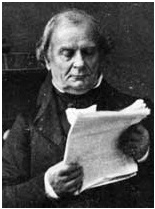


TH4 : Transitions de phase

Le développement des machines à vapeur (bateaux, locomotives, etc.), qui a révolutionné durant le XIX^e siècle le transport de passagers et des marchandises, est une conséquence directe des travaux effectués sur le changement d'état liquide-vapeur par de nombreux physiciens et ingénieurs (l'Écossais James Watt (1736-1819), les français Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850) et Henri-Victor Regnault (1810-1878)).

Dans le courant du XX^e siècle, les travaux sur les changements d'états des solides ont amélioré considérablement les conditions d'obtention de pressions élevées. Ainsi le diamant artificiel a pu être synthétisé en 1956 sous une pression d'environ 150 000 bar et à 2000 °C.

Ces recherches ont ainsi permis d'affiner les connaissances des propriétés de la matière (conductibilité électrique et thermique, par exemple) et de découvrir de nouveaux états de la matière (différentes variétés de glace, nouvelle variété allotropique du phosphore).



Le physicien et ingénieur français Emile Clapeyron (1799-1864) a étudié à l'École Polytechnique puis à l'École de Mines de Paris. Dès 1820, il part en Russie, où il enseigne l'ingénierie puis contribue à la construction d'édifices architecturaux. Revenu en France en 1830, il développe les travaux thermodynamiques de Carnot, étudie en particulier les transitions de phase, et introduit un type de diagramme qui porte son nom aujourd'hui.

Plan du cours

I Corps pur sous différentes phases	2	III Bilan enthalpique pour une transition de phase	8
I.1 Rappels	2	III.1 Enthalpie de changement d'état	8
I.2 Diagramme de phase d'un corps pur	2	III.2 Bilan enthalpique en présence d'un changement d'état	9
I.3 Diagramme (P, T)	3	IV Bilan entropique pour une transition de phase	11
II Étude de l'équilibre liquide-vapeur	5	IV.1 Entropie de changement d'état	11
II.1 Diagramme (P, v) = diagramme de Clapeyron	5	IV.2 Bilan entropique en présence d'un changement d'état	12
II.2 Composition d'un mélange diphasé	6		

À savoir par ♥

- ✓ Connaître l'allure du diagramme de phase (P, T) , le point triple, le point critique.
- ✓ Connaître l'allure du diagramme de Clapeyron.
- ✓ Formule du titre massique.
- ✓ Formule entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase.

À savoir faire ✍

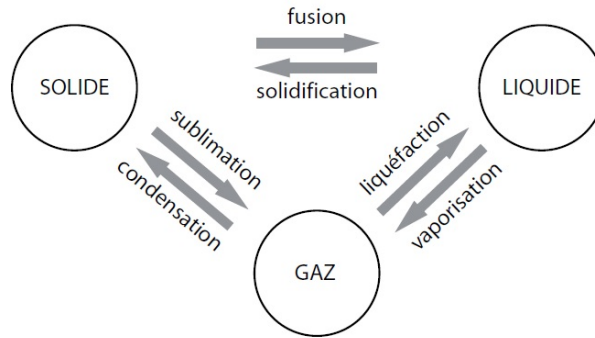
- ✓ Analyser un diagramme de phase expérimental (P, T) .
- ✓ Positionner les phases dans un diagramme (P, T) ou (P, v) .
- ✓ Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point du diagramme de Clapeyron (P, v) .
- ✓ Déterminer la composition finale d'un système à l'issue d'une transformation.
- ✓ Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et appliquer le premier principe en prenant en compte les notions de phase.
- ✓ Utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase.

I Corps pur sous différentes phases

I.1 Rappels

♥ Définition

Phase : Une phase est une partie d'un système dans laquelle les variables d'état intensives sont des fonctions continues de l'espace. Suivant les conditions de pression et de température, un corps peut se présenter sous différentes phases (ou états physiques) : solide, liquide, gaz. Quand il passe d'une phase à l'autre, on parle de transition de phase ou changement d'état.

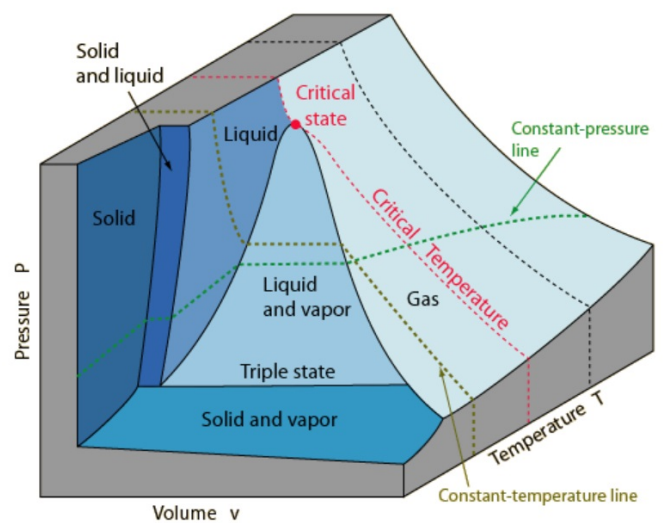


💡 Remarques

- Une frontière entre deux phases correspond à une discontinuité des variables d'état (exemples : la masse volumique, l'indice de réfraction, l'enthalpie massique, etc.).
- Un système comportant une seule phase est monophasé, s'il en contient deux il est diphasé, trois triphasé.
- Il n'existe qu'une seule forme de liquide ou de gaz pour un même corps pur. Mais il peut exister plusieurs phases solides différentes pour le même corps pur : il présente plusieurs variétés allotropiques, c'est par exemple le cas du carbone (graphite et diamant) ou l'eau (11 types de glace différents).

I.2 Diagramme de phase d'un corps pur

L'état d'un corps pur est déterminé par le triplet (P, v, T) que l'on peut représenter par un point dans un diagramme à 3 dimensions (P, v, T) . Ce diagramme est une surface car les équations d'état des différentes phases impliquent que les trois variables ne sont pas indépendantes les unes des autres.



♥ Définition

Diagramme de phase : c'est une représentation graphique qui cartographie la ou les phase(s) stable(s) d'un échantillon de corps pur en fonction de deux variables d'état, la plupart du temps intensives.



Remarques

- Un diagramme de phase est la projection du diagramme à trois dimensions (P, T, v) .
- Avec les 3 couples de variables possibles, on obtient 3 diagrammes différents :
 - Coordonnées (P, T) : diagramme de phases
 - Coordonnées (P, v) : diagramme des isothermes de Clapeyron
 - Coordonnées (T, v) : diagramme isobare

1.3 Diagramme (P, T)

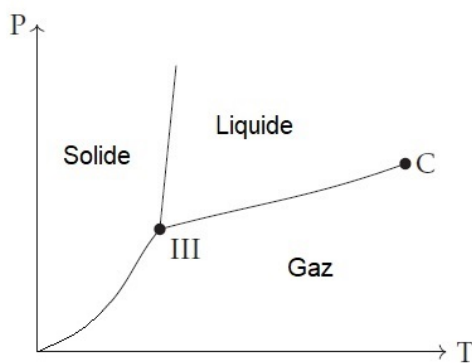


Définition

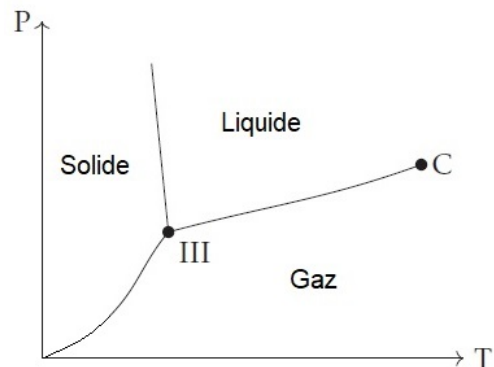
Diagramme (P, T) : Un diagramme pression-température d'un corps pur représente l'état thermodynamique d'un corps pur en fonction de sa pression (en ordonnée) et sa température (en abscisse). Ce diagramme répertorie la ou les phase(s) stable(s) d'un corps pur selon la température et la pression.



Méthode : Lecture du diagramme (P, T)



a) Dans la plupart des cas



b) Dans certains cas (comme l'eau)

On observe :

- 3 zones de stabilité : solide (basse température et haute pression) ; gaz (basse pression et haute température) ; liquide (pression et température intermédiaire).
- 2 points particuliers : le point triple III et le point critique C (voir définitions page suivante).
- 3 courbes d'équilibre entre deux phases :
 - la courbe de fusion ou de solidification : équilibre solide \leftrightarrow liquide, elle commence au point triple III.
 - la courbe de vaporisation ou de liquéfaction : équilibre liquide \leftrightarrow gaz, elle commence au point triple III et se termine au point critique C.
 - la courbe de sublimation ou de condensation : équilibre solide \leftrightarrow gaz, elle passe par l'origine ($P = 0$ et $T = 0$) et se termine au point triple III.



Remarques

- Les courbes d'équilibre traduisent qu'à T donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule pression et réciproquement, à P donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule température.
- Un diagramme (P, T) est une projection de la surface de phases complète de la figure du

l.2 le long de l'axe des volumes molaires. En un point du diagramme de phases le volume molaire n'est à priori pas connu et doit être déterminé à partir de l'équation d'état de la phase concernée.

- Sur le diagramme (P, T) seules les projections des points de la surface des phases (l.2) correspondent à un état d'équilibre (remarque aussi valable pour le diagramme de Clapeyron).



Définitions

Pression de vapeur saturante : La pression d'équilibre liquide-gaz à la température T est appelée pression de vapeur saturante et est notée $P_{\text{sat}}(T)$.

Point triple : c'est le point du diagramme (P, T) où les trois phases : gaz, liquide et solide, coexistent à l'équilibre.

Point critique : C'est le point du diagramme (P, T) au-delà duquel le changement d'état liquide-gaz n'est plus visible. Au-delà de ce point, on parle de fluide hypercritique ou supercritique (au sens de « au-delà du point critique »), il n'y a plus de distinction entre gaz et liquide. ▶ Expérience filmée ici.



Exercice de cours (A) : Ébullition de l'eau

- Q1. Comment évolue la température de changement d'état liquide/gaz de l'eau avec la pression ?
- Q2. Que peut-on dire de la cuisson à 2000 m d'altitude où règne une pression de 0,8 bar ?
- Q3. Quel est l'intérêt de la cocotte minute ?

II Étude de l'équilibre liquide-vapeur

II.1 Diagramme (P, v) = diagramme de Clapeyron

Le diagramme (P, T) ne permet pas de connaître la proportion du corps pur dans les deux phases lors d'un équilibre diphasé. On s'intéresse dans cette partie, et jusqu'à la fin du chapitre, à l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur.

Pour obtenir un diagramme d'évolution de la pression en fonction du volume massique, on réalise une **compression isotherme** à une température $T \in [T_{III}, T_C]$ constante d'un corps pur de masse m (système fermé) initialement sous forme vapeur.

On mesure la pression et le volume V (pour obtenir le volume massique $v = V/m$) du système, ce qui permet de tracer l'isotherme dans le diagramme (P, v) .

Pour une isotherme de température T inférieure à la température du point critique du corps étudié, on observe le changement d'état du gaz en liquide lorsque la pression augmente.

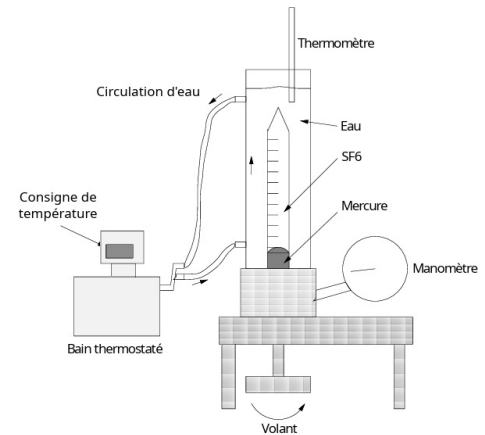
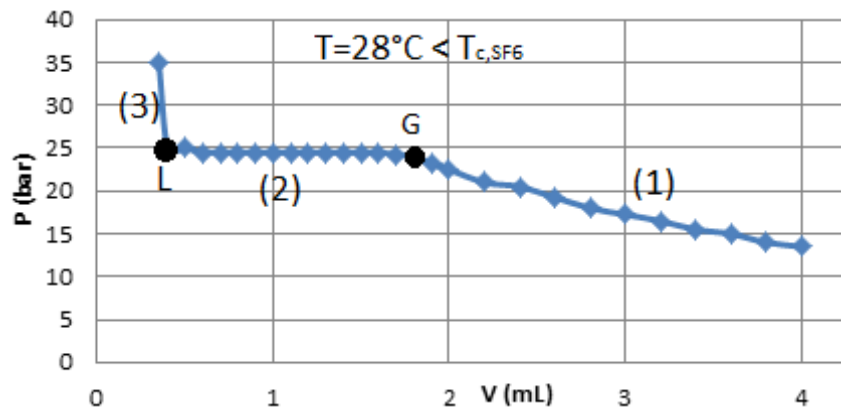
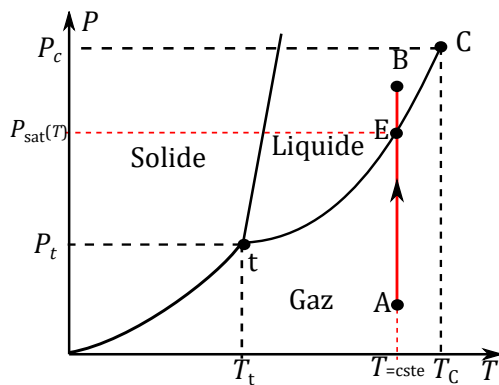


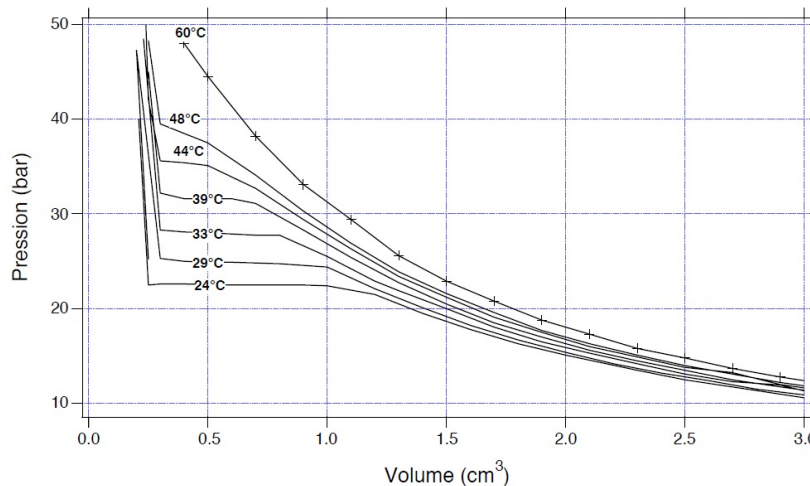
Schéma ci-contre : Montage expérimental d'étude de l'équilibre liquide-vapeur de SF_6



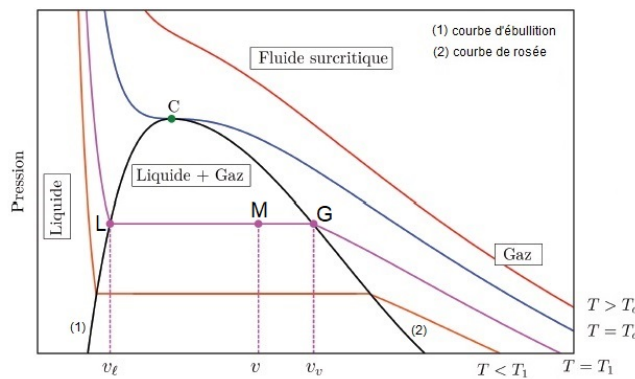
On distingue plusieurs étapes lors de la compression isotherme :

- **1^{re} étape** ($P < P_{\text{sat}}(T)$) : **compression isotherme du gaz seul**. On parle de vapeur sèche. Pour les faibles pressions, le gaz peut être assimilé à un gaz parfait, la loi $PV = \text{cte}$ est alors suivie (hyperbole).
- **2^e étape** (entre L et G) : **équilibre liquide-vapeur**
 - En G : $P = P_{\text{sat}}(T)$ et la première goutte de liquide apparaît.
 - Entre L et G : Le gaz se liquéfie progressivement, le gaz et le liquide coexistent à l'équilibre, la température étant fixée (compression isotherme), la pression reste constante et égale à la pression de vapeur saturante à la température T , notée $P_{\text{sat}}(T)$. On parle de vapeur saturante.
 - En L : $P = P_{\text{sat}}(T)$ et la dernière bulle de gaz disparaît.
- **3^e étape** ($P > P_{\text{sat}}(T)$) : **compression isotherme du liquide seul**. Un liquide est quasiment incompressible, donc le volume varie très peu avec la pression, il s'agit d'une courbe quasiment verticale.

On recommence l'expérience pour différentes températures et on trace alors un réseau d'isothermes appelées **isothermes d'Andrews** dans le diagramme de Clapeyron (P, v).



★ **Méthode : Comprendre un diagramme de Clapeyron**



- À une température $T < T_C$ et une pression $P_{\text{sat}}(T)$ données, les différents états **M** d'équilibre liquide-gaz possibles sont situés sur le segment **[LG]**.
 - En **L**, il n'y a qu'une bulle de gaz, le liquide est quasi-pur : le volume massique $v_L(T)$ du point **L** constitue donc le volume massique du liquide pur à $(T, P_{\text{sat}}(T))$ données.
 - En **G**, il n'y a qu'une goutte de liquide, le gaz est quasi-pur : le volume massique $v_G(T)$ du point **G** constitue donc le volume massique du gaz pur à $(T, P_{\text{sat}}(T))$ données.
- ▶ vidéo intéressante ici

II.2 Composition d'un mélange diphasé

♥ **Définitions**

On considère une masse m d'un corps pur à l'équilibre liquide-gaz. Pour quantifier la composition du mélange, on définit les grandeurs :

- **Fraction massique (ou titre massique) en gaz :**

$$x_G = \frac{\text{masse du corps pur sous forme gazeuse}}{\text{masse totale du corps pur}} = \frac{m_G}{m}$$

On a donc :

- **Fraction massique (ou titre massique) en liquide :**

$$x_L = \frac{\text{masse du corps pur sous forme liquide}}{\text{masse totale du corps pur}} = \frac{m_L}{m}$$

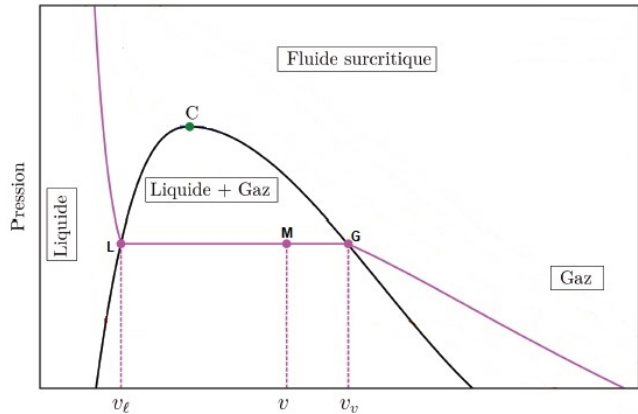
$$x_G + x_L = 1$$

♥ Formule

Théorème des moments :

Le titre massique en vapeur est donné par :

$$x_G = \frac{LM}{LG} = \frac{v - v_L}{v_G - v_L}$$



🔪 Démonstration

Démontrer le théorème des moments.

💡 Remarque

Pour diminuer leur encombrement, les fluides sont en général stockés dans une bouteille sous la forme d'un mélange liquide-gaz. Une grande proportion de liquide permet de stocker une masse plus grande dans la bouteille. Cependant cela peut poser un problème de sécurité s'il se produit un échauffement accidentel de la bouteille : on a alors une évolution à $v = \text{cte}$ (le système étant fermé, si le volume est constant, le volume massique sera constant aussi).

- Si $v_M < v_C$, une augmentation de la température déplace l'équilibre en faveur du liquide jusqu'à disparition de la dernière bulle de vapeur. Si le système est tout liquide, une augmentation de température sera alors à l'origine d'une augmentation considérable de la pression. Danger !
- Si $v_N > v_C$, une augmentation de la température déplace l'équilibre en faveur du gaz. Ainsi le système peut devenir entièrement gazeux. Ensuite une augmentation de la température conduira à une augmentation de pression mais en proportion beaucoup plus faible.

⇒ Il est donc très important que le volume massique du fluide stocké soit supérieur au volume massique critique.

III Bilan enthalpique pour une transition de phase

III.1 Enthalpie de changement d'état

♥ Définitions

Enthalpies de transition de phase : L'enthalpie de transition de phase $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$ est égale au transfert thermique Q nécessaire pour faire passer réversiblement le corps pur de la phase φ_1 à la phase φ_2 en maintenant T et $P = P_{\text{éq}}(T)$ constantes.

On la calcule en faisant la différence des enthalpies molaires du corps pur dans la phase φ_2 et dans la phase φ_1 , à la même température T et à la pression d'équilibre $P = P_{\text{éq}}(T)$:

$$\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} H_m(T) = H_{m,\varphi_2}(T) - H_{m,\varphi_1}(T) \quad \text{en } \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On a une relation similaire pour l'enthalpie massique de changement d'état :

$$\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} h(T) = h_{\varphi_2}(T) - h_{\varphi_1}(T) \quad \text{en } \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Pour les différentes transitions de phases, on a :

- Enthalpie massique de **fusion** à T_{fus} : $\Delta_{\text{fus}} h(T_{\text{fus}}) = h_L(T_{\text{fus}}) - h_S(T_{\text{fus}}) = -\Delta_{\text{sol}} h(T_{\text{fus}})$
- Enthalpie massique de **vaporisation** à T_{vap} : $\Delta_{\text{vap}} h(T_{\text{vap}}) = h_V(T_{\text{vap}}) - h_L(T_{\text{vap}}) = -\Delta_{\text{liq}} h(T_{\text{vap}})$
- Enthalpie massique de **sublimation** à T_{sub} : $\Delta_{\text{sub}} h(T_{\text{sub}}) = h_V(T_{\text{sub}}) - h_S(T_{\text{sub}}) = -\Delta_{\text{cond}} h(T_{\text{sub}})$



Remarques

- Les enthalpies de fusion, de vaporisation et de sublimation sont positives (il faut apporter de l'énergie pour effectuer le changement d'état), négatives pour les transitions inverses (elles libèrent de l'énergie).
- En cas de changement d'état partiel d'une phase φ_1 à une phase φ_2 , à la température T constante, au cours duquel, la fraction massique du corps pur dans la phase φ_2 passe de x_{2i} à x_{2f} , l'enthalpie du système (de masse totale m) varie de :

$$\Delta H = m(x_{2f} - x_{2i})\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} h(T_{12})$$

On aura la même relation pour l'entropie de changement d'état :

$$\Delta S = m(x_{2f} - x_{2i})\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} s(T_{12})$$

III.2 Bilan enthalpique en présence d'un changement d'état

★ Méthode

Bilan énergétique en présence de changement d'état

① Définir précisément le système fermé étudié et la surface fermée de contrôle.

② Préciser proprement les états d'équilibre initial et final du système étudié.

Lister les paramètres connus pour les deux états et préciser la nature particulière de la transformation :
adiabatique, isotherme, ...

$$\begin{array}{rcl}
 \text{EI} & \rightarrow & \text{EF} \\
 \Sigma_1 & T_{1I} = & T_F = \\
 & P_{1I} = & \\
 & V_{1I} = & P_F = \\
 \Sigma_2 & T_{2I} = & \\
 & P_{2I} = & V_F = \\
 & V_{2I} = &
 \end{array}$$

Si le système étudié est constitué de deux sous systèmes dont les états initiaux sont différents, séparer le système en deux sous-systèmes : $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$.

③ Dans le cas d'une transformation monobare avec $P_I = P_{\text{ext}} = P_F$, écrire le premier principe sous la forme :

$$\Delta H = W' + Q$$

où W' est le travail autre que celui des forces de pression.

④ Utiliser l'extensivité de l'enthalpie : $\Delta H(\Sigma) = \Delta H(\Sigma_1) + \Delta H(\Sigma_2)$ et exprimer la variation de l'enthalpie pour chaque sous-système :

- Pour cela, définir un **chemin fictif** menant de l'état initial à l'état final faisant apparaître des étapes au cours desquelles, il se produit :
 - soit un changement d'état isobare et isotherme ;
 - soit un changement de température du (sous-)système sans changement d'état.
- Exprimer la variation d'enthalpie pour chaque étape du chemin fictif :
 - changement d'état complet du (sous-)système ($\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$) : $\Delta H = m\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} h(T)$;
 - ch^{gt} d'état partiel du (sous-)système ($\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$) : $\Delta H = m(x_{2f} - x_{2i})\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} h(T)$
 - changement de température du (sous-)système : $\Delta H = C_P \Delta T$

⑤ Exprimer les travaux W' autres que celui des forces de pression reçus par le système Σ .

⑥ Exploiter le premier principe pour en déduire la quantité recherchée (un transfert thermique, une masse, une température).

Exercice de cours (B) : Préparation d'un thé glacé

On souhaite réaliser du thé glacé, en mettant un volume $V_1 = 500 \text{ mL}$ d'eau liquide à $T_1 = 20,0^\circ \text{C}$ dans un thermos avec 4 glaçons de $8,0 \text{ g}$ à $T_2 = -18^\circ \text{C}$.

Données :

- Enthalpie massique de fusion de l'eau à 0°C : $\Delta_{\text{fus}} h(T_0 = 0^\circ \text{C}) = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_\ell = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Capacité thermique massique de l'eau solide (glace) : $c_g = 2,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Q1. Montrer que la variation d'enthalpie du système dans le thermos est nulle.

- Q2. En utilisant le fait que l'enthalpie est additive et que c'est une fonction d'état, en déduire l'expression de la variation de l'enthalpie au cours de cette transformation en fonction de c_g , c_ℓ , $\Delta_{\text{fus}}h(T_0 = 0^\circ\text{C})$, les volumes et les températures. On fera l'hypothèse qu'à l'état final, le système est entièrement liquide.
- Q3. En déduire la température finale du système.
- Q4. Déterminer l'état final du système si on ajoute 15 glaçons.

IV Bilan entropique pour une transition de phase

IV.1 Entropie de changement d'état

♥ Définitions

Entropie de transition de phase : L'entropie molaire de changement d'état (= de transition de phase) d'un corps pur passant de la phase φ_1 à la phase φ_2 , à la température T et à la pression d'équilibre $P = P_{\text{eq}}(T)$, est la différence des entropies molaires d'un corps pur dans la phase φ_2 et dans la phase φ_1 , à la même température T et à la pression d'équilibre $P = P_{\text{eq}}(T)$:

$$\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} S_m(T) = S_{m,\varphi_2}(T) - S_{m,\varphi_1}(T) \quad \text{en } \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On a une relation similaire pour l'entropie massique de changement d'état :

$$\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} s(T) = s_{\varphi_2}(T) - s_{\varphi_1}(T) \quad \text{en } \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$$

- **Entropie massique de fusion :**

$$\Delta_{\text{fus}} s(T) = s_L(T) - s_S(T) = -\Delta_{\text{sol}} s(T)$$

- **Entropie massique de vaporisation :**

$$\Delta_{\text{vap}} s(T) = s_V(T) - s_L(T) = -\Delta_{\text{liq}} s(T)$$

- **Entropie massique de sublimation :**

$$\Delta_{\text{sub}} s(T) = s_V(T) - s_S(T) = -\Delta_{\text{cond}} s(T)$$

Lien avec l'enthalpie de changement d'état : Au cours d'un changement d'état $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$ ayant lieu à la température constante du changement d'état T , l'enthalpie massique et l'entropie massique de changement d'état sont reliées par :

$$\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} s(T) = \frac{\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} h(T)}{T}$$

💡 Remarque

L'entropie est directement liée au désordre dans le système (\rightarrow chapitre 19) : l'entropie est d'autant plus élevée que le désordre est important. L'état gazeux présente un désordre nettement plus important que l'état liquide, donc l'entropie d'un corps pur augmente lorsqu'il passe de l'état liquide à l'état gazeux, donc $\Delta_{\text{vap}} s(T) > 0$, donc $\Delta_{\text{vap}} h(T) > 0$. De façon générale, l'entropie augmente quand on passe à un état moins ordonné.

IV.2 Bilan entropique en présence d'un changement d'état

★ Méthode

Variation d'entropie en présence d'un changement d'état : On procède de façon analogue au bilan d'enthalpie :

- ① Définir un **chemin fictif** menant de l'état initial à l'état final faisant apparaître des étapes au cours desquelles, il se produit :
 - soit un changement d'état isobare et isotherme, P et T du (sous-)système sont constantes
 - soit un changement de température du (sous-)système sans changement d'état
- ② Exprimer la variation d'entropie pour chaque étape du chemin fictif :
 - Changement d'état complet du (sous-)système : $\Delta S = m\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} s(T) = m \frac{\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} h(T)}{T}$;
 - Changement d'état partiel du (sous-)système :

$$\Delta S = m(x_{2f} - x_{2i})\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} s(T) = m(x_{2f} - x_{2i}) \times \frac{\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} h(T)}{T}$$
 - Changement de température (sans changement d'état) du (sous-)système, il faut utiliser les expressions fournies de l'entropie.



Exercice de cours © : Préparation d'un thé glacé (suite)

- Q1. Réaliser le bilan d'entropie lors de la 1^{re} situation (ajout de 4 glaçons) : exprimer et calculer ΔS (utiliser l'extensivité de l'entropie et choisir un chemin permettant le calcul) , $S_{\text{éch}}$, $S_{\text{créée}}$. Commenter le signe de $S_{\text{créée}}$.
- Q2. Même question pour la 2^e situation (ajout de 15 glaçons) .