

Chapitre 29 : Changements d'état du corps pur

Nous avons introduit la thermodynamique par l'étude des différents états de la matière afin de définir les différentes échelles d'étude des systèmes thermodynamique. Cette présentation nous a par la suite conduits à étudier deux modèles pour représenter formellement les gaz d'une part et les solides et liquides d'autre part.

Toutefois, nous expérimentons au quotidien des phénomènes de changements d'état : en cuisinant, en prenant notre douche, en regardant les nuages et même en regardant le soleil.

I - Équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

A Transitions d'état

RAPPEL

Un corps pur est un corps constitué d'une seule espèce chimique.

Remarque : Un corps pur peut ainsi être présent sous plusieurs états physiques en même temps. Un corps pur peut ainsi être diphasé ou même triphasé :

On distingue généralement trois états particuliers pour un corps pur, les transformations de l'un à l'autre sont représentées ci-dessous :

Remarque : En réalité, il existe d'autres états de la matière comme

B Le diagramme de phases (P,T)

Pour un corps pur, on peut représenter un diagramme de phases dans lequel on précise sous quelle phase physique se trouve un corps pur à l'équilibre thermodynamique en fonction de paramètres d'état.

Le plus simple est le diagramme (P,T) où la pression est placée en ordonnée et la température en abscisse.

① Points particuliers

On peut identifier deux points particuliers :

▷ **Le point triple T :**

▷ **Le point critique C :**

<https://www.youtube.com/watch?v=P9EftqFYaHg>

② Frontières

Au niveau des frontières, le corps est en **équilibre diphasique**.

▷ Considérons un équilibre diphasique (liquide-gaz par exemple). On observe que pour une température donnée, la coexistence des deux phases n'est possible que pour une pression au maximum.

▷ Pour la plupart des corps, la pente de la frontière solide-liquide est positive.

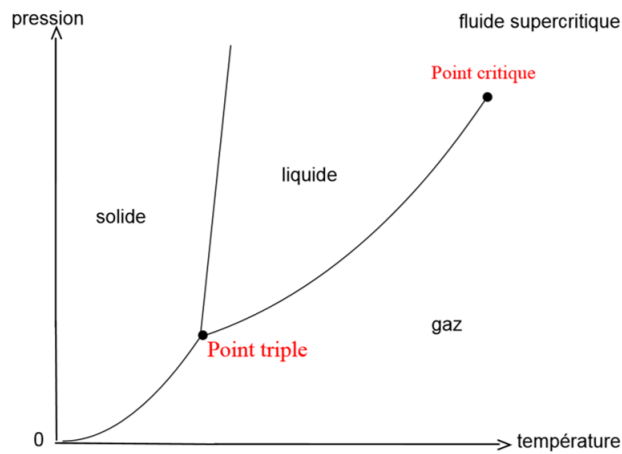


FIGURE 1 : Diagramme de phases du dioxyde de carbone

3 Diagramme de l'eau

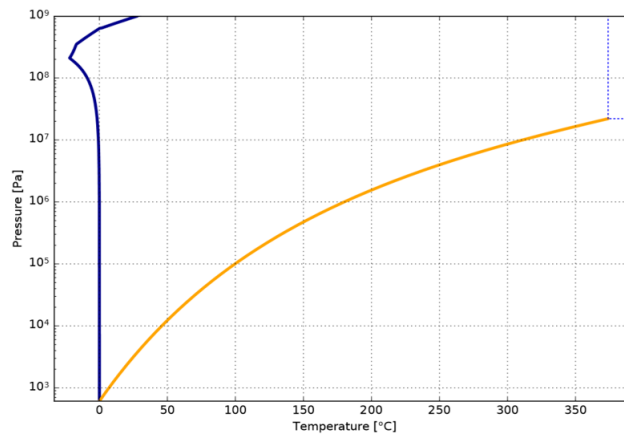


FIGURE 2 : Diagramme de phases de l'eau

L'allure du diagramme de phases de l'eau est à connaître et notamment :

II - Focus sur l'équilibre liquide-gaz

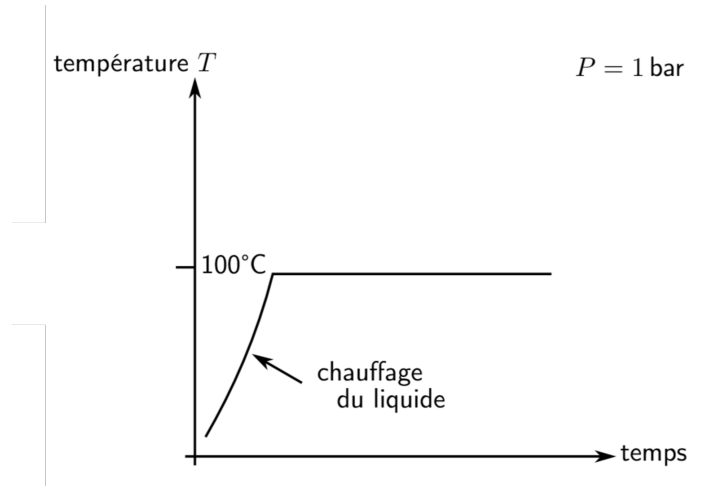
A Pression de vapeur saturante : Approche expérimentale

↪ Expérience n°1

On chauffe de l'eau dans un bécher, à pression ambiante, jusqu'à atteindre l'ébullition. On mesure la température de l'eau au cours de l'évolution.

~> Qu'observe-t-on ?

L'évolution de la température au cours du temps est donnée ci-contre.



~> Qu'en déduit-on ?

À RETENIR

~> Expérience n°2

On mesure la température de l'eau placée dans un bécher. On place ce bécher sous une cloche à vide. On fait le vide progressivement sous la cloche jusqu'à observer une ébullition. Une fois la pompe à vide arrêtée, on mesure à nouveau la température de l'eau liquide.

<https://www.youtube.com/watch?v=B54Wjma8tgE>

~> Qu'observe-t-on ?

La mesure initiale de la température est de $12,5^\circ\text{C}$.

~> Qu'en déduit-on ?

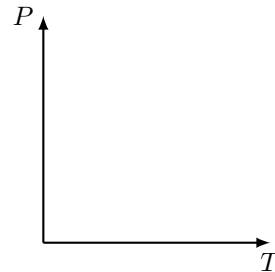
DÉFINITION

Pression de vapeur saturante :

À RETENIR

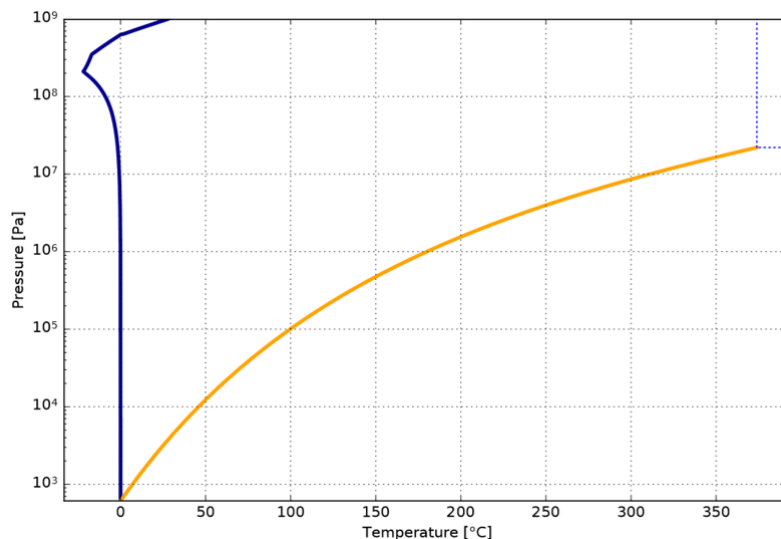
Pour une température T_1 fixée :

↪ Interprétation

**APPLICATION DIRECTE N°1**

On considère le diagramme (P,T) de l'eau ci-dessous.

- 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.

**B Diagramme de Clapeyron pour l'équilibre liquide-gaz**

Dans le diagramme (P,T), le changement d'état a lieu lorsqu'on franchit une frontière séparant deux domaines. Lorsqu'on est **sur** une frontière, il y a présence des deux phases (liquide et gaz par exemple) en des proportions que le diagramme (P,T) ne permet pas de prédire.

On utilise pour cela le diagramme de Clapeyron ou diagramme (P,v) qui permet de connaître la composition du système durant le changement de phase.

Remarque : On utilise plutôt (P,v) que (P,V) afin de travailler avec des grandeurs toutes deux intensives.

1 Tracé expérimental du diagramme de Clapeyron pour l'équilibre liquide-gaz

↪ Protocole¹

On dispose d'un récipient de volume V variable, thermostaté à une température T réglable. Ce récipient contient au départ une certaine masse m du corps pur dont on veut étudier le changement d'état.

Les conditions sont telles que le corps est entièrement sous forme de gaz.

On comprime alors ce gaz très lentement pour que l'équilibre avec le thermostat à la température T ait toujours lieu (transformation isotherme), et on mesure la pression au cours de l'opération.

On trace alors la courbe $P = f(V)$.

On recommence pour différentes températures, de sorte à obtenir un réseau d'isothermes appelées **isothermes d'Andrews**.

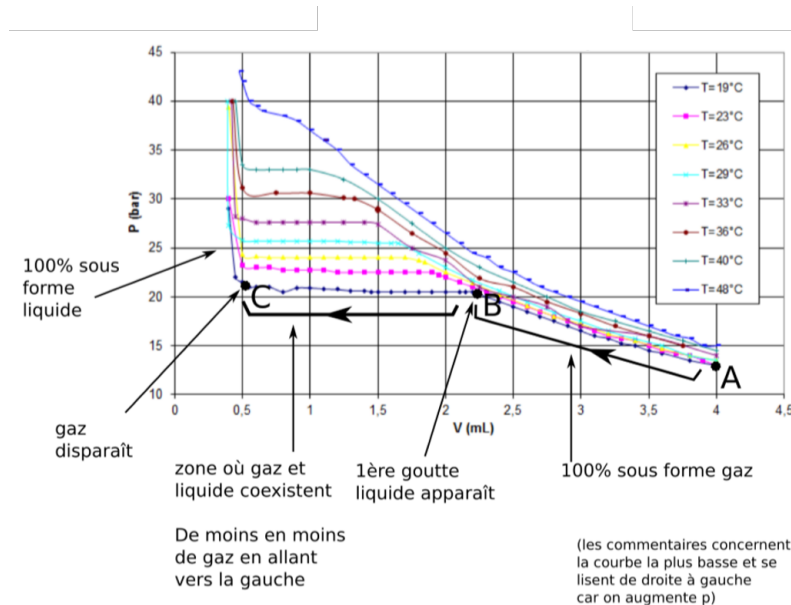
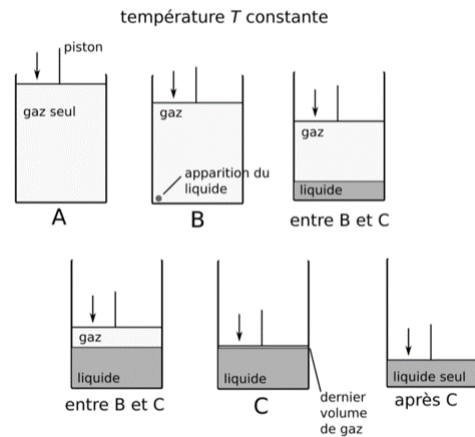
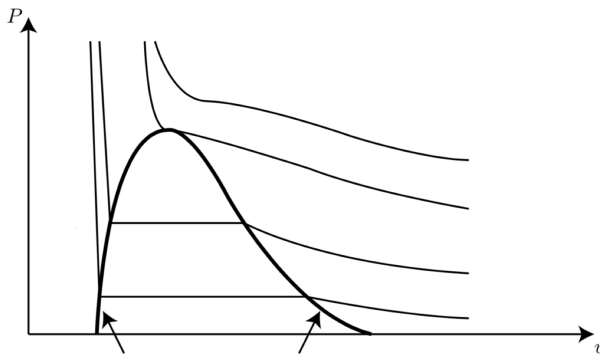


FIGURE 3 : Réseau d'isothermes de l'hexafluorure de soufre

Remarque : On retrouve bien sur les paliers que pour un changement d'état isotherme, la pression du système reste constante.

1. On retrouve ce protocole dans l'animation suivante : http://enim-s-web.enim.site.univ-lorraine.fr/~huynen/13A_Thermo_C1_Corps_purs/C1_Corps_purs_web/publi/aurora/W/co/C1_Corps_purs_18.html

À RETENIR



Remarque : On parle parfois de :

- Vapeur sèche : Phase gazeuse en l'absence de liquide.
- Vapeur saturée : Phase gazeuse en équilibre avec son liquide (on parle parfois de vapeur saturante). Son volume massique est lu au niveau du point de rosée.
- Liquide saturé : Phase liquide en équilibre avec son gaz (on parle parfois de liquide saturant). Son volume massique est lu au niveau du point d'ébullition.

2 Variables d'état pour un corps pur diphasé

On cherche ici à identifier les variables d'état nécessaires pour décrire complètement le système.

DÉFINITION

Titres massiques : Pour un système {corps pur sous deux phases} de masse totale m et de masse de liquide m_ℓ et de gaz m_v , on définit :

À RETENIR

L'état d'un corps pur diphasé est entièrement déterminé par :

Remarque : Le titre molaire en liquide x_ℓ OU en vapeur x_v ainsi que la quantité de matière totale du système seraient également suffisants !

3 Déterminer la composition d'un mélange

La dernière question qu'on cherche à se poser est comment déduire la composition d'un mélange de la lecture d'un diagramme de Clapeyron.

À RETENIR

En notant v_ℓ le volume massique de la phase liquide $v_\ell = \frac{V_\ell}{m}$, v_v le volume massique de la phase vapeur $v_v = \frac{V_v}{m}$ et v le volume massique de tout le système $v = \frac{V}{m}$:

Remarque : Il s'agit de la seule relation vraiment importante à retenir ici. Bien que redémontrable, il vous sera utile de la retenir.

À NE PAS NÉCESSAIREMENT RETENIR MAIS ON ATTENDRA DE VOUS QUE VOUS LE RETROUVIEZ

Les titres massiques sont liés aux volumes massiques du système et des différentes phases par les relations suivantes :

Interprétation graphique :

APPLICATION DIRECTE N°2

À l'aide du diagramme ci-dessous, 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.

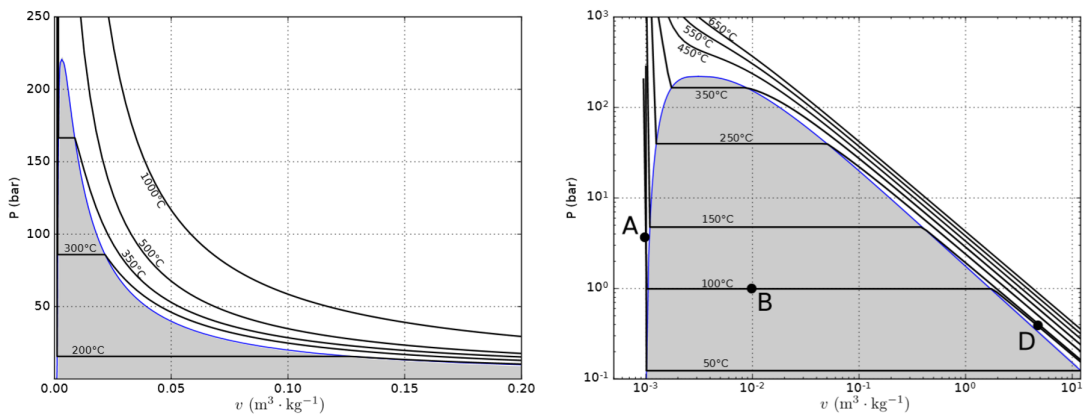


Diagramme de Clapeyron pour l'eau, à gauche échelle linéaire, à droite échelle log-log.

III - Fonctions d'état associées à une transition d'état

Dans cette partie, on notera 1 et 2 les paramètres d'état des deux phases en équilibre d'un même corps pur de masse m .

A Enthalpie de changement d'état

Certains changements d'état nécessitent de l'énergie pour se produire, on les qualifie d'**endothermiques**, tandis que d'autres en cèdent en se produisant, on les qualifie alors d'**exothermiques**. L'aspect quantitatif des changements d'état est étudié à l'aide de l'enthalpie.

① Définition

DÉFINITION

Enthalpie de changement d'état : Considérons une transition d'une phase ϕ_1 à une phase ϕ_2 .

Remarques :

- Les enthalpies dans les deux phases sont prises à LA MÊME TEMPÉRATURE

② Signe de l'enthalpie de changement d'état

Solide → **Liquide** → **Gaz** :

À l'échelle microscopique, le passage d'un solide à un liquide ou d'un liquide à un gaz nécessite la rupture de liaison intermoléculaires. Ces processus nécessitent donc un apport d'énergie par le milieu extérieur.

Gaz → **Liquide** → **Solide** :

À l'inverse, à l'échelle microscopique, le passage d'un gaz à un liquide ou d'un liquide à un solide nécessite la formation de liaison intermoléculaires. Ces processus libèrent donc de l'énergie au milieu extérieur.

À RETENIR

Processus endothermiques :

Processus exothermiques :

B Entropie de changement d'état

1 Définition

DÉFINITION

Enthalpie de changement d'état : Considérons une transition d'une phase ϕ_1 à une phase ϕ_2 .

Remarques :

- Les entropies dans les deux phases sont prises à LA MÊME TEMPÉRATURE

2 Lien avec l'enthalpie de changement d'état

À RETENIR

Pour une transition **isotherme** entre les phases ϕ_1 et ϕ_2 , les enthalpie et entropie de changement d'état sont liées par :

Remarque : En divisant par m , on obtient ainsi : $\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T) = T \Delta s_{1 \rightarrow 2}(T)$ liant entropie et enthalpie **massiques**.

C Traitement d'une transformation avec changement d'état

Nous avons défini l'enthalpie et l'entropie de changement d'état à température constante. Toutefois, une transformation quelconque comprenant un changement d'état n'est pas nécessairement isotherme.

MÉTHODE : TRAITEMENT D'UNE TRANSFORMATION AVEC CHANGEMENT D'ÉTAT**APPLICATION DIRECTE N°3**

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 $T_3 = 20^\circ\text{C}$. 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 $\Delta h_{\text{fus}} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- Entropie d'une phase condensée idéale de capacité thermique C : $S(T) = C \ln T + \text{cste}$.

- 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.