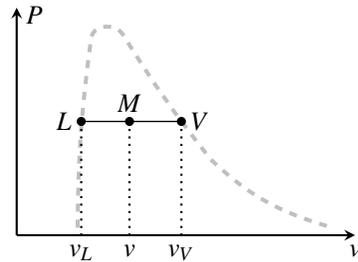
Au cours du changement d'état d'un corps pur, si la température T est fixée alors la pression l'est aussi ($P_{\text{sat}}(T)$), et vice-versa. Un tel changement d'état est appelé isobare et isotherme.

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 $P_{\text{sat}}(T)$ (voir figures en page suivante). On note respectivement (m_L, V_L) et (m_V, V_V) la masse et le volume de la phase liquide et de la phase vapeur. Par extensivité la masse totale est $m = m_L + m_V$ et le volume total $V = V_L + V_V$.

Cet état d'équilibre est représenté par le point M sur le diagramme de Clapeyron, de volume massique $v = \frac{V}{m}$. La phase liquide **seule** a les propriétés du liquide saturant à la température T (état L), son volume massique est $v_L = \frac{V_L}{m_L}$. De même la phase vapeur **seule** a les propriétés de la vapeur saturante à la température T (état V), son volume massique est $v_V = \frac{V_V}{m_V}$.

Phase vapeur : $T, P_{\text{sat}}(T), m_V, V_V$
Phase liquide : $T, P_{\text{sat}}(T), m_L, V_L$



Composition du système (à gauche) et allure du diagramme de Clapeyron (à droite). Le système global ($m = m_L + m_V, V = V_L + V_V, v = \frac{V}{m}$) est décrit par l'état M . La phase liquide seule ($m_L, V_L, v_L = \frac{V_L}{m_L}$) est décrite par l'état L et la phase vapeur seule ($m_V, V_V, v_V = \frac{V_V}{m_V}$) est décrite par l'état V .

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 : $x_V + x_L = 1$.

On va démontrer que, connaissant le volume massique v_L du liquide saturant et v_V de la vapeur saturante, il existe une relation simple qui permet de déterminer le volume massique d'un **mélange** de ces deux phases. Cette relation porte le nom de théorème des moments. On commence par exploiter l'extensivité du volume : $V = V_L + V_V$. On réécrit cette relation en utilisant les volumes massiques : $mv = m_L v_L + m_V v_V$. On termine en divisant par la masse totale : $v = x_L v_L + x_V v_V$. Le volume massique du mélange est simplement égal à la somme, pondérée par les titres massiques, des volumes massiques de chaque phase. Il est important de noter que cette démonstration, établie avec la grandeur extensive V , se généralise à toute autre grandeur extensive.

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 .

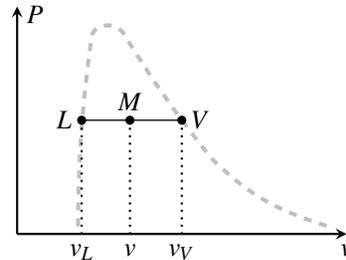
On peut ainsi écrire un théorème des moments pour l'enthalpie : $h = x_L h_L + x_V h_V$, pour l'entropie : $s = x_L s_L + x_V s_V$ ou encore pour l'énergie interne : $u = x_L u_L + x_V u_V$.

Le théorème des moments, dans sa version écrite avec les volumes massiques, peut être exploité pour déterminer graphiquement la valeur d'un titre massique.

Théorème des moments : application au diagramme de Clapeyron

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 :

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



La première égalité s'obtient à partir du théorème des moments énoncé précédemment, en remplaçant x_L par $1 - x_V$. 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.

Exemple

On introduit une masse d'eau $m = 10\text{ g}$ à l'intérieur d'une enceinte maintenue à la température constante $T = 80^\circ\text{C}$, de volume initial $V_1 = 100\text{ L}$. La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

Données pour l'eau : Masse molaire : $M = 18\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, pression de vapeur saturante à 80°C : $P_{\text{sat}} = 47,4\text{ kPa}$, volume massique de la phase liquide : $v_L = 1,0 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, constante des gaz parfaits : $R = 8,31\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Justifier que l'eau se trouve entièrement à l'état vapeur.

On réduit lentement le volume jusqu'à $V_2 = 10\text{ L}$, à température constante.

2. Déterminer la composition du système dans l'état final.

3. Tracer le chemin suivi sur le diagramme de Clapeyron et le diagramme de phase.

► Déterminer l'état physique d'un corps pur à température fixée

1. On rappelle qu'à température T fixée un corps pur se trouve à l'état vapeur à condition que $P < P_{\text{sat}}(T)$. Faisons l'hypothèse que l'eau est entièrement à l'état vapeur. On calcule sa pression en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$P = \frac{nRT}{V_1} = \frac{mRT}{MV_1} = 16,3\text{ kPa} < P_{\text{sat}}(80^\circ\text{C})$$

La pression est inférieure à la pression de vapeur saturante donc l'hypothèse est confirmée : **l'eau est entièrement sous forme de vapeur à l'état initial.**

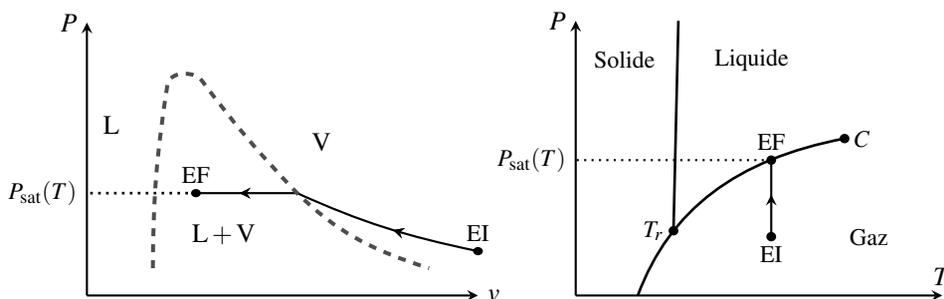
► **Mettre en œuvre le théorème des moments**

2. Calculons la pression du système si l'on suppose que l'eau est toujours entièrement à l'état vapeur dans le volume V_2 : $P = \frac{mRT}{MV_2} = 163 \text{ kPa} > P_{\text{sat}}(80^\circ\text{C})$. On aboutit à une contradiction avec l'hypothèse (l'eau est censée être à l'état liquide si $P > P_{\text{sat}}$). On conclut que **l'eau ne peut pas être entièrement à l'état vapeur dans le volume V_2** .

Supposons alors que l'eau est en équilibre diphasé liquide-vapeur. On détermine le titre massique en phase vapeur à l'aide du théorème des moments : $x_V = \frac{v-v_L}{v_V-v_L}$, avec v_L la volume massique de l'eau liquide, v_V celui de la vapeur saturante et v le volume massique du mélange. La valeur de v_L est donnée dans l'énoncé. Le volume massique du mélange vaut $v = \frac{V_2}{m} = 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. On calcule le volume massique de la vapeur saturante (température T , pression P_{sat}) à l'aide de la loi des gaz parfaits : $v_V = \frac{V_V}{m_V} = \frac{RT}{MP_{\text{sat}}} = 3,4 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. On en déduit que $x_V = 0,29$ donc $m_V = xm = 2,9 \text{ g}$ et $m_L = m - m_V = 7,1 \text{ g}$.

► **Tracer l'allure d'un chemin suivi**

3. Le chemin suivi est une isotherme, dont l'état initial est dans le domaine vapeur et l'état final sur le palier de changement d'état de pression $P_{\text{sat}}(T)$. On note que $x_V = 0,29$ dans l'état final donc on a parcouru 71% du palier de changement d'état pendant la phase de liquéfaction (voir diagramme de Clapeyron ci-dessous).



Application 1

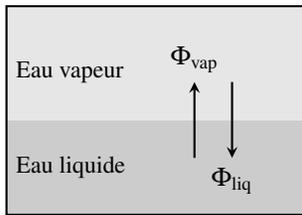
1. On considère 25 g de méthane gazeux stocké à 300 K et 1,00 bar. On le refroidit lentement à pression constante jusqu'à ce que son volume soit égal à 5,00 L. Déterminer la composition du système et la température dans l'état final. Représenter le chemin suivi sur le diagramme de Clapeyron et le diagramme de phase.

2. On considère maintenant le mélange de 12,0 g de méthane liquide et 28,0 g de méthane gazeux, à 114 K. On l'échauffe lentement à volume constant jusqu'à 300 K. Calculer le volume massique du système. À partir des données pour le point critique justifier que l'état final est soit gazeux soit supercritique. Déterminer la pression finale si l'on suppose que le méthane est gazeux et se comporte comme un gaz parfait. L'hypothèse est-elle correcte ? Représenter le chemin suivi sur le diagramme de Clapeyron et le diagramme de phase.

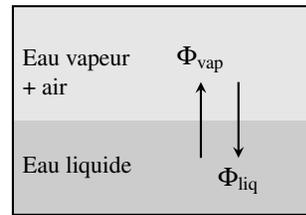
Données pour le méthane : masse molaire : $M = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, température d'ébullition à 1 bar : $T_{\text{eb}} = 114 \text{ K}$, volume massique du liquide saturant à 1 bar et 114 K : $v_L = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, volume massique de la vapeur saturante à 1 bar et 114 K : $v_V = 0,558 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Valeurs au point critique : $P_c = 46,4 \text{ bar}$, $T_c = 191 \text{ K}$, $v_c = 6,19 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

Quand on fait sécher du linge à l'air libre, l'eau absorbée par les fibres se vaporise à pression atmosphérique même si la température est inférieure à 100°C. Cela peut sembler en contradiction avec le diagramme de phase de l'eau, mais il n'en est rien car le diagramme de phase décrit un système qui est constitué **uniquement d'eau** tandis que pour du linge qui sèche la phase vapeur est un **mélange** de vapeur d'eau et d'air (lui-même étant un mélange, essentiellement de diazote et de dioxygène). On dit que l'air est une atmosphère inerte car, dans le modèle des gaz parfaits, il n'a aucune interaction avec la vapeur d'eau. On va voir dans ce paragraphe comment décrire l'état d'équilibre de l'eau en présence d'une atmosphère inerte.



Équilibre liquide-vapeur si
 $P = P_{\text{sat}}(T) \iff \Phi_{\text{vap}} = \Phi_{\text{liq}}$



Équilibre liquide-vapeur si
 $P_{\text{eau}} = P_{\text{sat}}(T) \iff \Phi_{\text{vap}} = \Phi_{\text{liq}}$

Pour comprendre le raisonnement, imaginons d'abord une enceinte de température T fixée, remplie uniquement d'eau. À l'interface entre les deux phases, il y a en permanence un flux de molécules d'eau qui quittent la phase liquide pour aller dans la phase vapeur (flux Φ_{vap}) et réciproquement un flux de molécules d'eau qui quittent la phase vapeur pour rejoindre la phase liquide (flux Φ_{liq}). Ces deux flux s'égalisent lorsque la pression de la vapeur d'eau est égale à la pression de vapeur saturante, les deux phases peuvent alors coexister à l'équilibre.

Considérons maintenant que la phase gazeuse est constituée d'un mélange de vapeur d'eau et d'air. Puisque l'air est inerte les flux Φ_{liq} et Φ_{vap} dépendent uniquement de la quantité de vapeur d'eau, c'est-à-dire de la **pression partielle en vapeur d'eau** P_{eau} dans le mélange. Ainsi l'eau peut se trouver en équilibre diphasé liquide-vapeur à condition que $P_{\text{eau}} = P_{\text{sat}}$.

Revenons enfin au cas du linge qui sèche. On dit que l'atmosphère est humide si elle contient de la vapeur d'eau ($P_{\text{eau}} \neq 0$) et qu'elle est *saturée en eau* si $P_{\text{eau}} = P_{\text{sat}}$. Si on met du linge à sécher à l'extérieur en été, l'air est généralement peu humide ($P_{\text{eau}} < P_{\text{sat}}$) donc l'eau se vaporise spontanément jusqu'à ce que le linge soit entièrement sec. En conclusion, l'équilibre de l'eau en présence d'une atmosphère inerte dépend de la pression partielle en vapeur d'eau. Toutefois, en pratique, on préfère utiliser le *degré hygrométrique* (voir page suivante).

Degré hygrométrique d'un air humide

Le degré hygrométrique (aussi 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.

Remarque : La pression de vapeur saturante de l'eau diminue rapidement avec la température (par exemple $P_{\text{sat}}(30^\circ\text{C}) = 4,2\text{kPa}$ et $P_{\text{sat}}(10^\circ\text{C}) = 1,2\text{kPa}$). Cela signifie qu'à quantité de vapeur d'eau constante dans l'atmosphère, le degré hygrométrique augmente significativement si la température diminue. Par exemple, l'air qui se charge en vapeur d'eau pendant la journée peut devenir saturé pendant la nuit, et l'excédent d'eau qui se liquéfie peut donner naissance à du *brouillard* ou encore de la *rosée*. De la même manière de la vapeur d'eau qui s'élève en altitude dans l'atmosphère voit sa température diminuer, ce qui peut mener à la formation de *nuages* si l'air devient saturé.

Exemple

Une salle de bain maintenue à la température constante $T = 20^\circ\text{C}$ contient un volume d'air $V = 20\text{m}^3$. L'humidité relative est initialement de 25%. Sachant qu'une douche produit typiquement 2 kg de vapeur d'eau par heure, déterminer la durée minimale d'une douche au-delà de laquelle de la buée se forme sur le miroir de la salle de bain. L'air et la vapeur d'eau sont assimilés à des gaz parfaits.

Données : Pression de vapeur saturante de l'eau à 20°C : $P_{\text{sat}} = 2,3\text{kPa}$, masse molaire de l'eau : $M = 18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, constante des gaz parfaits : $R = 8,31\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

► Réaliser un bilan de matière

On détermine la masse m_0 de vapeur d'eau dans la pièce avant le début de la douche. En notant $H_0 = 0,25$ l'humidité relative, on calcule d'abord la pression partielle en vapeur d'eau : $P_{\text{eau},0} = H_0 P_{\text{sat}} = 575\text{Pa}$. On écrit ensuite la loi des gaz parfaits : $m_0 = \frac{P_{\text{eau},0} V M}{RT} = 85\text{g}$.

On calcule par ailleurs la masse de vapeur d'eau à partir de laquelle l'air devient saturé : $m_{\text{sat}} = \frac{P_{\text{sat}} V M}{RT} = 340\text{g}$.

On en déduit que de la buée se forme sur la vitre de la salle de bain dès lors que la douche produit une masse de vapeur d'eau égale à $m_{\text{sat}} - m_0 = 255\text{g}$.

Connaissant le débit de production de vapeur d'eau (noté $\Phi = 2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$) on en déduit la durée Δt au-delà de laquelle l'air devient saturé en eau :

$$\Phi \Delta t = m_{\text{sat}} - m_0 \iff \Delta t = \frac{m_{\text{sat}} - m_0}{\Phi} = 8 \text{ min}$$

Application 2

On place du linge humide dans une pièce de 60 m^3 parfaitement close, maintenue à 19°C . La masse d'eau liquide contenue dans le linge est égale à 750 g . Initialement l'air de la pièce est parfaitement sec. La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

Données pour l'eau : Masse molaire : $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, pressions de vapeur saturante à 19°C : $p_{\text{sat}}(19^\circ\text{C}) = 2,2 \text{ kPa}$ et à 5°C : $p_{\text{sat}}(5^\circ\text{C}) = 0,87 \text{ kPa}$, constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Le linge peut-il entièrement sécher en l'absence d'aération ? Si oui calculer l'humidité relative une fois que le linge a entièrement séché ; sinon calculer la masse d'eau liquide restante.

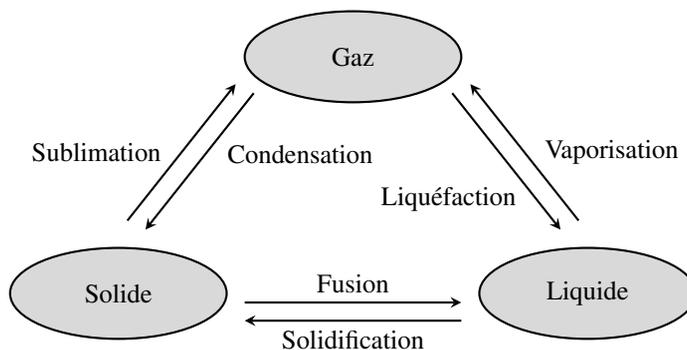
2. On retire le linge de la pièce et on ouvre une fenêtre pour aérer. On ferme la fenêtre une fois que tout l'air est renouvelé avec de l'air extérieur saturé en humidité à 5°C . L'air entrant se réchauffe progressivement au contact des murs et des meubles jusqu'à atteindre 19°C .

Calculer l'humidité relative et expliquer pourquoi il est utile d'aérer régulièrement son logement même en hiver lorsque l'air extérieur est froid et humide.

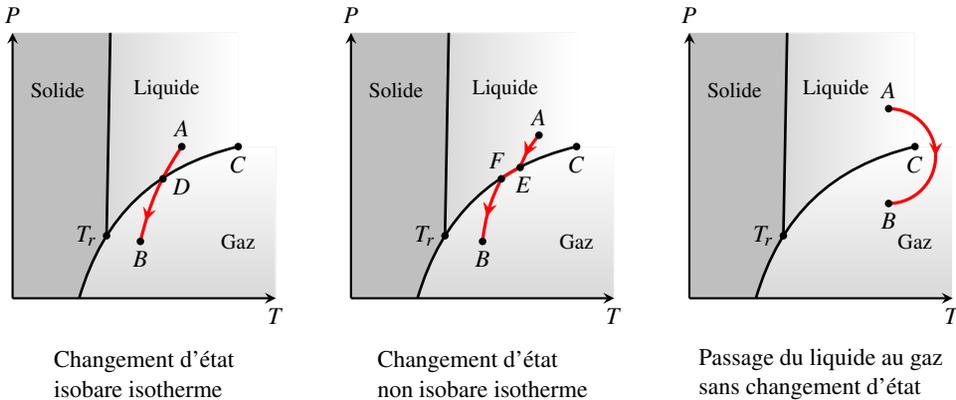
2 Bilan énergétique et entropique d'un changement d'état

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.



Le diagramme de phase ci-dessous, à droite, montre qu'il est théoriquement possible de passer de l'état liquide à l'état gazeux sans vaporisation (et inversement sans liquéfaction), en contournant le point critique. Il est donc important de donner une définition claire de ce qu'est un changement d'état.



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.

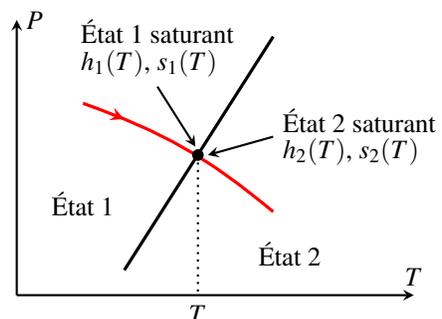
Un changement d'état peut être isobare isotherme (voir ci-dessus, à gauche ; au cours de la vaporisation le système demeure au point D , la température et la pression sont constantes), mais ce n'est pas obligatoire. Il est tout à fait possible de réaliser un changement d'état au cours duquel la température et la pression varient (voir ci-dessus, au centre ; au cours de la vaporisation on se déplace sur la frontière de E à F , la pression et la température changent). Dans cette partie on étudiera d'abord les changements d'états isobares et isothermes, d'un point de vue énergétique et entropique. On verra ensuite comment traiter d'autres types de changements d'état.

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.

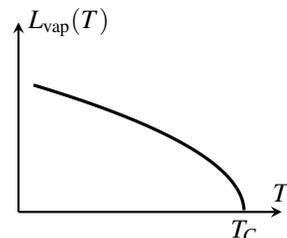
Remarque : L'enthalpie et l'entropie de changement d'état sont des données numériques qui dépendent du corps pur, du type de changement d'état et de la température. On peut les trouver dans des *tables thermodynamiques* qui rassemblent les valeurs de certains paramètres thermodynamiques d'un corps pur, dans ses différents états et à différentes températures. Ces tables sont obtenues à partir de mesures expérimentales et de modèles mathématiques, on en donne un extrait ci-dessous pour l'eau (Source : Van Wylen, Sonntag et Desrochers). L'enthalpie de vaporisation L_{vap} est ici notée $h_{fg} = h_g - h_f$. De même pour l'entropie de vaporisation Δs_{vap} , notée $s_{fg} = s_g - s_f$.

Temp. °C T	Pres. kPa P	Volume massique m^3/kg		Énergie interne kJ/kg			Enthalpie kJ/kg			Entropie kJ/kg·K		
		Liquide sat. v_f	Vapeur sat. v_g	Liquide sat. u_f	Évap. u_{fg}	Vapeur sat. u_g	Liquide sat. h_f	Évap. h_{fg}	Vapeur sat. h_g	Liquide sat. s_f	Évap. s_{fg}	Vapeur sat. s_g
		0.01	0.6113	0.001 000	206.14	.00	2375.3	2375.3	.01	2501.3	2501.4	.0000
5	0.8721	0.001 000	147.12	20.97	2361.3	2382.3	20.98	2489.6	2510.6	.0761	8.9496	9.0257
10	1.2276	0.001 000	106.38	42.00	2347.2	2389.2	42.01	2477.7	2519.8	.1510	8.7498	8.9008
15	1.7051	0.001 001	77.93	62.99	2333.1	2396.1	62.99	2465.9	2528.9	.2245	8.5569	8.7814
20	2.339	0.001 002	57.79	83.95	2319.0	2402.9	83.96	2454.1	2538.1	.2966	8.3706	8.6672
25	3.169	0.001 003	43.36	104.88	2304.9	2409.8	104.89	2442.3	2547.2	.3674	8.1905	8.5580
30	4.246	0.001 004	32.89	125.78	2290.8	2416.6	125.79	2430.5	2556.3	.4369	8.0164	8.4533
35	5.628	0.001 006	25.22	146.67	2276.7	2423.4	146.68	2418.6	2565.3	.5053	7.8478	8.3531
40	7.384	0.001 008	19.52	167.56	2262.6	2430.1	167.57	2406.7	2574.3	.5725	7.6845	8.2570
45	9.593	0.001 010	15.26	188.44	2248.4	2436.8	188.45	2394.8	2583.2	.6387	7.5261	8.1648
50	12.349	0.001 012	12.03	209.32	2234.2	2443.5	209.33	2382.7	2592.1	.7038	7.3725	8.0763
55	15.758	0.001 015	9.568	230.21	2219.9	2450.1	230.23	2370.7	2600.9	.7679	7.2234	7.9913
60	19.940	0.001 017	7.671	251.11	2205.5	2456.6	251.13	2358.5	2609.6	.8312	7.0784	7.9096
65	25.03	0.001 020	6.197	272.02	2191.1	2463.1	272.06	2346.2	2618.3	.8935	6.9375	7.8310
70	31.19	0.001 023	5.042	292.95	2176.6	2469.6	292.98	2333.8	2626.8	.9549	6.8004	7.7553

Extrait d'une table de l'eau

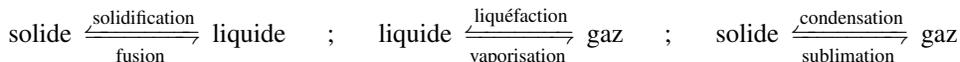
Remarque : L'enthalpie de vaporisation a la particularité de décroître avec la température jusqu'à s'annuler au point critique (voir figure ci-contre).

Remarque : Deux changements d'état réciproques (par exemple vaporisation et liquéfaction) ont des enthalpies et entropies opposées : $L_{2\rightarrow 1}(T) = -L_{1\rightarrow 2}(T)$ et $\Delta s_{2\rightarrow 1}(T) = -\Delta s_{1\rightarrow 2}(T)$.



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

On considère une masse m d'un corps pur qui subit un changement d'état $1 \rightarrow 2$ isobare et isotherme (température T). Par définition de l'enthalpie de changement d'état :

$$\Delta H = m(h_2(T) - h_1(T)) = mL_{1 \rightarrow 2}(T)$$

Comme le changement d'état est isobare on peut appliquer le premier principe sous la forme :

$$\Delta H = mL_{1 \rightarrow 2}(T) = Q + W'$$

S'il n'y a pas d'autres travaux que ceux des forces de pression cela revient à écrire :

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

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 **2.2.2**, 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

On considère une masse m d'un corps pur qui subit un changement d'état isobare et isotherme à la température T , en étant mis au contact d'un thermostat de température T_{ext} . On suppose qu'il n'y a pas de travaux autres que ceux des forces de pression ($W' = 0$). Par définition de l'entropie de changement d'état :

$$\Delta S = m(s_2(T) - s_1(T)) = \frac{mL_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

On applique le second principe : $\Delta S = S_e + S_c$. L'entropie échangée vaut $S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$ avec un transfert thermique que l'on exprime à l'aide du premier principe : $Q = mL_{1 \rightarrow 2}(T)$ (voir 2.2.3). On obtient finalement :

$$\frac{mL_{1 \rightarrow 2}(T)}{T} = \frac{mL_{1 \rightarrow 2}(T)}{T_{\text{ext}}} + S_c \iff S_c = mL_{1 \rightarrow 2}(T) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ext}}} \right)$$

On conclut que le changement d'état isobare et isotherme est réversible si et seulement si $T_{\text{ext}} = T$. Un tel changement d'état est possible et s'opère en effectuant une compression (pour liquéfier) ou une détente (pour vaporiser) très lente du corps pur, tout en maintenant le contact thermique avec un thermostat.

Exemple

On sort un glaçon de masse $m = 15 \text{ g}$ du congélateur, à la température $T_1 = -18^\circ\text{C}$, et on le laisse à l'air libre dans une pièce de température $T_0 = 20^\circ\text{C}$. On attend jusqu'à ce que le glaçon soit **juste** entièrement fondu. Calculer le transfert thermique reçu par le glaçon puis l'entropie créée au cours de cette transformation.

Données : Enthalpie de fusion de la glace à 0°C : $L_{\text{fus}} = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, capacité thermique massique de la glace : $c_g = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, fonction d'état entropie massique de la glace : $s_g(T) = c_g \ln T + \text{Cste}$.

► Réaliser le bilan enthalpique d'une transformation avec changement d'état isobare et isotherme

On étudie un glaçon dont l'état initial est sous forme de glace à $T_1 = -18^\circ\text{C}$ et l'état final sous forme de liquide saturant à la température de fusion : $T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$. La transformation est isobare car elle s'opère à la pression atmosphérique, constante. On note que cette transformation peut être décomposée en deux étapes :

- étape 1 : le glaçon se réchauffe de T_1 à T_{fus} en restant à l'état solide ;
- étape 2 : le glaçon fond à température T_{fus} et pression atmosphérique constantes.

On applique le premier principe au glaçon pour cette transformation isobare : $\Delta H = Q$ (pas de travail autre que les forces de pression). On réalise le bilan enthalpique de la transformation en séparant les deux étapes énoncées ci-dessus :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{étape 1 : } \Delta H_1 = mc_g(T_{\text{fus}} - T_1) \\ \text{étape 2 : } \Delta H_2 = mL_{\text{fus}} \end{array} \right. \implies \boxed{Q = \Delta H = m(c_g(T_{\text{fus}} - T_1) + L_{\text{fus}}) = 5,6 \text{ kJ}}$$

► Réaliser le bilan entropique d'une transformation avec changement d'état isobare et isotherme

On applique le second principe au glaçon : $\Delta S = S_e + S_c$. Le glaçon est en contact thermique avec l'atmosphère de température T_0 constante donc $S_e = \frac{Q}{T_0}$.

On réalise le bilan entropique, toujours en distinguant les deux étapes :

$$\begin{cases} \text{étape 1 : } \Delta S_1 = mc_g \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T_1} \\ \text{étape 2 : } \Delta S_2 = m\Delta s_{\text{fus}} = \frac{mL_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} \end{cases}$$

L'entropie créée vaut :
$$S_c = \Delta S - S_e = m \left(c_g \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T_1} + \frac{L_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} \right) - \frac{Q}{T_0} = 20,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Application 3

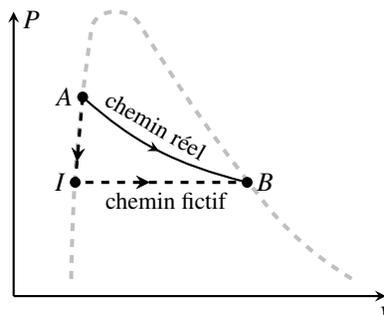
On place dans un calorimètre (enceinte isobare et calorifugée de valeur en eau négligeable) une masse m_1 d'eau liquide à la température $T_1 = 40^\circ\text{C}$ et une masse $m_2 = 100 \text{ g}$ de vapeur d'eau à la température $T_2 = 100^\circ\text{C}$. Dans l'état d'équilibre final toute l'eau est à l'état liquide à la température T_2 .

Données : Enthalpie de vaporisation de l'eau à 100°C : $L_{\text{vap}} = 2257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_\ell = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, fonction d'état entropie massique de l'eau liquide : $s_\ell(T) = c_\ell \ln T + \text{Cste}$.

1. Exprimer littéralement la variation d'enthalpie ΔH_1 et la variation d'entropie ΔS_1 de la masse m_1 au cours de cette transformation.
2. De même exprimer littéralement la variation d'enthalpie ΔH_2 et la variation d'entropie ΔS_2 de la masse m_2 .
3. En appliquant le premier principe à toute l'eau dans le calorimètre, calculer m_1 .
4. Calculer l'entropie créée au cours de cette transformation.

2.5 Bilan enthalpique et entropique pour un changement d'état non isobare et isotherme

On prend comme exemple la vaporisation d'un corps pur, de l'état liquide saturant A (température T_1 , pression $P_{\text{sat}}(T_1)$) à l'état vapeur saturante B (température T_2 , pression $P_{\text{sat}}(T_2)$). On cherche à exprimer ΔH et ΔS pour cette transformation. Le principe du calcul repose sur le fait que l'enthalpie et l'entropie sont des **fonctions d'état**.



Variation d'une fonction d'état

La variation d'une fonction d'état entre deux états d'équilibre **ne dépend pas du chemin suivi**. On peut donc la calculer en utilisant **un chemin arbitraire** allant de l'état initial à l'état final.

Sur cet exemple on propose un chemin “fictif” en deux étapes :

- refroidissement $A \rightarrow I$ de la phase liquide, de T_1 à T_2 ;
- vaporisation $I \rightarrow B$ à température T_2 et pression $P_{\text{sat}}(T_2)$ constantes.

On choisit ce chemin car on sait écrire le bilan enthalpique et entropique pour chacune des deux étapes.

Exemple

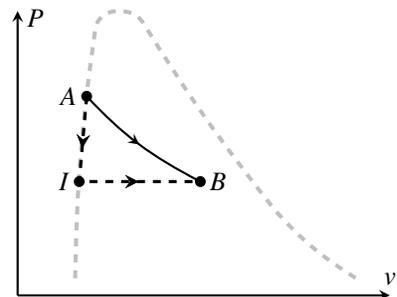
On considère une masse m qui se trouve sous forme de liquide saturant à la température $T_1 = 100^\circ\text{C}$. On lui fait subir une détente *isenthalpique* (c’est-à-dire au cours de laquelle son enthalpie reste constante). À l’état final l’eau est en équilibre diphasé à la température $T_2 = 35^\circ\text{C}$.

1. Calculer le titre massique en phase vapeur à l’état final.
2. On admet qu’une telle transformation est adiabatique. Calculer l’entropie créée par unité de masse d’eau.

Données : Enthalpie de vaporisation de l’eau à 35°C : $L_{\text{vap}}(T_2) = 2419 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, capacité thermique massique de l’eau liquide : $c_\ell = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, fonction d’état entropie massique de l’eau liquide : $s_\ell(T) = c_\ell \ln T + \text{Cste}$.

► Représenter schématiquement la situation sur un diagramme de Clapeyron

1. On représente l’état initial A , situé sur la courbe d’ébullition car l’eau est sous forme d’un liquide saturant. La transformation est une détente donc la pression diminue. On représente l’état final B à l’intérieur du domaine d’équilibre diphasé (pour l’instant la position exacte est inconnue). D’après l’énoncé la transformation est isenthalpique donc $\Delta H_{AB} = 0$. Pour répondre à la question posée il faut réaliser le bilan enthalpique de la transformation. Pour cela on choisit le chemin fictif suivant :



refroidissement $A \rightarrow I$ de la masse totale m d’eau liquide, de T_1 à T_2 , puis vaporisation d’une masse d’eau m_V à température T_2 et pression $P_{\text{sat}}(T_2)$ constantes.

► Réaliser le bilan enthalpique sur un chemin arbitraire

On réalise le bilan enthalpique de ce changement d’état isenthalpique en étudiant successivement les deux étapes : $\Delta H_{AI} = mc_\ell(T_2 - T_1)$ et $\Delta H_{IB} = m_V L_{\text{vap}}(T_2)$. On conclut :

$$\Delta H_{AB} = 0 = mc_\ell(T_2 - T_1) + m_V L_{\text{vap}}(T_2) \implies x_V = \frac{m_V}{m} = \frac{c_\ell(T_1 - T_2)}{L_{\text{vap}}(T_2)} = 0,11$$

► Réaliser le bilan entropique sur un chemin arbitraire

2. On applique le second principe pour la transformation $A \rightarrow B$: $\Delta S_{AB} = S_e + S_c$.

La transformation est adiabatique donc $S_e = 0$. On calcule la variation d'entropie en utilisant à nouveau le chemin fictif : $\Delta S_{AI} = mc_\ell \ln \frac{T_2}{T_1}$ et $\Delta S_{IB} = m_V \frac{L_{\text{vap}}(T_2)}{T_2}$. On en déduit l'entropie créée par unité de masse d'eau :

$$s_c = \frac{S_c}{m} = \frac{\Delta S_{AB}}{m} \implies s_c = c_\ell \ln \frac{T_2}{T_1} + x_V \frac{L_{\text{vap}}(T_2)}{T_2} = 82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Application 4

On considère une masse d'eau m qui se trouve sous forme de vapeur saturante à la température $T_1 = 100^\circ\text{C}$. On lui fait subir une détente adiabatique réversible. À l'état final l'eau est en équilibre diphasé à la température $T_2 = 35^\circ\text{C}$.

1. Quelle fonction d'état se conserve au cours d'une transformation adiabatique et réversible ? Justifier.
2. Calculer le titre massique en phase vapeur à l'état final.

Données : $L_{\text{vap}}(T_1) = 2257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $L_{\text{vap}}(T_2) = 2419 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_\ell = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, fonction d'état entropie massique de l'eau liquide : $s_\ell(T) = c_\ell \ln T + \text{Cste}$.

2.6 Utilisation de tables thermodynamiques

Dans un problème sur les changements d'état il n'est pas rare, comme on l'a fait précédemment, d'utiliser le modèle de la phase condensée incompressible et indilatable ou celui du gaz parfait. Cependant ces modèles sont limités, notamment lorsque l'on se trouve dans un état saturé ou proche de la saturation. Pour décrire de façon plus juste le comportement du corps pur on peut s'appuyer exclusivement sur des tables thermodynamiques. Certains exercices proposent cette approche.

Exemple

On considère une masse m qui se trouve sous forme de liquide saturant à la température $T_1 = 100^\circ\text{C}$. On lui fait subir une détente isenthalpique. À l'état final l'eau est en équilibre diphasé à la température $T_2 = 35^\circ\text{C}$.

Tables thermodynamiques de l'eau saturée					
T ($^\circ\text{C}$)	P_{sat} (kPa)	h ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)		s ($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
		liquide sat h_ℓ	vapeur sat h_v	liquide sat s_ℓ	vapeur sat s_v
35	5,628	146,68	2565,3		8,3531
100	101,3	419,04	2676,1		7,3549

1. Calculer l'enthalpie de vaporisation de l'eau à $T_1 = 100^\circ\text{C}$ et $T_2 = 35^\circ\text{C}$.
2. Remplir les deux cases vides.
3. Calculer le titre massique en phase vapeur à l'état final.
4. On admet qu'une telle transformation est adiabatique. Calculer l'entropie créée par unité de masse d'eau.

► **Exploiter des tables**

1. Par définition de l'enthalpie de vaporisation :

$$L_{\text{vap}}(T_1) = h_v(T_1) - h_\ell(T_1) = 2257,1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$L_{\text{vap}}(T_2) = h_v(T_2) - h_\ell(T_2) = 2418,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

2. L'entropie de vaporisation vérifie : $\Delta s_{\text{vap}}(T) = s_v(T) - s_\ell(T) = \frac{L_{\text{vap}}(T)}{T}$. On trouve alors :

$$s_\ell(T_1) = s_v(T_1) - \frac{L_{\text{vap}}(T_1)}{T_1} = 1,3061 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$s_\ell(T_2) = s_v(T_2) - \frac{L_{\text{vap}}(T_2)}{T_2} = 0,5043 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

► **Réaliser un bilan enthalpique et entropique**

3. Cette transformation est isenthalpique donc $h_i = h_f$, avec h_i et h_f respectivement l'enthalpie massique dans l'état initial et dans l'état final. D'après les hypothèses de l'énoncé $h_i = h_\ell(T_1)$ (initialement l'eau est sous forme d'un liquide saturant à T_1). Si l'on pose x_V le titre massique en phase vapeur dans l'état final alors d'après le théorème des moments :

$$h_f = x_V h_v(T_2) + (1 - x_V) h_\ell(T_2) = h_\ell(T_2) + x_V L_{\text{vap}}(T_2)$$

On peut donc écrire :

$$h_\ell(T_1) = h_\ell(T_2) + x_V L_{\text{vap}}(T_2) \iff x_V = \frac{h_\ell(T_1) - h_\ell(T_2)}{L_{\text{vap}}(T_2)} = 0,11$$

4. D'après le second principe écrit pour une unité de masse d'eau, puisque la transformation est adiabatique : $\Delta s = s_c$. Dans l'état initial $s_i = s_\ell(T_1)$ et, d'après le théorème des moments dans l'état final :

$$s_f = s_\ell(T_2) + x_V \Delta s_{\text{vap}}(T_2) = s_\ell(T_2) + x_V \frac{L_{\text{vap}}(T_2)}{T_2}$$

On conclut : $s_c = s_f - s_i = s_\ell(T_2) - s_\ell(T_1) + x_V \frac{L_{\text{vap}}(T_2)}{T_2} = 82 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

En comparant avec les résultats de l'exemple précédent, on constate que dans les conditions de cette expérience et en se limitant à deux chiffres significatifs pour les applications numériques, le modèle de la phase condensée incompressible et indilatable utilisé précédemment pour l'eau liquide donne des résultats satisfaisants.

Application 5

Le dichlorodifluorométhane (également appelé fréon-12) est un composé utilisé dans certaines machines frigorifiques. Du fréon-12, initialement sous forme d'un mélange diphasé liquide-vapeur de titre massique en phase liquide $x_{\ell 1} = 0,5$, à la température $T_1 = -30^\circ\text{C}$, est refroidi à volume constant au contact d'un thermostat de température $T_f = -110^\circ\text{C}$. Dans l'état final sa température est $T_2 = -90^\circ\text{C}$.

1. Représenter le chemin suivi sur un diagramme de Clapeyron.
2. Calculer le titre massique en fréon-12 liquide dans l'état final.
3. Calculer les énergies internes massiques u_ℓ du liquide saturé et u_v de la vapeur saturante pour les températures T_1 et T_2 .
4. Calculer le transfert thermique reçu par unité de masse.
5. Calculer l'entropie créée par unité de masse.

Tables thermodynamiques du fréon-12 saturé							
T ($^\circ\text{C}$)	P_{sat} (bar)	v ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)		h ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)		s ($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
		liquide sat v_ℓ	vapeur sat v_v	liquide sat h_ℓ	vapeur sat h_v	liquide sat s_ℓ	vapeur sat s_v
-90	0,028	0,0006	4,416	-43,243	146,375	-0,2084	0,8268
-30	1,0	0,0007	0,159	8,854	174,076	0,0371	0,7165