

Thermodynamique 6 :

Corps pur en équilibre sous deux phases

Changement d'état

École Centrale Pékin

2019-2020 - Année 3

Table des matières

1	Vocabulaire et définitions	2
1.1	Notion de corps pur et de phase	2
1.2	Changement d'état	3
1.3	Diagramme de phases	4
2	Étude expérimentale du corps pur diphasé	6
2.1	Analyse thermique des changements d'états	6
2.2	Chaleur latente de changement d'état	7
2.3	Ordres de grandeurs et interprétations	8
3	Équilibre Liquide-Vapeur	9
3.1	Expérience	9
3.2	Isothermes d'Andrews	10
3.3	Règle des moments	10
3.4	Diagramme (P, v, T) d'un corps pur	11
3.5	Complément culturel	12
4	Changement d'état d'un corps pur	13
4.1	Variations des grandeurs thermodynamiques	13
4.2	Relation de Clapeyron	14
4.3	Application à l'équilibre liquide-vapeur	16
4.4	Retard à la transition : état métastable	16
5	Utilisation des changements d'états pour les machines thermiques	17
5.1	Représentation avec le diagramme (P, V)	17
5.2	Nouveau diagramme : Représentation dans l'espace (T, s)	17
5.3	 Exercice : Lecture et utilisation du diagramme	20

1 Vocabulaire et définitions

1.1 Notion de corps pur et de phase

Un corps pur est un corps constitué d'un seul type de constituant chimique.

Un constituant chimique est représenté par une formule chimique.

Exemples :

- La molécule H_2O est un constituant chimique. L'eau liquide est donc un corps pur. Un système composé de glace et d'eau liquide est aussi un corps pur.
- Le sel $NaCl$ est aussi un corps pur.

Contre exemples :

- L'air (Mélange de N_2 (79%) et O_2 (21%))
- L'eau salée (Mélange de H_2O et $(NaCl)_{aq}$)
- La plupart des "Métaux" que l'on utilise (Alliage = Mélange de plusieurs métaux)

Dans ce chapitre, on ne s'intéresse qu'aux corps pur. On ne considère donc pas les mélanges, car l'étude des changements d'état des mélanges est très complexe.

Une phase est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives décrivant le corps pur sont des fonctions continues des variables d'espace.

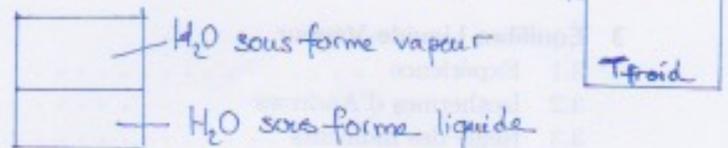
⚠ Attention

Une phase peut être homogène (toutes les grandeurs intensives sont indépendantes de l'espace) ou inhomogène!

Un système thermodynamique est dit **diphasé** lorsque qu'il est constitué de deux phases.

Exemples de corps pur diphasés :

- Un glaçon qui flotte sur l'eau.
- De la vapeur d'eau et de l'eau liquide



Contre exemples :

- L'atmosphère au dessus d'une surface d'eau. Ce système est constitué de deux phases, mais n'est pas un corps pur, puisque le gaz contenu dans l'atmosphère est un mélange de plusieurs gaz (dont l'eau en faible quantité).
- Un glaçon dans l'eau salée → Diphasé mais pas un corps pur
- Eau liquide + Eau sous forme vapeur + Eau solide → Corps pur triphasé

bronze : Cuivre + Etain

Acier : Fer + Carbone

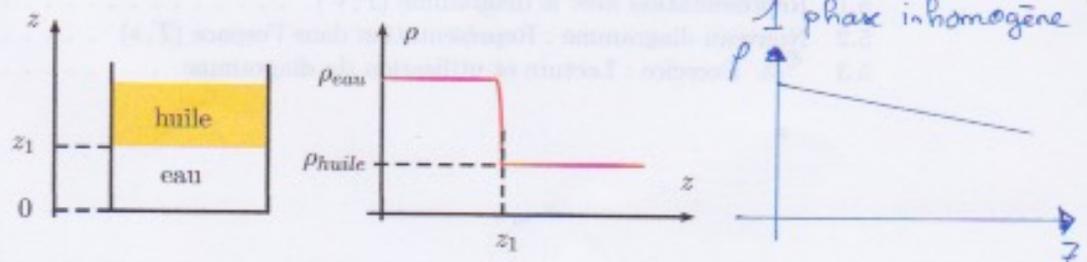
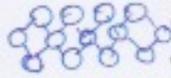


FIGURE 1 - L'eau et l'huile forment deux phases

1.1.1 États de la matière

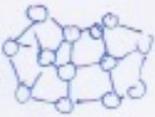
Re-donnons une description rapide des états classiques de la matière que nous allons étudier ici (Pour plus de détails, on pourra relire l'introduction à la mécanique des fluides faite dans le cours d'ondes) :

■ État solide : Condensé + Organisé (Structure Cristallographique)



C'est une phase condensée. Les atomes ou molécules sont ordonnés les uns par rapport aux autres et vibrent autour d'une position d'équilibre moyenne. Le volume d'une phase solide peut varier en fonction de la pression ou de la température, mais généralement ces variations sont faibles.

■ État liquide : Condensé + Désorganisé au niveau microscopique



C'est également une phase condensée. Les atomes ou molécules ne sont pas ordonnés et peuvent se déplacer sur des grandes distances. Le volume d'une phase liquide peut aussi varier en fonction de la pression ou de la température, mais les variations sont également faibles.

■ État gazeux : Très peu dense + Désorganisé

Phase peu dense. Distance inter-moléculaire est très grande devant la taille des constituants. Le volume varie très fortement en fonction de la pression et de la température.

Nous avons vu dans le cours de mécanique des fluides que la distinction entre solide et liquide (ou même fluide) dépend du temps d'observation ! Nous avons également dit que ces trois états de la matière n'étaient pas les seuls. En effet, dans ce cours, on va rencontrer deux autres "états" de la matière :

■ État fluide surcritique ou supercritique (ou hypercritique) :

Nous allons voir que pour certaines conditions de pression et de température, on ne peut plus faire la distinction entre une phase fluide et une phase liquide. La densité et l'ordonnement entre les molécules est tel que l'on ne peut pas parler de liquide ou de gaz. (Attention à ne pas confondre à l'état super-fluide¹.)

Variété allotropiques (état solide) :

Pour certains corps purs, il existe plusieurs phases solides appelées **variétés allotropiques** (同素異形体). La différence provient de l'organisation des molécules à l'échelle microscopique (c'est-à-dire la "structure cristallographique"). Pour la glace (c'est-à-dire l'eau solide), on connaît 11 types de variétés allotropiques. Ce sont des phases différentes car leurs propriétés physico-chimiques (densité, température de fusion...) sont différentes.

1.2 Changement d'état

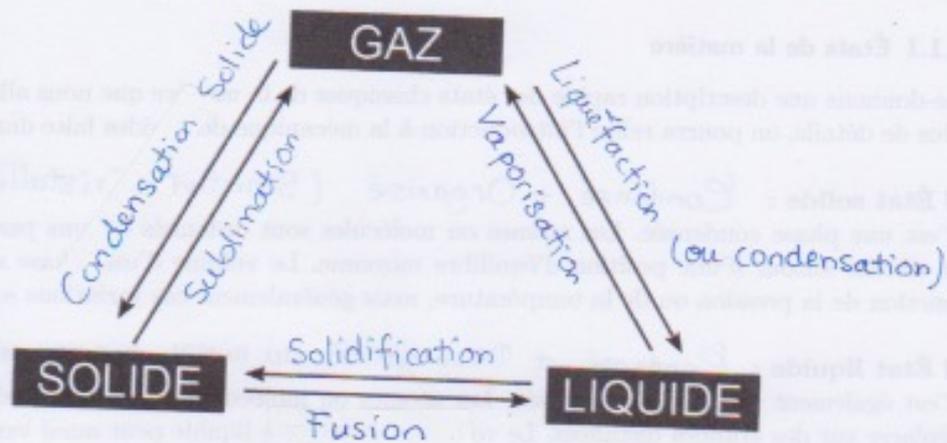
On appelle *changement d'état* ou *transition de phase* une transformation conduisant une partie ou tout le corps pur à évoluer d'une phase à l'autre.

Remarques :

- On parle couramment de "vapeur d'eau" (et pas d'eau sous forme gazeuse) et on dit que cette vapeur d'eau "se condense". Il est plus juste de parler de gaz et de dire qu'il se liquéfie, pour éviter la confusion avec la condensation solide.
- On ne parlera pas dans ce cours des transitions de phases entre les différentes variétés allotropiques.
- On étudie ici que les transitions de phases avec des discontinuités des dérivées des variables thermodynamique à la transition (masse volumique, capacité thermique, ...). Ces transitions sont alors facilement observables.²

1. qui est atteint pour des températures très basses (2K pour l'hélium par exemple).

2. Entre l'état fluide supercritique et liquide (ou gaz), on n'observe pas de transition de phase car il n'y a pas de variation brutale d'une dérivée première d'une variable thermodynamique.



1.3 Diagramme de phases

On représente sur un diagramme (P, T) les différentes phases d'un système thermodynamique. On donne Fig. 5 l'exemple de l'eau :

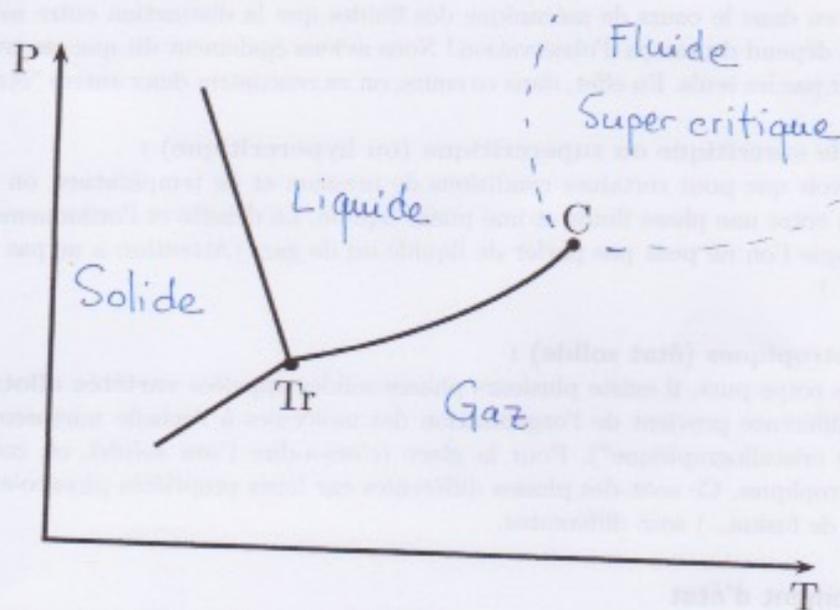


FIGURE 2 - Diagramme (P, T) pour l'eau (valable aussi pour quelques autres corps pur (Ge, Ga, Bi...))

• **Quatre domaines d'existence :**

- Solide : Zone des fortes pressions et des basses températures.
- Gazeux : Fortes températures et faibles pressions
- Liquide : Température et pression moyenne
- Fluide supercritique : Fortes températures et fortes pressions.

• **Trois courbes d'équilibres :**

Ces courbes sont aussi appelées courbes de saturation, correspondent aux positions possibles du système lors du changement d'état. Un point sur ces courbes signifie que les deux phases coexistent. Pour ces valeurs de pressions et de températures précises, les deux phases sont en équilibre.

Lorsqu'on suit une courbe d'équilibre P et T sont liés par une équation. On a alors qu'un seul degré de liberté si l'on veut observer deux phases en équilibre.

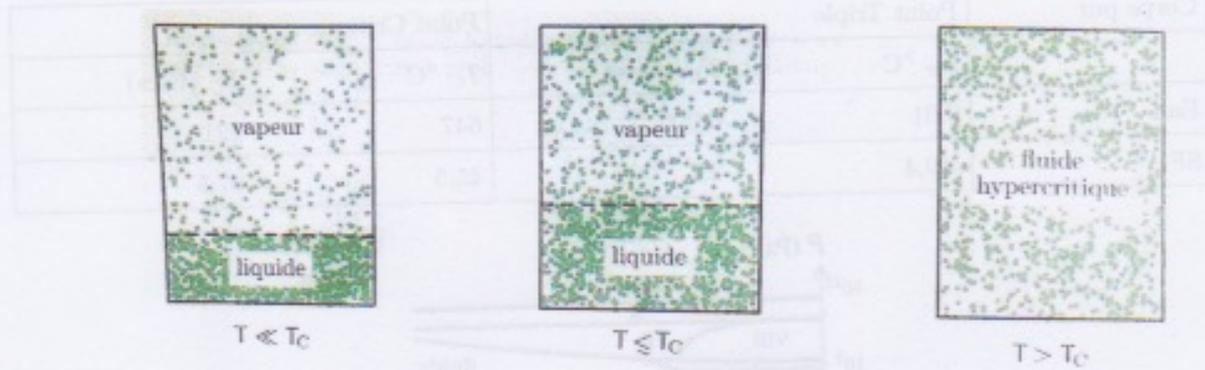


FIGURE 3 – Un fluide supercritique (ou hypercritique) a une densité située entre celle d'un gaz et d'un solide.

• Deux points particuliers :

- Le point triple T_r :

C'est le point où les trois phases coexistent. À ce point on peut observer de l'eau sous forme gazeuse, solide et liquide en équilibre. On a pas de choix pour réaliser cet équilibre, il faut forcément se placer à $T_{tr} = 0,01^\circ\text{C}$ et $P_{tr} = 611 \text{ Pa}$. C'est pour cela qu'on utilise le point triple de l'eau comme référence pour l'échelle des degrés Kelvin.

- Le point critique C :

C'est le point où s'arrête la courbe d'équilibre liquide \rightleftharpoons vapeur. Ce point est atteint pour $P_C = 221 \text{ bars}$ et $T = 374^\circ\text{C}$. Au delà de cette courbe, on a plus de transition "nette" entre un liquide et un gaz. L'état obtenu est appelé **l'état fluide supercritique**.

Vidéo : État fluide supercritique de SF_6

• Un corps pur

⚠ Attention

L'eau est un cas particulier! Cela vient du fait très rare que la phase solide est plus légère que la phase liquide (la glace flotte sur l'eau). La pente de la courbe d'équilibre solide-liquide est alors négative pour l'eau alors qu'elle est en général positive pour la plupart des corps purs.

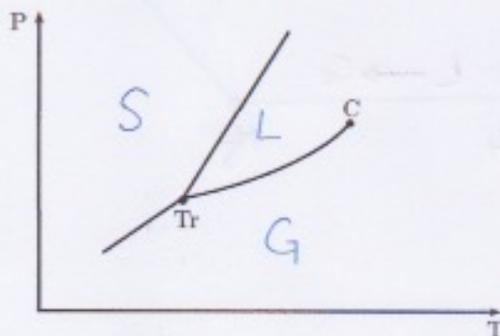


FIGURE 4 – Diagramme (P, T) de la plupart des corps purs.

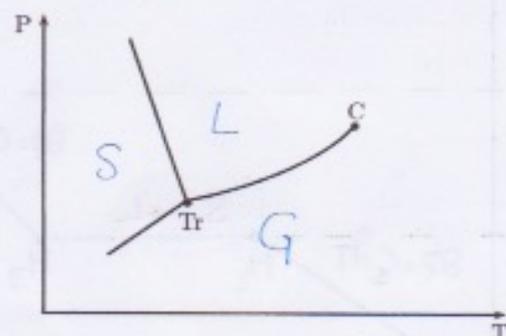


FIGURE 5 – Diagramme (P, T) dans des cas exceptionnels (eau, Ge, Ga,...).

Corps pur	Point Triple		Point Critique	
	T_{tr} (°C)	P_{tr} (bars)	T_C (°C)	P_C (bars)
Eau	0,01	0,006	647	221
SF ₆	-49,4	2,2	45,5	37,5

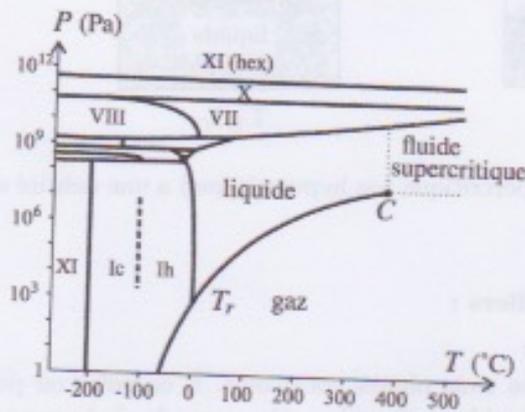
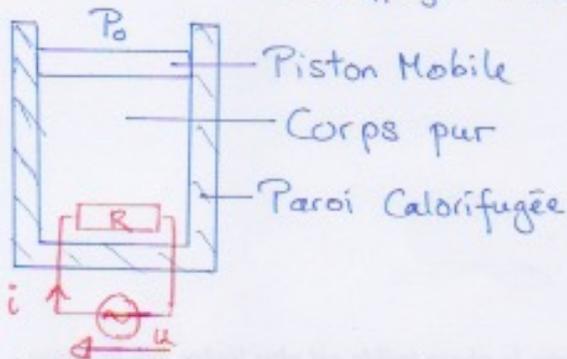


FIGURE 6 - Diagramme de phase plus détaillé de l'eau, avec les onze variétés allotropique de l'eau sous forme solide (donné à titre indicatif).

2 Étude expérimentale du corps pur diphasé

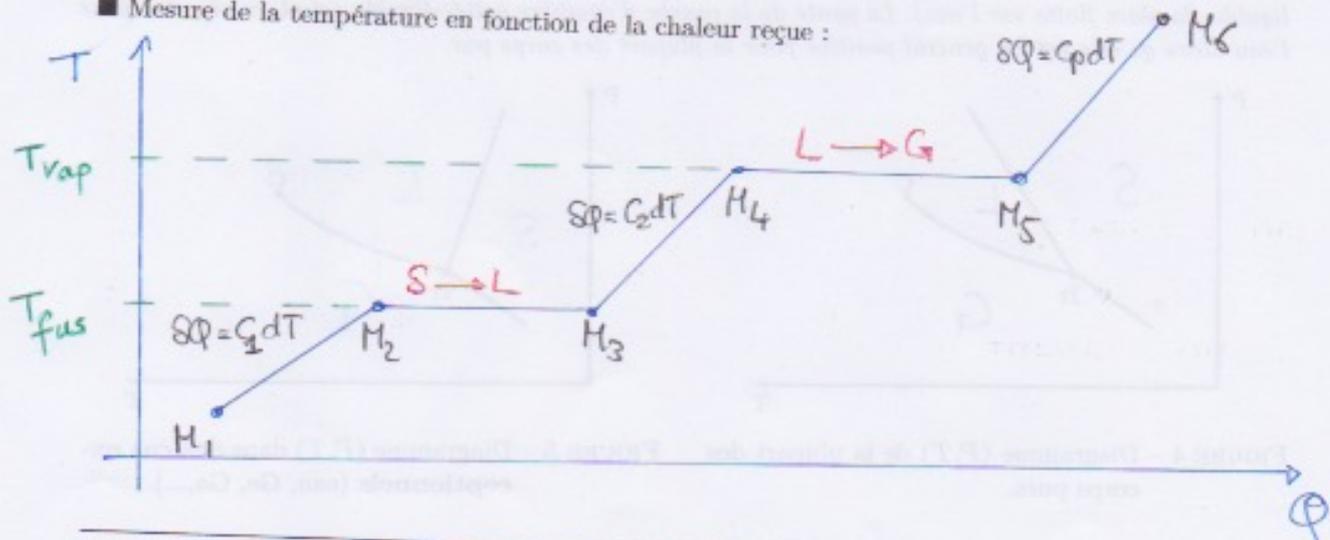
2.1 Analyse thermique des changements d'états

■ Expérience : Chauffage isobare d'un corps pur

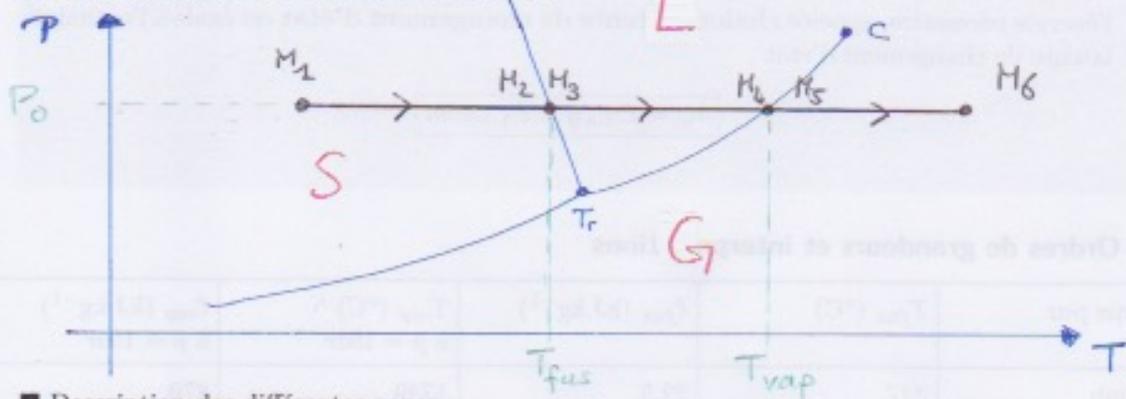


- Pression P_0 constante
- On apporte une énergie sous forme de chaleur, à puissance constante $\dot{Q}(t) = P \cdot t$
- Échanges lents \Rightarrow Quasi-statique

■ Mesure de la température en fonction de la chaleur reçue :



■ Représentation sur un diagramme (P, T) :



■ Description des différentes zones :

- $M_1 \rightarrow M_2$: Le solide est chauffé de façon quasi-statique isobare, donc on peut utiliser la relation $C_p dT = \delta Q$. En général $C_p \simeq C_{sol} \simeq C_{ste}$ pour les solides. On a donc un segment de pente $1/C_{sol}$.
- $M_2 \rightarrow M_3$: Au point M_2 le solide commence à fondre. On observe un palier de température pendant toute la fusion. Cette température est appelée **température de fusion** T_{fus} .

Durant le changement d'état à pression constante entre deux phases, la température T est nécessairement constante. En effet sur le diagramme (P, T) , à pression donnée, on a qu'une seule température qui permet l'équilibre des deux phases.

- $M_3 \rightarrow M_4$ En M_3 , le corps pur est constitué d'une seule phase. On a alors un chauffage isobare, on peut utiliser $C_p dT = \delta Q$, avec de même $C_p \simeq c_{liq}$ pour le liquide.
- $M_4 \rightarrow M_5$ Deuxième palier qui correspond à la vaporisation du liquide en gaz. Cette étape se fait à la **température d'ébullition** T_{eb} .
- $M_5 \rightarrow M_6$ On a un corps pur constitué de gaz. Le chauffage isobare d'un corps pur de capacité thermique constante donne également une droite dans le diagramme (T, Q) .

⚠ Attention ⚠

■ A tout moment, si l'on arrête de chauffer, c'est-à-dire si l'on arrête de fournir de l'énergie, la transformation s'arrête et le système est en équilibre. L'état au milieu d'un palier de changement d'état est un état stable d'un corps pur composé de deux phases.

■ Si la transformation est effectuée de manière quasi-statique, elle est réversible.

2.2 Chaleur latente de changement d'état

Nous avons remarqué qu'il faut fournir une certaine quantité d'énergie pour faire passer un corps pur d'une phase à une autre. Lorsque l'on fournit cette énergie, la température du corps pur n'évolue pas. Toute l'énergie fournie sert uniquement au changement de phase.

Avant le changement d'état : $dH = C_\alpha dT \rightarrow H = C_\alpha T$

Après le changement d'état : $dH = C_\beta dT \rightarrow H = C_\beta T$

$H(T_{\alpha \rightarrow \beta})$
Subit une
discontinuité

Il y a une discontinuité de l'enthalpie entre la phase A et la phase B.

Lors d'un changement d'état entre la phase A et la phase B, l'enthalpie subit une discontinuité appelée enthalpie latente de changement d'état et notée :

$$L_{A \rightarrow B} = H_B - H_A \quad \text{ou en version massique} \quad \ell_{A \rightarrow B} = h_B - h_A$$

Lors d'un changement d'état à pression constante (isobare) d'une masse δm de corps pur, l'énergie nécessaire, appelée **chaleur latente de changement d'état** est égale à l'enthalpie latente de changement d'état :

$$\delta Q = L_{A \rightarrow B} = \ell_{A \rightarrow B} \delta m$$

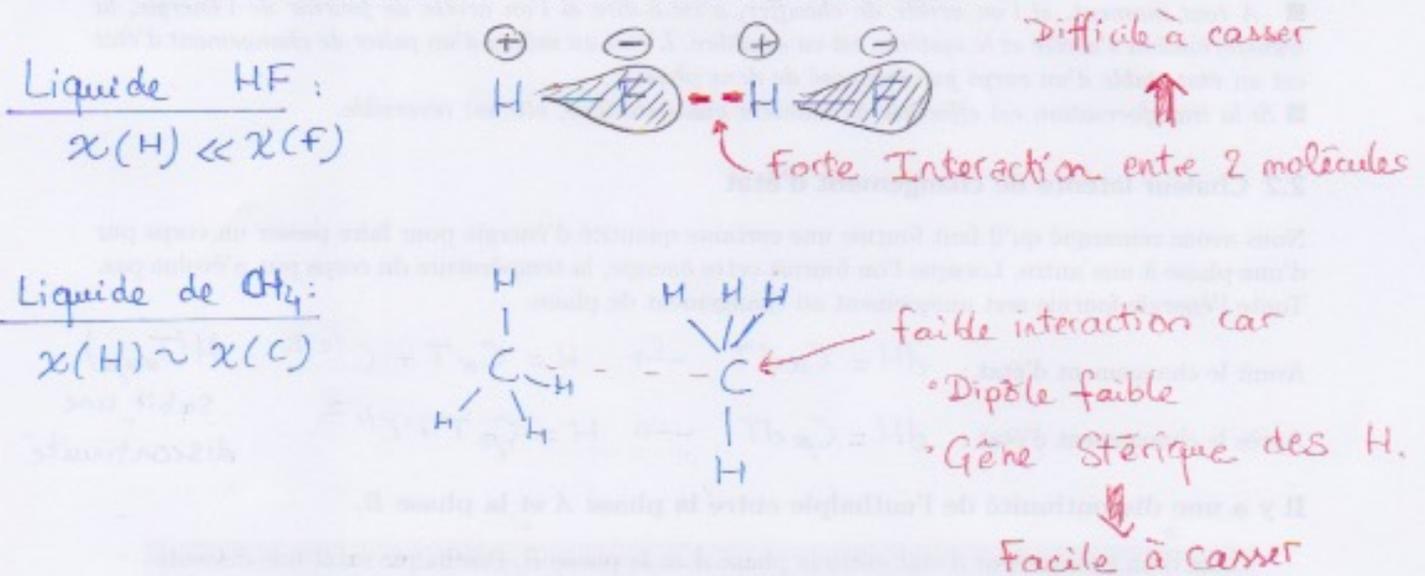
2.3 Ordres de grandeurs et interprétations

Corps pur	T_{fus} (°C)	ℓ_{fus} (kJ.kg ⁻¹)	T_{vap} (°C) à $p = 1\text{bar}$	ℓ_{vap} (kJ.kg ⁻¹) à $p = 1\text{bar}$
Plomb	327	22.5	1749	870
Fer	1538	277	2861	6340
Eau	0	330	100	2500
Éthanol	-130	108	78	840
Diazote	-210	25,5	-195	201
HF			19	~ 1500
CH ₄			-161	~ 500

■ **Signe des enthalpies** : Si l'enthalpie de changement d'état est positive, il faut fournir de l'énergie au système pour qu'il change d'état. À l'inverse, si elle est négative, le système va fournir de l'énergie en changeant d'état.

■ **Les changements d'état sont des processus qui mettent en jeu beaucoup d'énergie!** De plus on peut noter que généralement la fusion est une étape environ 10 fois moins coûteuse en énergie que la vaporisation³.

Interprétation de ces valeurs à l'aide des interactions entre molécules :



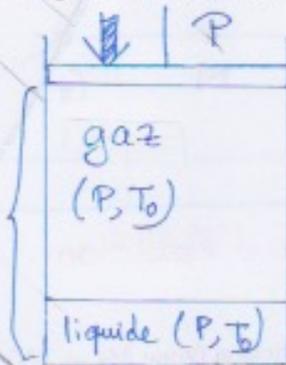
3. Car le changement de structure entre solide et liquide est assez faible en comparaison du passage liquide-gaz.

3 Équilibre Liquide-Vapeur

Nous allons nous concentrer ici sur l'équilibre Liquide-Vapeur, qui est l'un des principaux équilibre que l'on rencontre dans la vie courante (mais en pratique, peu utilisé dans l'industrie).

3.1 Expérience

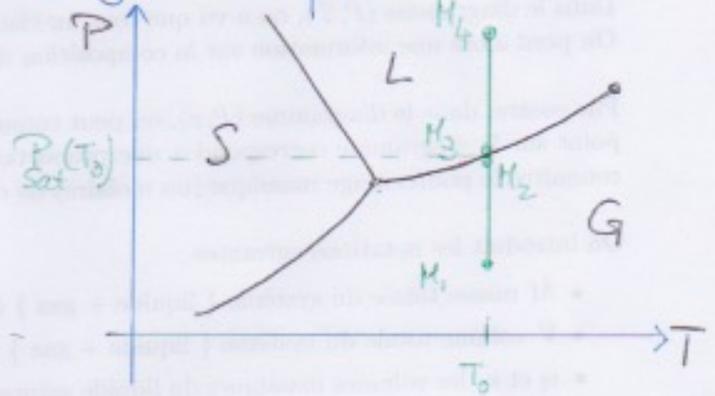
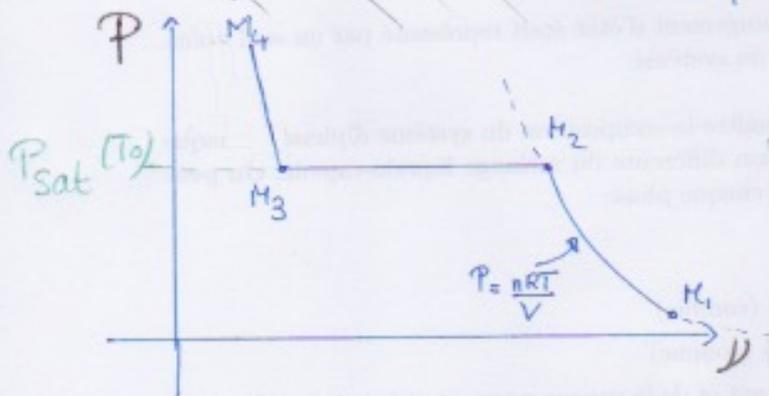
L'expérience est la suivante : On prend une masse m d'eau sous forme gazeuse dans un récipient de volume V variable et thermostaté à la température T . On augmente très doucement la pression (transformation quasi-statique) dans le récipient. On trace alors P en fonction de V (ou $v = \frac{V}{m}$). V représente le volume totale du système constitué des deux phases.



Thermostat T_0

- L'opérateur impose une pression P (variable)
- Volume V variable
- On impose une température T_0
- Transformation Quasi-Statique

→ On augmente progressivement P pour passer d'une phase gaz à liquide



- $M_1 \rightarrow M_2$: Compression isotherme du gaz. Si l'on considère le gaz comme parfait, alors $PV = Cte$, on a une courbe d'équation $y = A/x$ sur le diagramme de Clapeyron.
- $M_2 \rightarrow M_3$: Au point M_2 le gaz commence à se liquéfier. On appelle M_2 le point de rosée.

Pendant l'évolution, le volume continue à diminuer (l'opérateur continue d'enfoncer le piston), mais la pression n'augmente pas. La pression durant cette évolution est constante et vaut $P_{sat}(T)$. On appelle cette pression, la **pression de vapeur saturante**. Elle dépend de la température.

Au point M_3 le gaz a complètement disparu et le système est entièrement liquide. On appelle M_3 le **point d'ébullition**.

- $M_3 \rightarrow M_4$ Compression isotherme d'une phase condensée. Nous avons dit que les phases condensées étaient très peu compressibles. Donc une très forte variation de P est nécessaire pour une petite diminution de v (courbe quasiment verticale).

3.2 Isothermes d'Andrews

On peut réaliser l'expérience suivante pour différentes températures. On obtient alors une série de courbes que l'on appelle les isothermes d'Andrews.

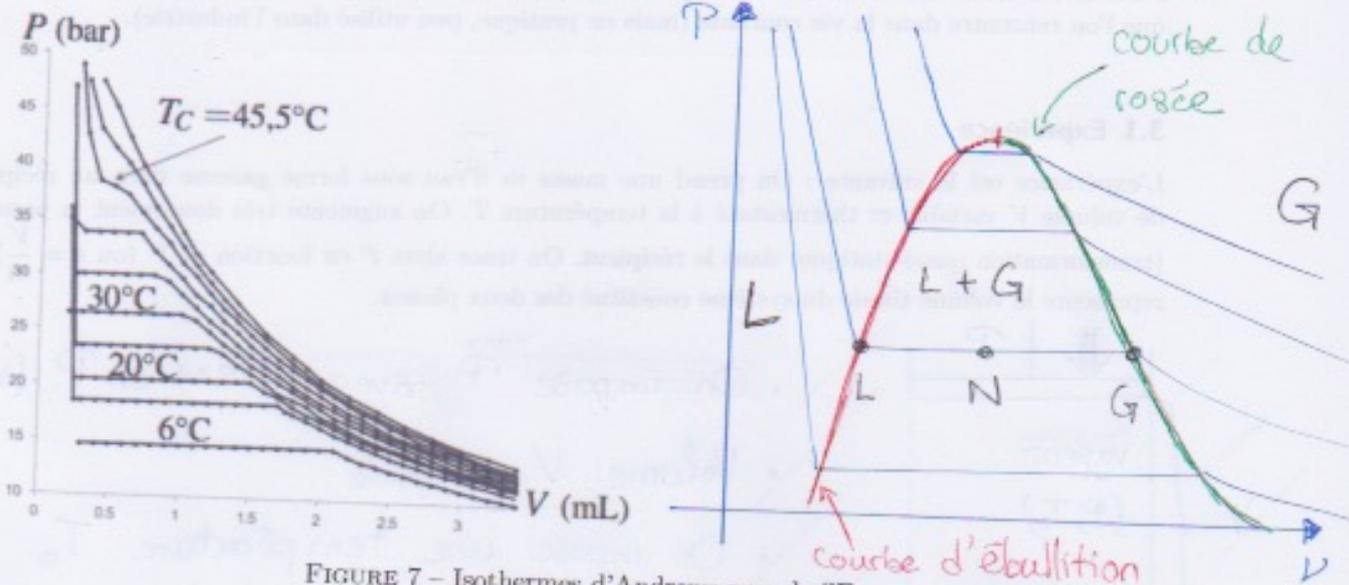


FIGURE 7 - Isothermes d'Andrews pour le SF₆.

Sur la figure, on voit que lorsqu'on augmente la température, le pallier de liquéfaction (zone M₂ → M₃) diminue jusqu'à disparaître. La quantité d'énergie nécessaire pour changer d'état diminue, la chaleur latente de vaporisation tend vers 0 pour une certaine valeur.

3.3 Règle des moments

Dans le diagramme (P, T), on a vu que tout un changement d'état était représenté par un seul point. On perd alors une information sur la composition du système.

Par contre, dans le diagramme (P, v), on peut connaître la composition du système diphasé : Chaque point sur le diagramme correspond à une proportion différente du mélange liquide-vapeur. On peut connaître le pourcentage massique (ou molaire) de chaque phase :

On introduit les notations suivantes :

- M masse totale du système { liquide + gaz } (connue)
- V volume totale du système { liquide + gaz } (connue)
- v_l et v_g les volumes massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante (données en fonction de la température).
- m_l et m_g les masses respectives de liquide et de vapeur. (les inconnues du problème)

On a deux équations sur les volumes et les masses des deux phases :

$$\begin{cases} M = m_l + m_g \\ V = v_l m_l + v_g m_g \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} M v_l = v_l m_l + v_g m_g & (1) \\ V = v_l m_l + v_g m_g & (2) \end{cases} \begin{cases} m_g (v_l - v_g) = M v_l - V \\ m_l (v_g - v_l) = V - M v_g \end{cases}$$

$$m_g = \frac{M v_l - V}{v_l - v_g} = \frac{V_L - V}{v_l - v_g} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} V_L = M v_l \\ V_G = M v_g \end{cases}$$

de même $m_l = \frac{V_G - V}{v_g - v_l}$

■ On définit le titre massique x_i de la phase i :

$$x_i = \frac{m_i}{M} = \frac{n_i}{n_{tot}} = \text{titre molaire pour le corps pur}$$

■ Pour le corps pur diphasé, le *titre massique* et le *titre molaire* sont égaux. On parle alors de titre sans préciser massique ou molaire.

Par conservation de la masse, on a la relation $x_1 + x_2 = 1$.

On peut alors réécrire le résultat suivant sous une autre forme :

On peut réécrire les titre massiques en fonction de la position du système sur le palier (N) et les points d'ébullition (L) et de rosée (G) du diagramme :

$$x_g = \frac{NL}{GL} \quad \text{et} \quad x_l = \frac{GN}{GL}$$

Qui se réécrit sous la forme : $x_l NL + x_g NG = 0$

$$x_g = \frac{m_g}{M} = \frac{V_L - V}{V_L - V_G} = \frac{V - V_L}{V_G - V_L} = \frac{NL}{GL} \quad \text{De même} \quad x_l = \frac{V_G - V}{V_G - V_L} = \frac{GN}{GL}$$

À partir du titre, on peut calculer la valeur de toute grandeur thermodynamique intensive X pendant le changement d'état :

$$X(P_{eq}, T_{eq}, x_1) = x_1 X_{phase1}(P_{eq}, T_{eq}) + x_2 X_{phase2}(P_{eq}, T_{eq})$$

Exercice : On effectue le changement d'état de l'eau liquide vers l'eau sous forme de gaz à 100°C et 1 bar. On donne $h_{liq} = 410 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $h_{vap} = 2600 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ à cette température et cette pression. Au cours de l'expérience on s'arrête lorsque le volume de gaz est égale au volume du liquide.

1. Quel est le titre x_l ? et x_g ?
2. Calculer l'enthalpie massique du corps pur.

$$\boxed{1} \quad x_l = \frac{m_l}{m_l + m_g} = \frac{1}{1 + \frac{m_g}{m_l}}$$

$$m_l = V_l \rho_l \quad \text{et} \quad m_g = \frac{P V_g}{RT} \cdot M = \rho_g V_g$$

$$\rho_l \approx 1 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1} \\ \rho_g \approx 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\frac{m_g}{m_l} = \frac{\rho_g V_g}{\rho_l V_l} \quad \text{Or on sait que ici } V_g = V_l \text{ donc } \frac{m_g}{m_l} = \frac{\rho_g}{\rho_l} \approx 10^{-3}$$

donc $x_l \approx 1 - 10^{-3}$ \Rightarrow Quasiment tout est sous forme liquide.

$$\boxed{2} \quad h = x_l h_{liq} + x_g h_{gaz} \approx h_{liq}$$

3.4 Diagramme (P, v, T) d'un corps pur

On peut résumer tout les états possible d'un corps pur sous deux phase avec un diagramme (P, v, T).

On sait que **quelque soit la phase** il existe une équation d'état qui lie P, v et T . Les trois grandeurs sont reliés par une équations, donc l'équilibre d'un corps pur sur un diagramme (P, v, T) sera donné par une surface.

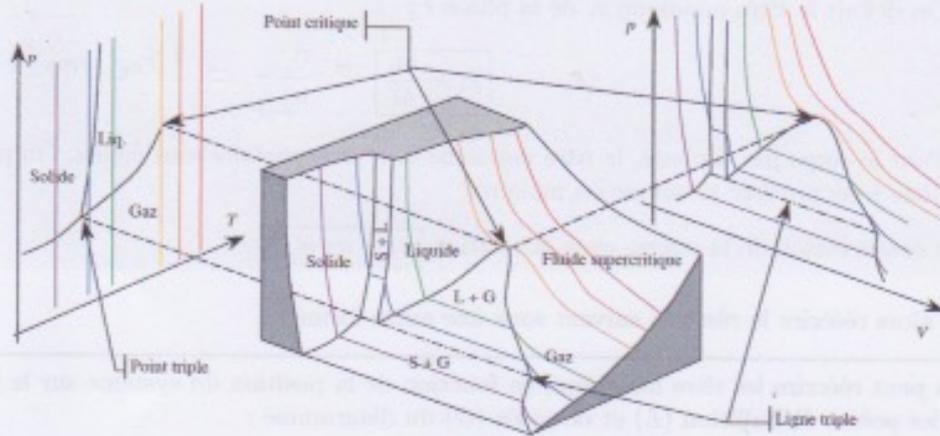


FIGURE 8 - Diagramme (P, v, T) pour un corps pur.

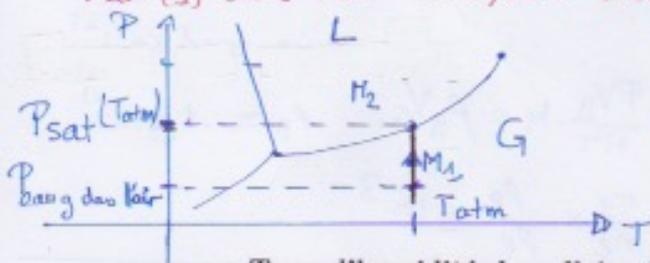
3.5 Complément culturel

Donnons quelques informations sur les manifestations de changements d'état dans la vie de tous les jours. Une première chose à noter est que généralement, les changements d'états que l'on observe dans la vie de tous les jours ne se font pas de manière état quasi-statique. **Dans la vie de tous les jours, l'eau n'est en général pas à l'état d'équilibre thermodynamique.** Mais ces phénomènes sont suffisamment lent pour ne pas être visible (ou difficilement).

- **Évaporation** : Une casserole pleine d'eau n'est pas en équilibre thermodynamique. L'eau liquide va subir un changement d'état pour passer sous forme gazeuse (évaporation⁴) afin que la pression de l'eau sous forme gazeuse augmente jusqu'à la valeur de saturation. Cependant, comme le système est ouvert sur l'extérieur, l'eau qui s'évapore ne contribue pas à augmenter la pression totale de l'eau sous forme gazeuse.

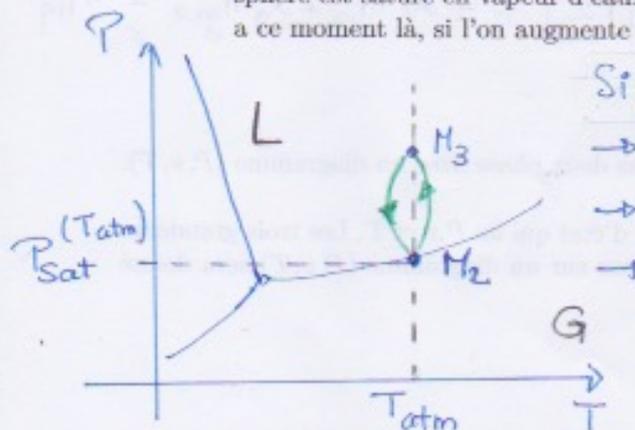
⚠ Pour l'eau dans l'atmosphère, il faut faire intervenir la pression partielle.

$P_{eau(g)} \text{ dans l'air} \approx 0,005 \text{ bar}$



L'eau sous forme liquide est à la pression $P_{eau(g)}$ dans l'air et la température T_{atm} → Elle n'est pas dans une zone d'équilibre. L'eau va donc se vaporiser pour augmenter $P_{eau(g)}$ dans l'air.
Passage $M_1 \rightarrow M_2$.

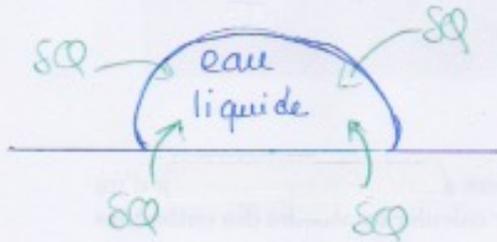
- **Taux d'humidité dans l'air** : Lorsque la pression partielle de l'eau est égale à P_{sat} , l'atmosphère est saturé en vapeur d'eau. On dit que le taux d'humidité est de 100%. Que se passe-t-il à ce moment là, si l'on augmente encore la pression partielle de l'eau dans l'air ?



Si à M_2 , on ajoute de l'eau sous forme gazeuse → On augmente P_{sat} → Passage $M_2 \rightarrow M_3$
→ il y a de l'eau sous forme gaz au point M_3
→ Instable donc le gaz se condense pour faire diminuer P → Passage $M_3 \rightarrow M_2$
→ Liquéfaction.

- **Refroidissement lors de l'évaporation** : Le changement d'état coûte une grande quantité d'énergie. Pour se vaporiser, l'eau dans la casserole doit puiser une partie de son énergie dans l'environnement extérieur, et donc le refroidit!

eau vapeur à
 $P < P_{\text{sat}}$



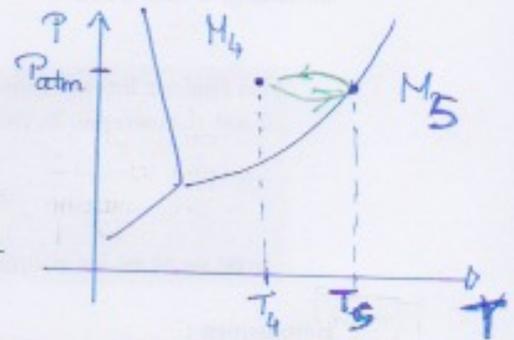
La goutte d'eau s'évapore ($M_1 \rightarrow M_2$)

$L_{\text{vap}} > 0$ donc il faut fournir de l'énergie à la goutte (SQ)

\Rightarrow L'atmosphère extérieur et la surface se refroidissent

- **Ébullition** : On fait chauffer une casserole d'eau. L'ébullition se passe dans un régime fortement hors-équilibre!

- Dans l'eau au fond de la casserole $P \approx P_{\text{atm}}$
- L'eau chauffe $M_4 \rightarrow M_5$
- M_5 : On crée du gaz \rightarrow le gaz remonte à la surface, de l'eau plus froide descend au fond de la casserole $M_5 \rightarrow M_4$



- **Brouillard et nuages** : La fumée que l'on voit au dessus de la casserole d'eau en train de bouillir n'est pas de la vapeur d'eau (la vapeur d'eau est invisible à l'œil nu). Le brouillard (et plus généralement les nuages) est composé de particules d'eau en suspension

4 Changement d'état d'un corps pur

Nous avons vu au début du cours que pour changer de phase, on devait apporter une quantité de chaleur mais qui ne faisait pas augmenter la température du système. Cette chaleur latente de changement d'état va créer une discontinuité dans les grandeurs thermodynamiques.

4.1 Variations des grandeurs thermodynamiques

4.1.1 Discontinuité de l'enthalpie

L'enthalpie massique de changement d'état de la phase 1 vers la phase 2 à la température T notée $h_{1 \rightarrow 2}(T)$ ou $\ell_{1 \rightarrow 2}(T)$ est la différence des enthalpies massiques du corps pur dans la phase 2 et dans la phase 1 à la même température T et sous la pression d'équilibre $P = P_{\text{eq}}(T)$:

$$\ell_{1 \rightarrow 2}(T) \triangleq h_2(T) - h_1(T)$$

Dans le cas particulier d'un changement d'état isobare, on peut identifier la chaleur latente de changement d'état avec la variation d'enthalpie.

4. Phénomène différent de la vaporisation par le fait que le changement d'état n'a pas lieu à une température ou pression d'équilibre entre les deux phases.

4.1.2 Discontinuité de l'entropie

$$dH = TdS - PdV \xrightarrow{\text{isobare}} dS = \frac{dH}{T}$$

Pour un changement d'état 1 → 2 effectué de manière quasi-statique isobare, la chaleur latente massique est liée à la variation d'entropie massique par la relation :

$$s_2(T) - s_1(T) = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

Extensif
 $S_2 - S_1 = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T}$

T est ici la température à laquelle le changement d'état a lieu.

4.2 Relation de Clapeyron

La relation de Clapeyron permet de relier la pression, la température et la chaleur latente lors d'un changement d'état. C'est cette relation qu'on utilise en pratique pour calculer les valeurs des enthalpies de changements d'états.

La chaleur latente massique (ou molaire) de changement d'état d'une phase 1 vers une phase 2 est donnée par la relation de Clapeyron :

$$\ell_{1 \rightarrow 2} = h_2(T) - h_1(T) = T(v_2 - v_1) \frac{dP_{eq}(T)}{dT}(T)$$

avec v_2 et v_1 les volumes massiques (ou molaires) de chacune des phases.

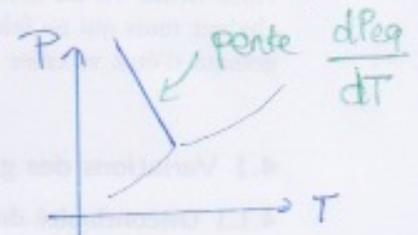
Remarques :

- Il s'agit bien d'une dérivée droite (et pas partielle) dans l'équation car à l'équilibre entre les phases 1 et 2, P_{eq} et T sont reliés par une unique équation (courbe d'équilibre sur le diagramme (P, T)).
- Pour être rigoureux, il faudrait mettre des indices eq à toutes les températures qui interviennent dans l'équation...
- Cette équation permet de calculer la forme des courbes d'équilibres dans les diagrammes (P, T) vus au début du cours.
- Avec cette formule, on retrouve la particularité de l'eau :

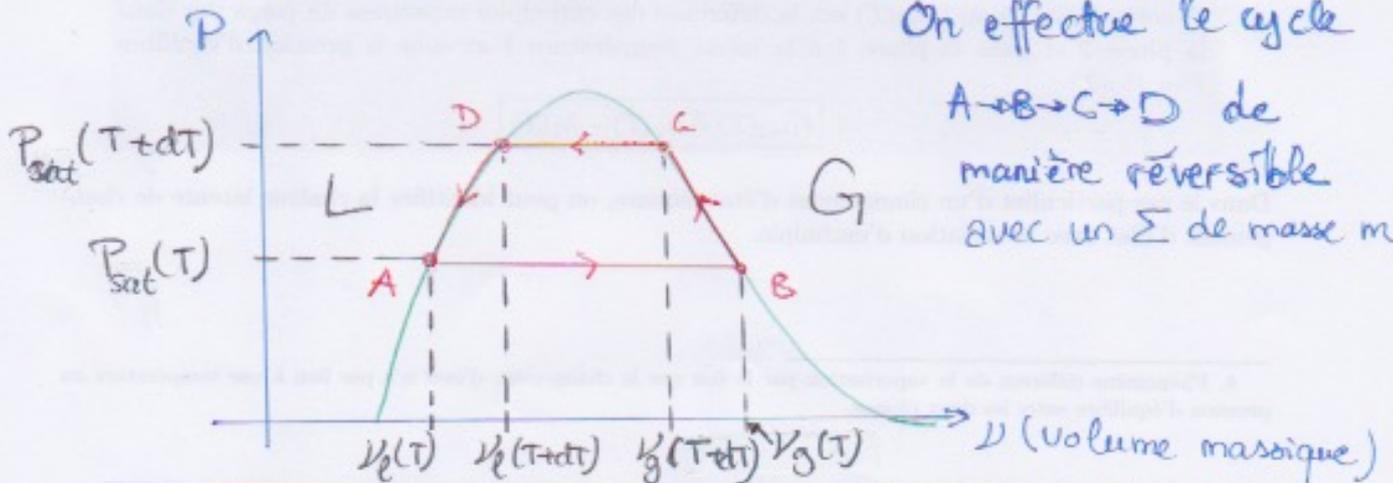
Si 1 : solide
2 : liquide

$$\frac{dP_{eq}}{dT} = \frac{L_{fusion}}{T(v_l - v_s)}$$

Or $v_l < v_s$
donc $\frac{dP_{eq}}{dT} < 0$



Démonstration de la relation de Clapeyron



Expression du travail au cours du cycle

$$\begin{aligned}
 W &= W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow D} + W_{D \rightarrow A} \\
 &= -P_{\text{sat}}(T) \cdot m [V_g(T) - V_l(T)] \\
 &\quad - P_{\text{sat}}(T) m [V_g(T+dT) - V_g(T)] \\
 &\quad - P_{\text{sat}}(T+dT) m [V_l(T+dT) - V_l(T+dT)] \\
 &\quad - P_{\text{sat}}(T) m [V_l(T) - V_l(T+dT)]
 \end{aligned}$$

⚠ Comme $T+dT \approx T$ les transformations $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$ sont considérées comme des transformations isobare

↑ Pour BC et DA les pressions sont à peu près $P_{\text{sat}}(T)$ car on cherche une relation à l'ordre 1 en dT donc on garde l'ordre 1 en P_{sat}

DL : $V_l(T+dT) = V_l(T) + \frac{dV_l}{dT} dT$ $P_{\text{sat}}(T+dT) = P_{\text{sat}}(T) + dP_{\text{sat}}$

à l'ordre 1 :

$$W = m \left[-P_{\text{sat}}(V_g - V_l) - P_{\text{sat}}(dV_g) - P_{\text{sat}}(V_l + dV_l - (V_g + dV_g)) - dP_{\text{sat}}(V_l + dV_l - (V_g + dV_g)) - P_{\text{sat}}(dV_l) \right]$$

$$W = m dP_{\text{sat}}(V_g + dV_g - (V_l + dV_l)) \approx m dP_{\text{sat}}(V_g - V_l)$$

Expression de la chaleur Q reçue

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{tot}} &= mL_{\text{vap}}(T) + m c_g dT - mL_{\text{vap}}(T+dT) - m c_l dT \\
 &= -m dL_{\text{vap}} + m(c_g - c_l) dT
 \end{aligned}$$

⚠ Approx isobare donc $dH = C_p dT = S Q$

↳ Capacité massique à pression constante

Application du 1^{er} et 2nd Principe :

• $\Delta U = 0 = W_{\text{tot}} + Q_{\text{tot}} = [V_g(T) - V_l(T)] dP_{\text{sat}} - dL_{\text{vap}} + (c_g - c_l) dT = 0$

$\Rightarrow \frac{dP_{\text{sat}}}{dT} (V_g(T) - V_l(T)) = \frac{dL_{\text{vap}}}{dT} + (c_l - c_g)$ (1)

⚠ Approx que $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$ se passent à la température T

• $\Delta S = 0$ et $S_i = 0$ (réversible)

$0 = \frac{L_{\text{vap}}(T)}{T} - c_l \frac{dT}{T} - \frac{L_{\text{vap}}(T+dT)}{T+dT} + c_g \frac{dT}{T}$

$0 = -\frac{d}{dT} \left(\frac{L_{\text{vap}}(T)}{T} \right) - (c_l - c_g) \frac{dT}{T}$ (2)

(1) et (2) :

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} (V_g - V_l) \cdot T = L_{\text{vap}}(T) = L_{1 \rightarrow 2}(T)$$

4.3 Application à l'équilibre liquide-vapeur

Cherchons à trouver une relation simple entre la pression d'équilibre et la température d'équilibre lors du changement d'état de l'eau.

Hypothèses simplificatrices :

- La vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait.
- Le volume massique de la vapeur est très grand devant celui du liquide. $v_g \gg v_l$
- On néglige la dépendance en température de la chaleur latente du changement d'état.

$$L_{vap}(T) = h_g(T) - h_l(T) \approx h_g - h_l \text{ indépendant de } T \quad (\text{Vrai si on est loin du point critique})$$

Relation de Clapeyron : $L_{l \rightarrow g} = T(v_g - v_l) \frac{dP_{eq}}{dT} \approx T v_g \frac{dP_{eq}}{dT}$

$$v_g = \frac{V}{m} = \frac{RT}{PM} \quad \text{d'où} \quad L_{l \rightarrow g} = T \cdot \frac{RT}{PM} \cdot \frac{dP_{eq}}{dT} \Rightarrow \frac{dP_{eq}}{P_{eq}} = \frac{M}{R} L_{l \rightarrow g} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{P_{eq}(T_2)}{P_{eq}(T_1)}\right) = \frac{L_{l \rightarrow g} M}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (\Leftrightarrow) \quad P_{eq}(T_2) = P_{eq}(T_1) e^{\frac{LM}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]}$$

Application au phénomène de Cavitation :

Lors de la rotation, la pression au niveau de l'hélice peut descendre jusqu'à



Pour l'eau

$$T_1 = 373 \text{ K}$$

$$P_{eq}(T_1) = 10^5 \text{ Pa}$$

$$L_{l \rightarrow g} = 2500 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

Dans l'atmosphère, l'eau bout à 100°C

Dans l'océan $T_2 = 10^\circ\text{C}$ Que vaut $P_{eq}(T_2)$?

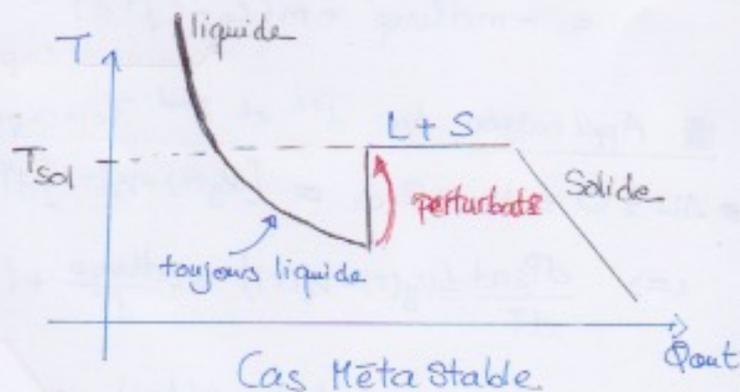
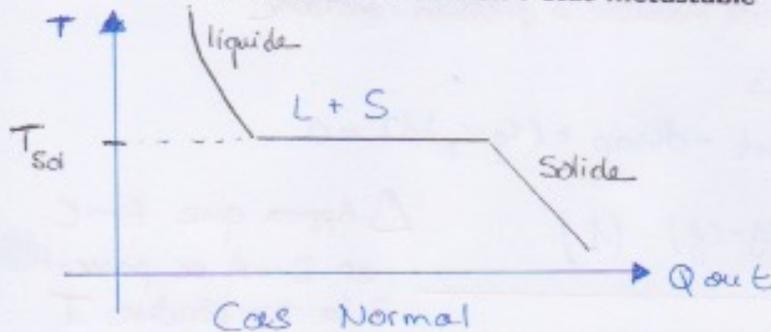
10^2 bar

L'hélice de bateau est endommagée par la destruction de bulles qui apparaissent lors de la rotation.

↳ Vaporisation.

On trouve $P_{eq}(T_2) = 10^{-2} \text{ bar}$

4.4 Retard à la transition : état métastable



État métastable : L'eau reste liquide à une température et une pression où il devrait être solide. Une faible perturbation le ramène dans l'état stable très rapidement.

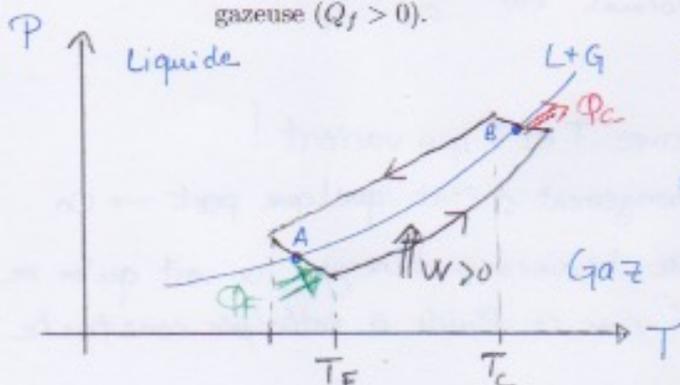
5 Utilisation des changements d'états pour les machines thermiques

Nous avons vu que les changements d'états emmagasinent beaucoup d'énergie. Dans la plupart des réfrigérateurs et pompes à chaleur, on tire profit de cette propriété en utilisant les changements d'états de l'agent thermique pour échanger beaucoup de chaleur.

5.1 Représentation avec le diagramme (P, V)

Rappelons les quatre étapes du cycle d'un réfrigérateur :

- La compression : Le système sous forme de gaz est comprimé ($W > 0$).
- La condensation : Le système est mis en contact avec la source chaude : il passe sous forme liquide ($Q_c < 0$).
- La détente : Le système subit une détente qui le refroidit.
- L'évaporation : Au contact de la source froide, le système passe de la phase liquide à la phase gazeuse ($Q_f > 0$).



Les étapes importantes sont au niveau des points A et B.

On ne sait pas très bien l'allure des courbes de chaque étape dans ce diagramme.
 ↳ Pas une bonne représentation.

On voit que les étapes importantes du cycle sont représentées par des points sur le diagramme (P, V) .
 On va donc représenter différemment le cycle.

5.2 Nouveau diagramme : Représentation dans l'espace (T, s)

On représente en ordonnée la température T ce qui permet de bien visualiser le changement d'état.

En abscisse, on représente l'entropie massique (ou molaire) s , ce qui permet de pouvoir travailler avec le même diagramme quelque soit la taille du système.

- Courbes Isobares (en rouge) :

Lors du changement d'état :

Isobare $\Rightarrow P = \text{cste}$ Or si on fait un changement d'état à $P = \text{cste}$, alors la température est aussi constante.

\Rightarrow Droites horizontales dans le diagramme (T, s)

Partie gazeuse :

$$\text{On a } dH = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{isobare}}}{C_p} dT = T ds + v dP = T ds \quad \text{d'où } ds = C_p \frac{dT}{T}$$

Si C_p est est $T = \text{cte} \cdot e^{\frac{s}{C_p}}$ donc les courbes isobares dans le diagramme (T, s) sont des branches d'exponentielles. (pour la partie gaz)

• Courbes Isochores (en vert) :

Lors du changement d'état : Difficile à tracer !

On peut juste dire que si l'on part d'un liquide à un certain volume et qu'on le vaporise à volume constant, alors le gaz créé est sous très forte pression \Rightarrow la température augmente.

Partie gazeuse :

$$dU = C_V dT = TdS - PdV = TdS \quad \text{De même, on obtient } T = C^{\text{te}} \cdot e^{S/C_V}$$

\uparrow isochore

On voit que les exponentielles ont une croissance plus rapide que pour les isobares.

• Courbes Isenthalpiques (en bleu) : Normal car $\frac{1}{C_p} < \frac{1}{C_V}$

Lors du changement d'état :

C'est un cas rare où l'on change d'état avec T et P qui varient !

Si on fixe H, on doit prendre l'énergie de changement d'état quelque part \rightarrow On diminue la température fortement \Rightarrow Nécessite beaucoup d'énergie, on voit qu'on ne peut pas effectuer le changement d'état 'complet' pour ce fluide à enthalpie constante.

Partie Gazeuse :

Pour un gaz parfait, d'après la seconde loi de Joule $H = f(T) \quad \frac{dH}{dT} = C_p = C^{\text{te}}$

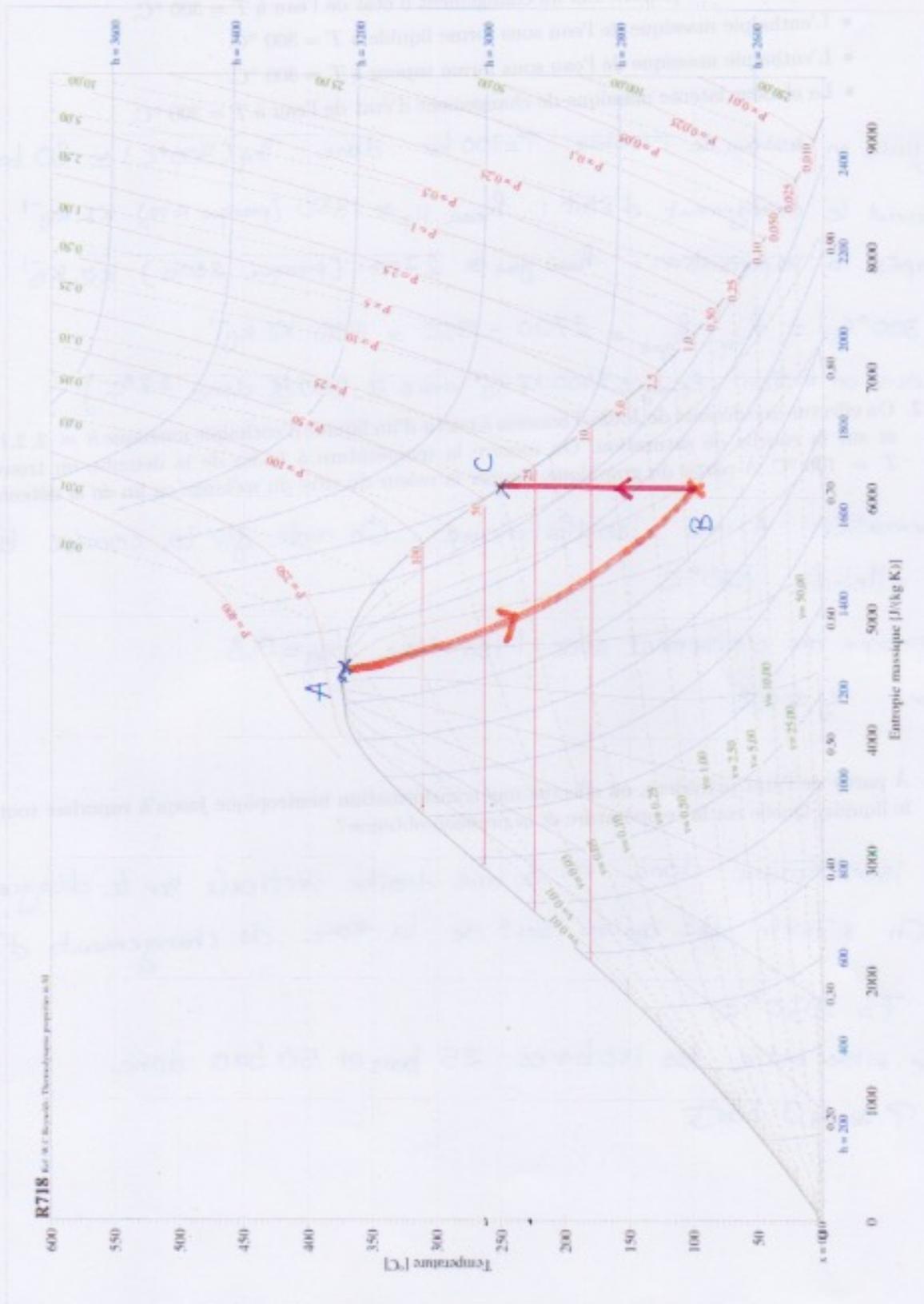
donc pour $dH=0 \Rightarrow dT=0$, on a une droite horizontale.

On voit que c'est vrai loin du changement d'état, mais proche du changement d'état, les interactions sont importantes, donc on a plus le comportement de gaz parfait.

• Courbes iso-titre en vapeur (en noir) :

Sur ces courbes $x_g = C^{\text{te}}$ et comme $x_g + x_l = 1$, on a aussi $x_l = C^{\text{te}}$

Les courbes isotitre $x_g = 1$ et $x_g = 0$ sont les limites de la zone de changement d'état.



5.3 Exercice : Lecture et utilisation du diagramme

1. À partir du graphique, donner les valeurs des constantes suivantes :

- La pression d'équilibre lors du changement d'état de l'eau à $T = 300^\circ\text{C}$.
- L'enthalpie massique de l'eau sous forme liquide à $T = 300^\circ\text{C}$.
- L'enthalpie massique de l'eau sous forme vapeur à $T = 300^\circ\text{C}$.
- La chaleur latente massique de changement d'état de l'eau à $T = 300^\circ\text{C}$.

■ On est un peu en dessous de l'isobare $P = 100 \text{ bar}$ donc $P_{\text{eq}}(300^\circ\text{C}) \approx 80 \text{ bar}$

■ Juste avant le changement d'état : $h_{\text{eau liq}} \approx 1350$ (presque 1400) $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

■ Juste après la vaporisation : $h_{\text{eau gaz}} \approx 2700$ (presque 2800) $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

■ $l_{e \rightarrow g}(300^\circ\text{C}) = h_{\text{liq}} - h_{\text{gaz}} = 2700 - 1350 = 1350 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

(Dans le cours on a écrit $l_{e \rightarrow g} = 2400 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ mais à 300 K donc 27°C)

 2. On effectue une détente de Joule-Thomson à partir d'un liquide d'enthalpie massique $h = 2,2 \cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et sur la courbe de saturation. On mesure la température à la fin de la détente, on trouve $T = 100^\circ\text{C}$. À partir du graphique, donner la valeur du titre du mélange en fin de la détente.

Transformation $A \rightarrow B$ isenthalpique. On reste sur la courbe bleue jusqu'à atteindre 100°C .

On est presque au croisement avec l'iso-titre $x_g = 0,8$.

donc $x_g \approx 0,8$

3. À partir de l'état précédent, on effectue une transformation isentropique jusqu'à vaporiser tout le liquide. Quelle est la température et la pression obtenue ?

$B \rightarrow C$ isentropique donc on a une droite verticale sur le diagramme (T, S) . On s'arrête dès qu'on sort de la zone de changement d'état

On lit $T = 250^\circ\text{C}$

et on se situe entre les isobares 25 bars et 50 bars donc

$P \approx 40 \text{ bars}$