

➤ Pour $t < t_1$, l'eau est liquide : le système est monophasé.

On observe que la pression diminue au cours du temps alors que la température reste constante ($T = T_{\text{ambiante}}$) : les paramètres d'état P et T sont indépendants.

➤ Pour $t > t_1$, on observe l'eau en ébullition (des bulles de vapeur d'eau se forment dans l'eau liquide).

Le système est diphasé : il y a coexistence de deux phases : liquide et gaz.

On observe que la température, comme la pression, restent constantes au cours du temps.

Sous une température constante, le changement d'état d'un corps pur a lieu à pression constante.

b- Effet de la pression sur la vaporisation de l'eau

On peut de plus remarquer que la température à laquelle coexistent les deux phases dépend de la pression.

En effet :

$P_{\text{eb}}(100^\circ\text{C}) = 1\text{bar}$ et $P_{\text{eb}}(20^\circ\text{C}) = \dots\dots \text{bar}$

La pression du système diphasé dépend donc de sa température.

Une seule variable (P ou T) suffit pour décrire l'état d'un système diphasé.

I-3- Variance

C'est le nombre de paramètres intensifs nécessaires et suffisants pour décrire l'état du système.

C'est donc le nombre de paramètres intensifs indépendants.

La variance, notée v , représente le nombre de paramètres intensifs que l'opérateur peut fixer de manière indépendante.

On a donc :

Pour un système monophasé : T et P indépendants : $v = 2$

Pour un système diphasé : la pression du système dépend de sa température donc $v = 1$.

I-4- Diagramme d'équilibre des phases

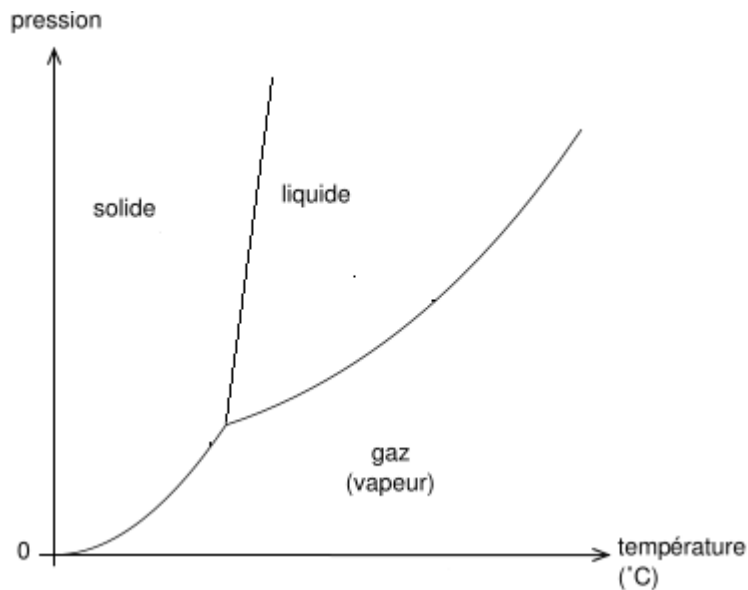
Diagramme (P,T) caractéristique du corps pur permettant de savoir quelle phase est stable dans des conditions de température et de pression données.

a- Domaines d'existence

Lorsque le système est diphasé : P est une fonction de T \Rightarrow les systèmes diphasés sont représentés par des courbes en diagramme (P,T).

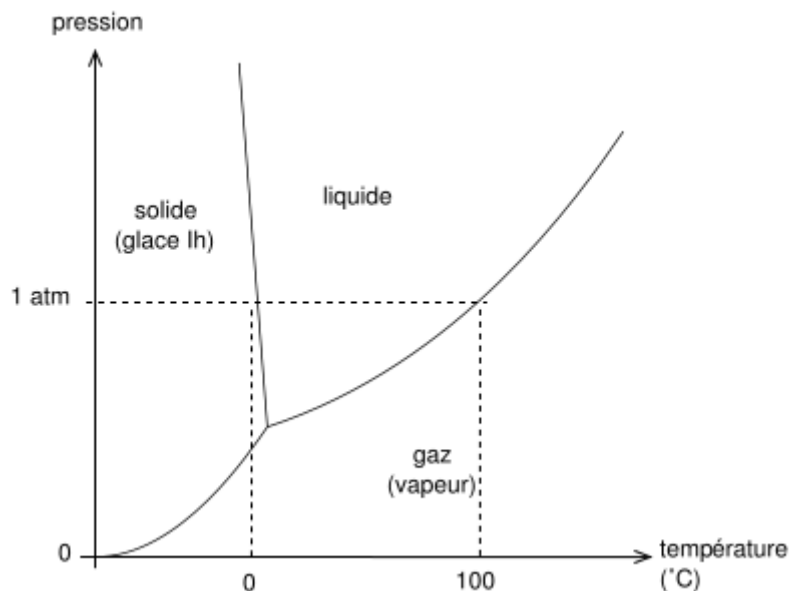
Lorsque le système est monophasé : P et T sont indépendants (à une même valeur de T peuvent correspondre plusieurs valeurs de P et inversement) \Rightarrow les systèmes monophasés sont représentés par des surfaces en diagramme (P,T).

➤ Diagramme correspondant à la majorité des corps purs :



Remarque : la pression de coexistence des phases liquide et gazeuse est appelée pression de vapeur saturante. Cette pression dépend bien entendu de la température.

➤ Diagramme de l'eau :



➤ Exemple d'utilisation d'un diagramme (www.canalu.fr : expérience de Toricelli) :

On introduit de l'éther liquide dans une enceinte thermostatée de température T_0 initialement vide : point A_0 .

Le point A_0 est dans le domaine de stabilité du gaz : la goutte d'éther liquide est donc hors équilibre. Elle va se vaporiser à la température T_0 ce qui aura pour conséquence l'augmentation de la pression dans l'enceinte.

Deux états finaux sont envisageables :

- Tout l'éther liquide se vaporise : le système final est complètement gazeux (point A_1).

La vapeur est dite sèche et $P_f < P_{\text{vapsat}}(T_0)$.

- Il reste du liquide coexistant avec la vapeur d'éther. Le système final est diphasé (point A_2)

La vapeur est dite saturante et $P_f = P_{\text{vapsat}}(T_0)$

Si on augmente alors la température, on se déplace sur la courbe d'équilibre L/G de A_2 à A_3 .

b- Points particuliers

➤ POINT TRIPLE :

Coexistence des trois phases solide, liquide et gaz pour un couple (P,T) unique $\Rightarrow v = 0$.

- Observation du point triple de l'azote : $T_T = -210.1 \text{ °C}$ et $P_T = 0.1253 \text{ bar}$ (www.canalu.fr)
- Les points triples servent de référence pour l'échelle légale de température. Leur obtention est en effet reproductible, les trois phases d'un corps pur ne coexistant que pour une température unique.

Remarque : Le choix $T = 273,16 \text{ K}$ pour le point triple de l'eau permet de définir une échelle Celsius par simple translation par rapport à l'échelle Kelvin.

➤ POINT CRITIQUE :

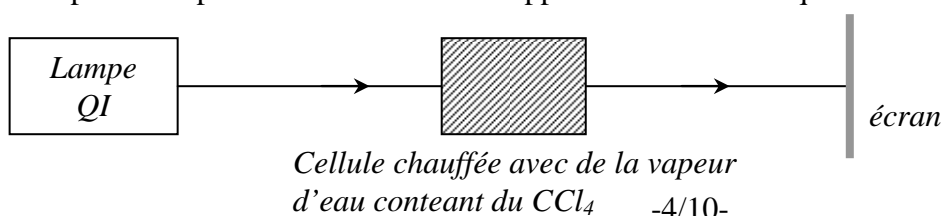
Limite supérieure de la courbe L/G

Au-delà du point critique ($T > T_C$ et $P > P_C$), on ne peut plus faire de distinction entre les deux phases fluides liquide et gazeuse. Il n'y a plus de séparation entre les phases solide et liquide. Le fluide est dit supercritique.

Si on réalise le changement d'état $G \rightarrow L$ ($A \rightarrow B$) en passant au dessus du point critique, le fluide se transformera continuellement pour arriver à un état dense sans qu'il y ait eu de changements brusques dans ses propriétés physiques. Cela signifie qu'il n'y aura jamais d'interface entre liquide et gaz puisqu'il n'y a tout le temps qu'une seule phase.

Si on chauffe un système diphasé L/G jusqu'à une température supérieure à T_C , on observe que le ménisque séparant les phases liquide et vapeur disparaît. Il y a apparition d'un brouillard dense formé des gouttelettes des deux phases. Il en résulte une diffusion importante de la lumière qui ne traverse plus le système. C'est le phénomène d'opalescence critique.

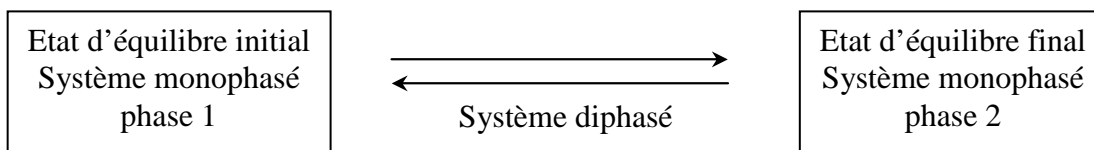
Au refroidissement, le système subit la transformation inverse. Il y a réapparition du brouillard formé de gouttelettes liquide et gazeuse. Ensuite les gouttelettes d'une même phase coalescent et les phases liquide et vapeur se séparent nettement avec réapparition d'un ménisque au milieu du système.



Remarque 2 : Il n'y a pas de point critique sur la courbe d'équilibre liquide/solide. Un système solide est caractérisé par l'existence d'un réseau géométrique sur lequel les molécules sont régulièrement disposées. Un système ne peut donc pas être à la fois solide et liquide pour des molécules au même endroit de l'espace. Il y a nécessairement une séparation géométrique entre les régions solide et liquide.

II- ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UNE TRANSITION DE PHASE

Un changement d'état est une transformation réversible.



II-1- Enthalpie de changement d'état

a- Définition

L'enthalpie de changement d'état d'un corps pur à la température T est la **VARIATION** d'enthalpie de ce corps pur lors de son changement d'état à la température T.

b- Expression

Pendant le changement d'état, le système est diphasé : la pression du système est une fonction de sa température. Si la température est constante, la pression l'est aussi, tant que les deux phases coexistent.

Un changement d'état isotherme est donc aussi isobare. Le premier principe s'écrit alors : $\Delta H = Q$

La chaleur reçue (algébriquement) par le système lors du changement d'état est appelée chaleur latente de changement d'état notée L.

Lors d'un changement d'état à la température T : $\Delta H(T) = H_2(T) - H_1(T) = L(T)$

Remarque : la chaleur latente est une grandeur extensive. On peut donc définir une chaleur latente molaire : $L(T) = nL_m(T)$ et une chaleur latente massique : $L(T) = m\ell(T)$

c- Remarques

- Les chaleurs latentes de vaporisation, de sublimation et de fusion sont positives car il faut fournir de l'énergie pour rompre les liaisons permettant de passer d'un état à un autre plus désordonné.
- $L_{\text{vaporisation}}(T) = H_G(T) - H_L(T) = -L_{\text{liquéfaction}}(T)$
- Les changements d'état sont mis à profit dans les machines thermiques car les transferts thermiques mis en jeu lors de ces transformations sont bien plus importants que lors de l'échauffement ou du refroidissement d'un système monophasé.

II-1- Entropie de changement d'état

a- Définition

L'entropie de changement d'état d'un corps pur à la température T est la **VARIATION** d'entropie de ce corps pur lors de son changement d'état à la température T.

b- Expression

La variation d'entropie d'un système lors d'un changement réversible à température constante est donnée par le second principe : $\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{créée}}$

- la transformation étant réversible : $S_{\text{créée}} = 0$
- la transformation étant de plus isotherme : $S_{\text{ech}} = \int_{T_{\text{Sext}}} \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$
- au cours d'un changement d'état isotherme : $Q(T) = L(T) = \Delta H$

Lors d'un changement d'état à la température T : $\Delta S(T) = \frac{\Delta H(T)}{T} = \frac{L(T)}{T}$

Remarque : la chaleur latente est une grandeur extensive. On peut donc définir une chaleur latente molaire : $L(T) = nL_m(T)$ et une chaleur latente massique : $L(T) = m\ell(T)$

c- Remarque

ΔS et L sont de même signe.

En effet, par exemple, pour rompre des liaisons permettant de passer d'un état à un autre plus désordonné, il faut fournir de l'énergie donc $L > 0$ et $\Delta S > 0$ également car le désordre augmente.

III- ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

III-1- Vaporisation, évaporation et ébullition

La vaporisation est le nom donné au changement d'état $L \rightarrow G$.

Ce changement d'état peut se faire par évaporation ou par ébullition.

Nous allons approfondir ces deux notions sur l'exemple de la vaporisation de l'eau.

Rappel : (cf. I-4-)

Lorsque de l'eau liquide et de la vapeur d'eau coexistent à la température T, suivant la pression P du système, il y aura vaporisation ou non :

- Si $P = P_{\text{vapsat}}(T)$: l'équilibre L/G est possible. Il n'y a pas de vaporisation.
- Si $P < P_{\text{vapsat}}(T)$: le système est hors équilibre. L'eau liquide se vaporise et la pression augmente. S'il y a suffisamment de liquide, la pression augmente jusqu'à $P_f = P_{\text{vapsat}}$. A cette pression, le liquide et la vapeur peuvent coexister : le changement d'état cesse.

Nous nous intéressons maintenant à de l'eau liquide coexistant avec un mélange de gaz à la température T . Suivant la valeur de la pression partielle en vapeur d'eau $p_{\text{H}_2\text{O}}$ dans le mélange de gaz, il y aura vaporisation ou non.

Remarque : la pression partielle d'un gaz dans un mélange gazeux est la pression qui règnerait dans ce gaz s'il occupait seul le volume total du mélange gazeux.

$$\Rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}RT}{V} \text{ et } P = \frac{n_{\text{tot}}RT}{V} \text{ donc } p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{tot}}}P = [\text{H}_2\text{O}]P$$

- Si $p_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{vapsat}}(T)$: l'équilibre L/G est possible. Il n'y a pas de vaporisation.
- Si $p_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{vapsat}}(T)$: le système est hors équilibre. L'eau liquide se vaporise et sa pression partielle dans le mélange de gaz augmente. S'il y a suffisamment de liquide, elle augmente jusqu'à $p_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{vapsat}}$. A cette pression, le liquide et la vapeur peuvent coexister : le changement d'état cesse.

➤ Evaporation :

Il s'agit d'une vaporisation en atmosphère illimitée. L'évaporation se produit tant que $p_{\text{H}_2\text{O}}(T) < P_{\text{vapsat}}(T)$

Exemples :

Si l'air est sec alors $p_{\text{H}_2\text{O}}(T) < P_{\text{vapsat}}(T)$: l'évaporation a pour conséquence l'augmentation de la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère. Cependant, l'atmosphère étant illimitée, la pression partielle en vapeur d'eau reste inférieure à sa pression de vapeur saturante. La vaporisation continue donc tant qu'il y a du liquide.

\Rightarrow le linge sèche, les flaques d'eau s'évaporent, la transpiration est évacuée.....

Si l'air est humide, on peut avoir $p_{\text{H}_2\text{O}}(T) = P_{\text{vapsat}}(T)$: la vaporisation cesse. Cette situation peut se produire dans une pièce fermée, non ventilée ou dans certains pays asiatiques lors de la mousson.

\Rightarrow le linge ne sèche pas, les flaques d'eau ne s'évaporent pas etla transpiration n'est plus évacuée.....

➤ Ebullition :

L'ébullition correspond à la formation de bulles de gaz au sein du liquide.

Lorsque ces bulles se forment, il y a coexistence de liquide et de gaz donc $P_{\text{liq}}(T) = P_{\text{vapsat}}(T)$.

Nous avons vu sur le diagramme de phases que la pression de vapeur saturante d'un corps pur était une fonction croissante de sa température.

Si on cuit des aliments à la vapeur sous la pression atmosphérique de 1bar, ils seront cuits à 100°C, température de la vapeur tant qu'il reste de l'eau dans la casserole.

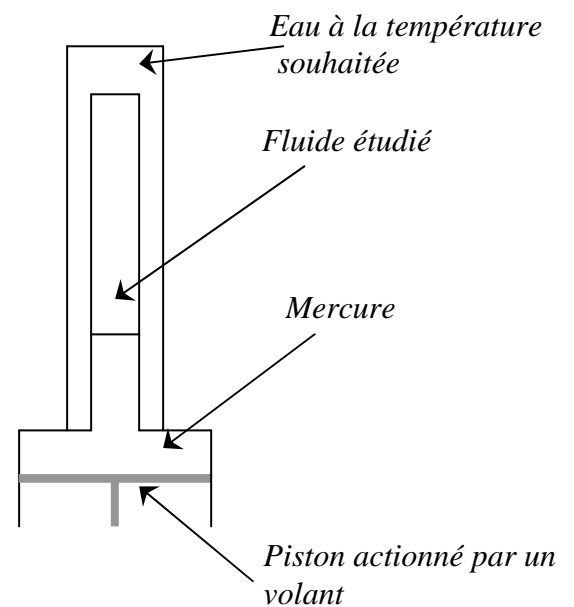
Dans un autocuiseur, on peut obtenir des pressions plus élevées que la pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'eau bout à une température plus élevée. La température de la vapeur étant plus élevée, la cuisson des aliments sera accélérée.

III-2- Isothermes en diagramme de Clapeyron

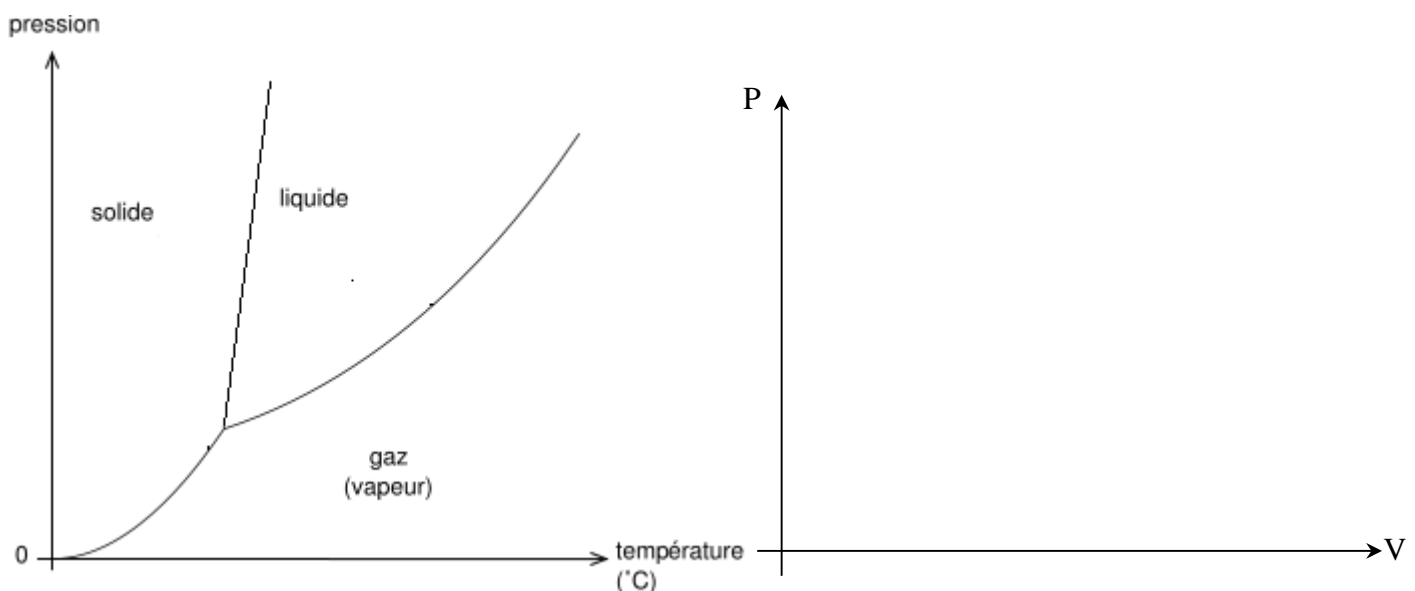
Pour tracer les isothermes d'un corps pur en diagramme de Clapeyron, on introduit le corps pur dans une éprouvette. Elle est fixée sur une chambre de pression contenant du mercure. On comprime ou on détend le fluide en tournant un volant qui agit sur un piston faisant monter ou descendre la colonne de mercure à la base du fluide.

L'éprouvette est entourée d'une cuve transparente qui permet de recevoir de l'eau issue d'un thermostat pour maintenir le fluide à une température donnée.

On mesure les couples (P,V) au cours d'une compression isotherme. Pour que la transformation soit isotherme, il faut opérer de façon suffisamment lente pour que l'équilibre thermique entre le fluide et l'eau ait le temps de se réaliser.



On part du corps pur à l'état gazeux et on le comprime de façon isotherme :



Si on modifie le température du bain, on peut tracer tout un réseau d'isothermes appelées isothermes d'Andrews :

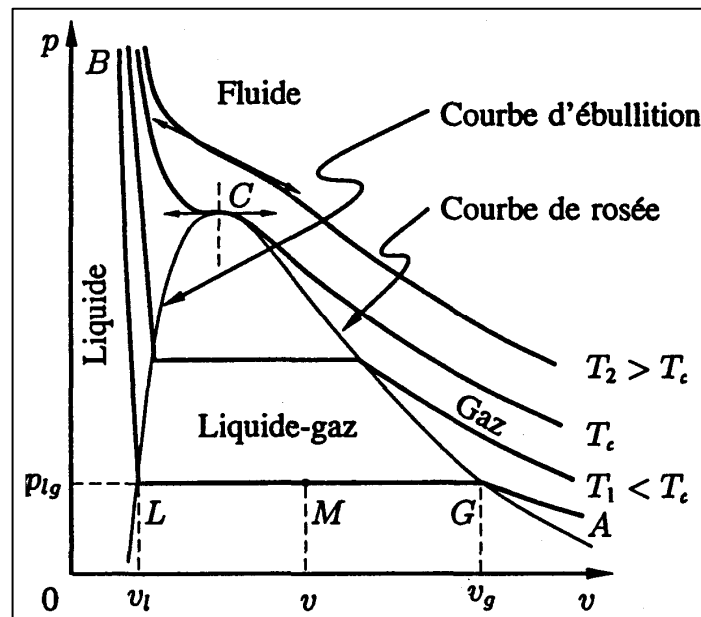


Diagramme de Clapeyron massique

Si on relie tous les points d'apparition de la première goutte de liquide, on obtient la courbe de rosée.
Si on relie tous les points d'apparition de la première bulle de vapeur, on obtient la courbe d'ébullition.
L'ensemble de ces deux courbes est appelé courbe de saturation.

On observe qu'à une température donnée, le volume massique du liquide est plus faible que celui du gaz : il y a une discontinuité de volume lors du changement d'état.

On observe de plus que lorsque la température augmente, le palier de changement d'état est de plus en plus court. Cela signifie que le volume massique du liquide se rapproche du volume massique du gaz. Liquide et gaz se ressemblent de plus en plus lorsqu'on se rapproche de la température critique.

III-3- Titre massique en vapeur

a- Définition

On considère un système constitué d'une masse m de corps pur diphasé : $m = m_L + m_V$

- m_L : masse de corps pur liquide
- m_V : masse de corps pur gazeuse

Le titre massique en vapeur est donc défini par : $x_V = \frac{m_V}{m}$

b- Détermination graphique en diagramme de Clapeyron

Le corps pur étant diphasé, il est représenté dans le diagramme de Clapeyron par un point M situé sous la courbe de saturation.

Plus la fraction massique en vapeur est élevée, plus le point M caractéristique du corps pur est proche du domaine gazeux donc du point G.

On obtient la règle des moments : $x_v = \frac{LM}{LG}$

c- Remarques

- Il existe des diagrammes de Clapeyron molaires. Dans ce cas, on utilise le titre molaire en vapeur qui satisfait lui aussi à la règle des moments.
- Le raisonnement précédent, effectué sur le volume du système, est valable pour toutes les grandeurs extensives caractéristiques du système comme l'enthalpie ou l'entropie. La règle des moments est donc applicable sur les diagrammes entropiques (T,S) très utilisés pour l'étude des machines thermiques ou les diagrammes de Mollier (H,s).

III-4- Fonctions d'état caractéristiques d'un corps pur diphasé liquide-gaz

a- Enthalpie massique

D'après la règle des moments : $x_v = \frac{h_M - h_L}{h_G - h_L} = \frac{h_M - h_L}{\ell_{vap}}$ d'où : $h_M = h_L + x_v \ell_{vap}$

b- Entropie massique

De même : $x_v = \frac{s_M - s_L}{s_G - s_L} = \frac{s_M - s_L}{\frac{\ell_{vap}}{T}}$ soit : $s_M = s_L + x_v \frac{\ell_{vap}}{T}$