

Thermodynamique

Chapitre 5 : Corps purs en équilibre biphasé

Le but est de réaliser une étude descriptive du corps pur lors de ses changements d'état. Sauf exception, on se limitera à l'étude d'un corps pur.

1 Les transitions de phase

1.1 Changement d'état ou changement de phase

1.1.1 Vocabulaire

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

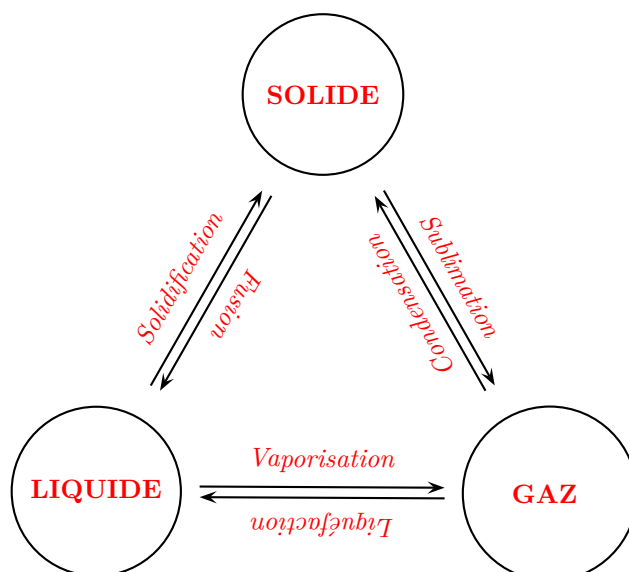
Exemple : l'eau Contre-exemple : l'air

- Un corps pur à l'équilibre peut exister sous plusieurs *états physiques ou phases*.

Exemples : phases solide, liquide, vapeur

Certains corps purs solides ou liquides peuvent exister sous plusieurs phases solides ou liquides appelées variétés allotropiques. Le carbone présente deux formes cristallines : le carbone graphite et le carbone diamant (cf. cours de cristallographie). L'eau cristallise en glace sous différentes formes aux masses volumiques différentes. L'hélium existe à l'état liquide sous deux formes dont l'hélium II superfluide.

- Le passage d'un état physique à un autre est appelé *transition de phase ou changement d'état*.



- Remarques sur quelques finesses de langage :

- on parle de *vapeur* pour la phase gazeuse d'un corps liquide ou solide à T, P usuels et on dit qu'une *vapeur se condense* ;
- on parle de *gaz* pour la phase gazeuse d'un corps gazeux à T, P usuels et on dit qu'un *gaz se liquéfie*.

1.1.2 Description d'une phase

Dans une phase les paramètres d'état intensifs sont continus.

Ils seront même généralement uniformes (sauf pour la pression qui peut être non uniforme pour des systèmes de hauteur non négligeable). On parle alors de *phase homogène*.

Remarque : quand on a un équilibre biphasé ou triphasé, on constate une discontinuité de certaines grandeurs intensives (masse volumique, densité, ...) entre les phases. Pour des milieux transparents par exemple, l'indice optique est discontinu, d'où une séparation de phase visible.

Un système comportant une seule phase est *monophasé*. Un système comportant deux phases est *diphasé*.

1.1.3 Variance d'un système

- Nous avons déjà vu que pour un système contenant une seule phase homogène d'un corps pur, l'existence de l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$ entraîne que deux paramètres d'état intensifs sont nécessaires et suffisants pour décrire l'état d'équilibre thermodynamique du système.

Exemple : si P et T sont connues, toutes les autres paramètres d'état intensifs sont obligatoirement fixés.

- On appelle *variance d'un système*, notée v , le nombre de paramètres d'état intensifs nécessaires et suffisants pour déterminer l'état d'équilibre thermodynamique du système. Elle indique le nombre de paramètres d'état intensifs indépendants.
- Règle des phases :

On admettra que la variance d'un système est donnée par :

| | |
|------------------------------|--|
| $v = c + p - \varphi$ avec : | $\left\{ \begin{array}{l} c : \text{nombre d'espèces physico-chimiques indépendantes. Ici } c = 1 \\ \quad \text{c'est le nombre d'espèces physico-chimiques présentes} \\ \quad \text{– le nombre de relations entre elles (réactions chimiques, ...)} \\ p : \text{nombre de paramètres d'état intensifs pouvant modifier le système} \\ \quad \text{(en général } P \text{ et } T) : p = 2 \\ \varphi : \text{nombre de phases en équilibre (au maximum égal à 3)} \end{array} \right.$ |
|------------------------------|--|

- Exemples :
 - Un corps pur ($c = 1$) sous une seule phase ($\varphi = 1$) a une variance $v = 2$.
Le système est divariant, deux paramètres d'état intensifs sont nécessaires et suffisants pour décrire l'état d'équilibre thermodynamique du système.
 - Pour un corps pur en équilibre sous deux phases, on constate expérimentalement que la température et la pression de chaque phase sont égales et sont reliées par une relation caractéristique $P = \Pi(T)$.
Un corps pur ($c = 1$) sous deux phases en équilibre ($\varphi = 2$) a une variance $v = 1$.
Le système est monovariant, un seul paramètre d'état intensif (P ou T) est nécessaire et suffisant pour décrire l'état d'équilibre thermodynamique du système.

Remarque : pour décrire complètement un corps pur sous deux phases, en plus de P ou T , il faut introduire un paramètre décrivant la répartition de la matière entre les deux phases (1) et (2) qui coexistent.

En appelant m et n la masse totale et la quantité de matière totale du corps pur, on peut choisir :

$$\begin{array}{llll} m_1 & \text{et} & m_2 & = m - m_1 \\ n_1 & \text{et} & n_2 & = n - n_1 \\ x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{m_1}{m} & \text{et} & x_2 & = 1 - x_1 \quad \text{titre massique (ou molaire)} \end{array}$$

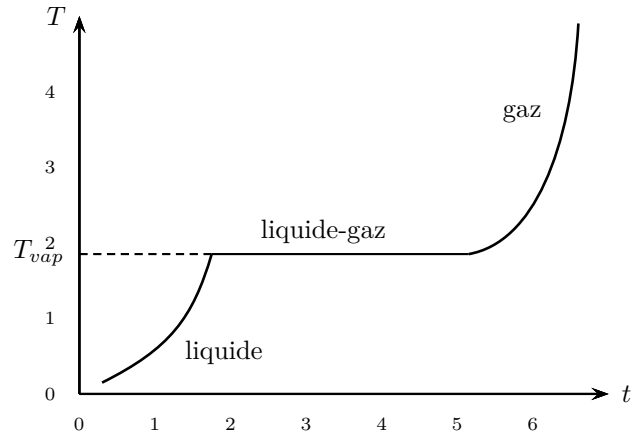
1.2 Diagramme d'état (P, T)

1.2.1 Vaporisation d'un corps pur

On chauffe, à la pression atmosphérique, un corps pur initialement sous forme liquide.

On mesure l'évolution de la température au cours du temps.

On obtient la courbe suivante :



1.2.2 Diagramme d'état d'un corps pur (cas le plus courant)

Si l'on fait l'expérience précédente à des pressions différentes, on constate que la température de vaporisation T_{vap} dépend de la pression.

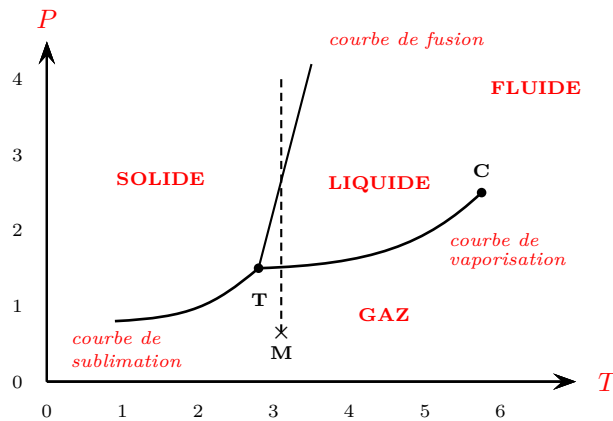
On peut faire varier continûment P et noter pour chaque valeur la température T_{vap} associée.

L'ensemble de ces points constitue la *courbe de vaporisation* de ce corps pur en diagramme (P, T).

On peut faire de même pour les autres changements d'état (fusion, sublimation).

Les trois courbes constituent le *diagramme d'état du corps pur* considéré.

Ce diagramme est constitué de trois courbes issues d'un même point T (défini ci-dessous) et séparant le plan en trois domaines.



Commentaires :

- Pour un corps pur monophasé (le point représentatif de l'état est dans un des domaines solide, liquide, gaz ou liquide), on peut fixer indépendamment l'une des deux variables intensives T ou P , le système est *divariant*.
- En revanche, pour un corps pur en équilibre biphasé (le point représentatif de l'état est alors sur l'une des 3 courbes), P est fixée dès que T est choisie et réciproquement : le système est *monovariant*.
- Il existe un unique couple (P, T) pour lequel les trois phases coexistent : c'est le point *triple T*.

En ce point, le corps pur est *triphase*.

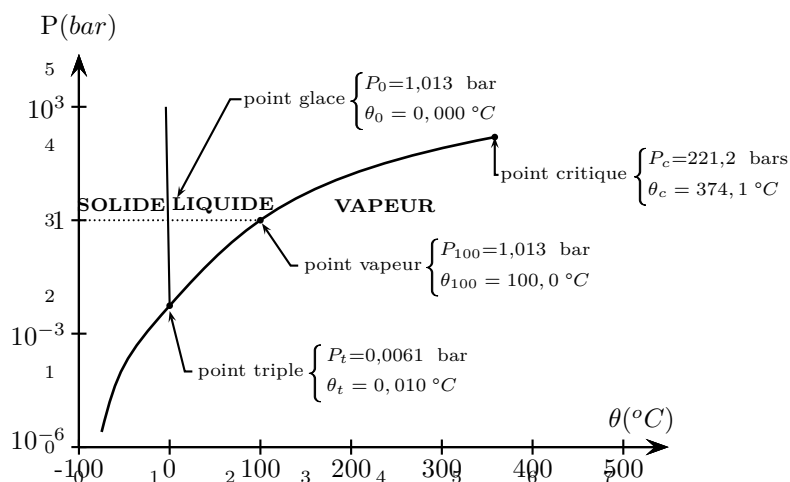
Le point T est unique pour chaque corps pur.

| Espèce chimique | H ₂ | N ₂ | O ₂ | CO ₂ | H ₂ O |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| T_T (K) | 13,8 | 63,2 | 54,4 | 216,6 | 273,16 |
| P_T (atm) | $7,00 \cdot 10^{-2}$ | $12,5 \cdot 10^{-2}$ | $1,50 \cdot 10^{-3}$ | 5,17 | $6,10 \cdot 10^{-3}$ |

- On constate que la courbe de vaporisation se termine en un point, appelé **point critique**.
Au-delà de ce point, on ne peut plus faire de différence, expérimentalement, entre l'état liquide et l'état gazeux. On parle alors d'état fluide.
- On considère un corps pur dont l'état est représenté par le point M dans le diagramme (P, T) . Il est donc à l'état gazeux. On diminue le volume contenant le corps pur, à température constante (on se déplace donc sur la verticale passant par M dans le diagramme).
 - Au départ, la pression augmente continûment tandis que tout le corps pur reste sous forme gazeuse.
 - Lorsque l'on arrive sur la courbe de vaporisation, le corps pur commence à changer d'état : il se liquéfie. Durant tout le changement d'état, le système est biphasé donc P reste constante.
 - Une fois que tout le corps pur est liquide, la pression augmente à nouveau, ceci jusqu'à ce que l'on atteigne la courbe de fusion.
 - Alors, la pression se stabilise à nouveau pendant la solidification du corps pur.
 - Enfin, quand tout le corps est sous forme solide, la pression se remet à augmenter.

1.2.3 Diagramme d'état de l'eau

Ce diagramme est une exception : la pente de la courbe de fusion est négative. Ceci est dû à l'existence de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Ceci signifie que si on augmente la pression à température constante, la glace fond.

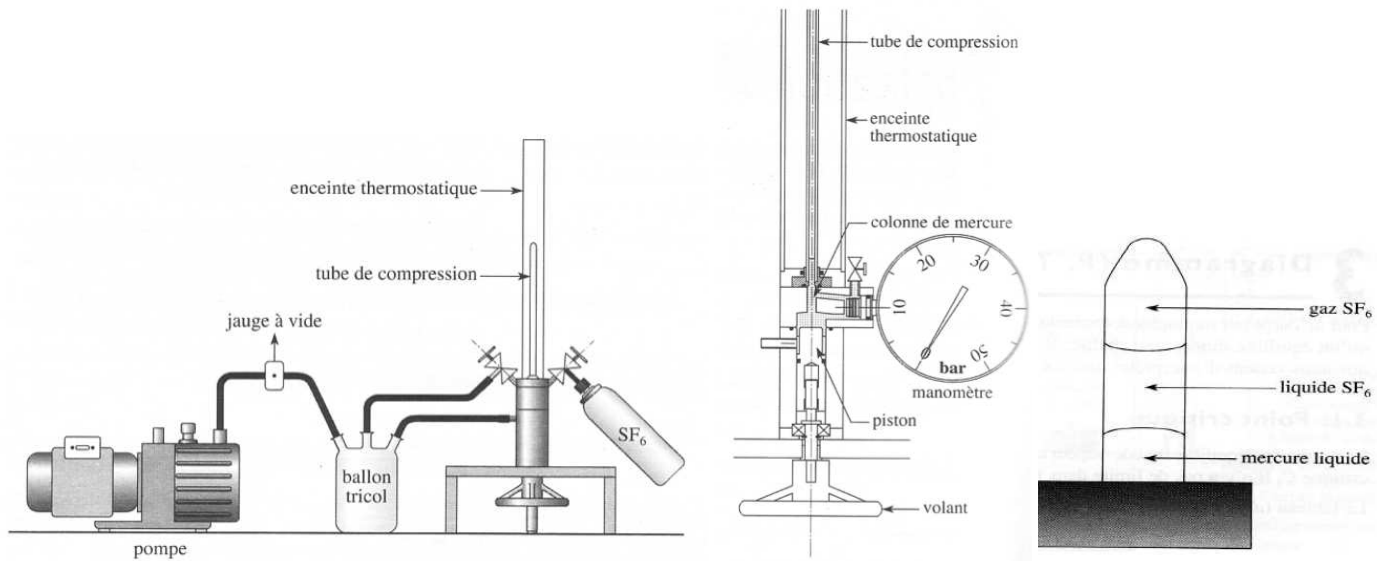


2 Cas particulier de l'équilibre liquide - vapeur

A un point situé sur une courbe d'équilibre $P = \Pi(T)$ correspond une infinité d'états du corps pur. Ces états ont en commun les valeurs de P et de T mais diffèrent par la valeur de leur volume massique v . Ce dernier peut prendre une infinité de valeurs suivant la répartition du corps pur entre les deux phases.

Nous allons par la suite étudier plus particulièrement de l'équilibre liquide - vapeur.

2.1 Diagramme (P, v) : isothermes d'Andrews



Dispositif expérimental :

On réalise, de manière quantitative, l'expérience envisagée au 1.2.2., avec de l'hexafluorure de soufre SF_6 comme corps pur. Le volant permet de diminuer le volume (donc le volume massique, car le système est fermé) disponible dans le tube de compression. Des graduations indiquent le volume occupé par le SF_6 et le manomètre donne la pression régnant dans le tube. L'enceinte thermostatique est destinée à maintenir une température constante, et réglable, à l'intérieur du tube de compression.

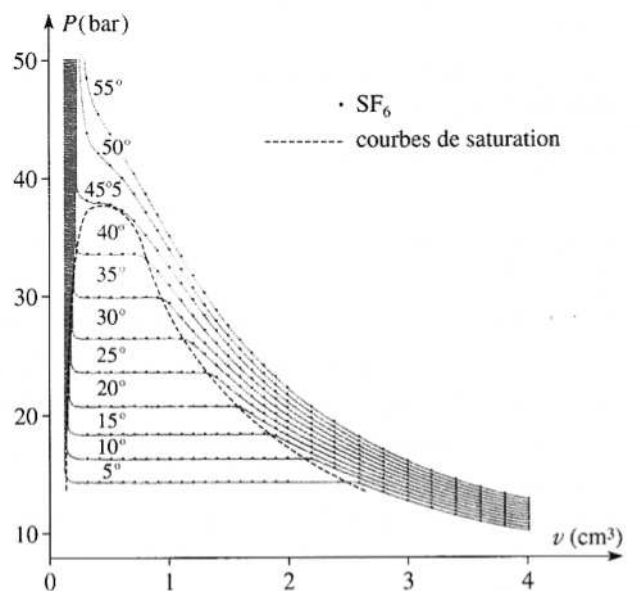
Expérimentalement, la séparation de phase entre l'état liquide et l'état gazeux est marquée par un ménisque. Le liquide étant plus dense que le gaz, il est en-dessous du ménisque tandis que le gaz est au-dessus.

Expérience :

On choisit une température T_1 , et on diminue progressivement le volume de l'éprouvette, tout en notant l'évolution de la pression (à l'état initial, tout le SF_6 est gazeux). On obtient ainsi la courbe représentant l'isotherme $T = T_1$ en diagramme de CLAPEYRON (P, v).

On revient ensuite à l'état initial, on choisit une nouvelle température T_2 , et on recommence.

A la fin, on a un ensemble d'isothermes, appelées *isothermes d'ANDREWS*.



Pour une température T_1 inférieure à la température critique T_c , lorsque le volume diminue (la pression augmente faiblement) et que la première goutte de liquide apparaît (en V), le ménisque est tout en bas de l'éprouvette car il y a très peu de liquide et beaucoup de gaz.

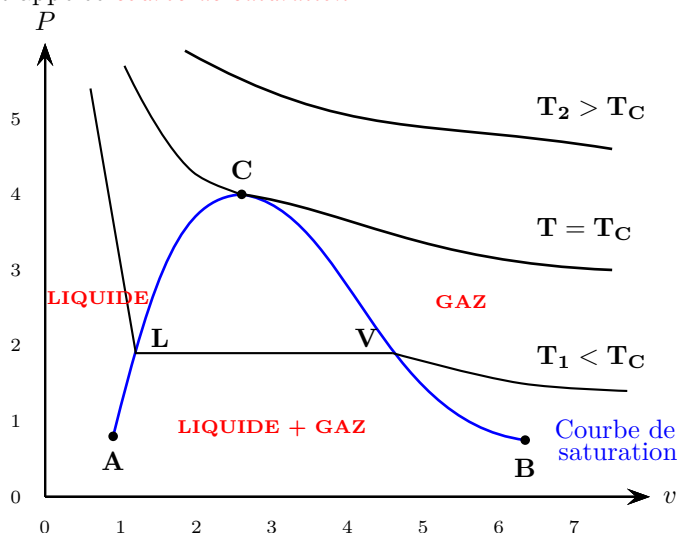
Au fur et à mesure que le gaz se liquéfie (la pression reste constante, on est sur un pallier de changement d'état), le ménisque monte et lorsque la dernière bulle de gaz disparaît (en L), le ménisque est tout en haut de l'éprouvette. Puis la pression augmente rapidement car le liquide est beaucoup moins compressible que le gaz.

Pour une température T_2 supérieure à la température critique T_c , on n'observe pas de changement de phase lorsque le volume diminue (il n'y a jamais de ménisque). Le SF_6 est dans l'état fluide.

On peut relier l'ensemble des points d'apparition des premières gouttes de liquide pour toutes les températures inférieures à T_c . La courbe BC obtenue est appelée *courbe de rosée*.

De même, l'ensemble des points de disparition de la dernière bulle de vapeur pour toutes les températures inférieures à T_c constitue la *courbe d'ébullition* AC .

La courbe AB résultante est appelée *courbe de saturation*.



2.2 Vapeur sèche, vapeur saturante

2.2.1 Définitions

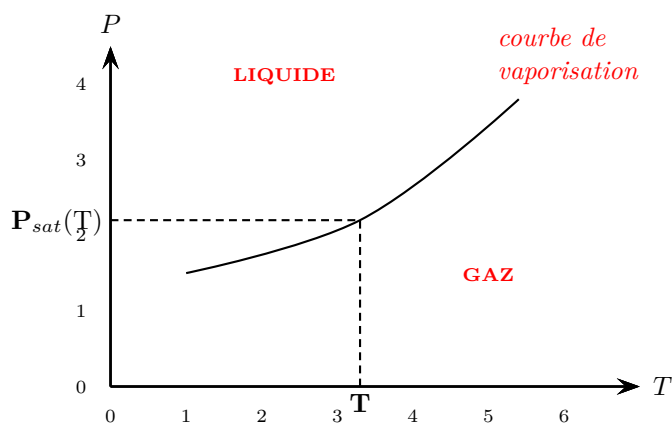
Lorsque le point représentatif (P, v) du système est dans la zone du gaz, on dit que la *vapeur est sèche*.

Lorsque le point représentatif (P, v) du système est dans la zone d'équilibre liquide-vapeur (c'est-à-dire sur le palier de changement d'état), on parle de *vapeur saturante*.

En diagramme (P, T) , on voit que pour qu'il y ait coexistence des 2 phases, il faut que le point représentatif du système soit sur la *courbe de vaporisation*.

A chaque température T correspond une pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$.

- Si $P < P_{sat}(T)$: M est en-dessous de la courbe de vaporisation, la *vapeur est sèche*.
- Si $P = P_{sat}(T)$: M est sur la courbe de vaporisation, il y a équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur, la *vapeur est saturante*.
- Si $P > P_{sat}(T)$: M est au-dessus de la courbe de vaporisation, il n'y a pas de vapeur.



2.2.2 Différence de comportement entre vapeur sèche et vapeur saturante

Soit un système de n moles, à $T < T_c$ fixée.

On note : n_v nombre de moles sous forme vapeur

n_ℓ nombre de moles sous forme liquide

Si le système est dans la zone de stabilité de la phase vapeur, on considérera que la vapeur sèche se comporte comme un gaz parfait, donc en première approximation on a

$$PV = n_v RT = nRT$$

Si on diminue le volume disponible (on se déplace sur l'isotherme T), n_v reste égal à n mais P_{vap} augmente.

Puis on atteint la zone d'équilibre entre les 2 phases, on aura alors $P = P_{sat}(T)$ et, si v continue de diminuer, c'est n_v qui va diminuer tandis que n_ℓ augmente, ceci jusqu'à disparition totale de la vapeur.

2.3 Opalescence critique

On constate sur le diagramme de CLAPEYRON (P, v) qu'au point C , l'isotherme critique $T = T_c$ admet un point d'inflexion avec tangente horizontale. On a donc en ce point :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

Connaissant l'équation d'état, on peut donc accéder aux coordonnées du point critique grâce à ces deux équations.

De plus, en ce qui concerne le coefficient de compressibilité isotherme, on a au point critique :

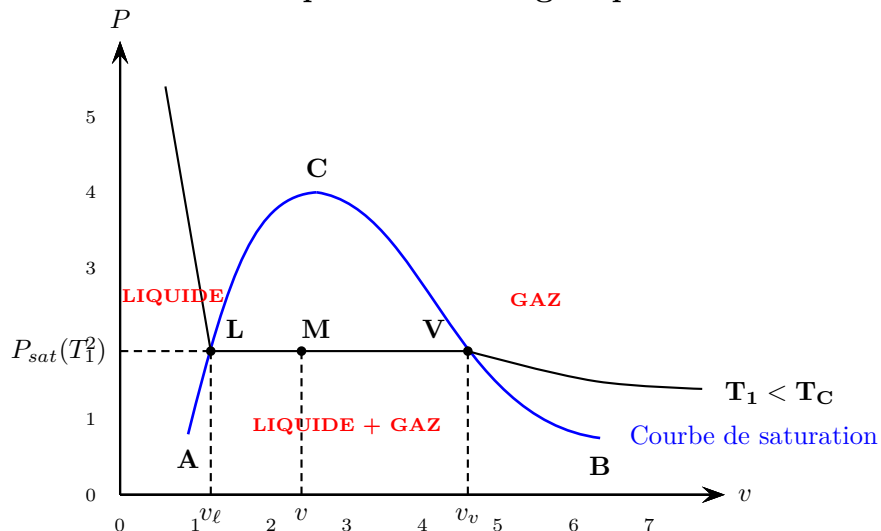
$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T}$$

Or, par ailleurs,

$$\chi_T = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T$$

On en déduit qu'il y a, au voisinage du point critique, des fluctuations de densité très fortes, donc des variations d'indice optique très fortes. La lumière est alors diffusée dans toutes les directions, d'où un aspect laiteux du système. Ce phénomène est appelé *l'opalescence critique*.

2.4 Expression du volume massique d'un mélange diphasé



- Titres massiques (ou molaires) :

On note m_ℓ et m_v les masses de liquide et de vapeur sur le palier de changement d'état (système diphasé).

Soit $m = m_\ell + m_v$ la masse totale du système diphasé :

$$x_\ell = \frac{m_\ell}{m} \quad ; \quad x_v = \frac{m_v}{m}$$

sont respectivement les *titres massiques en liquide et en vapeur* du système diphasé.

On a évidemment :

$$x_\ell + x_v = 1$$

- Théorème des moments :

Soient v_ℓ et v_v les volumes massiques du liquide et de la vapeur et v le volume massique total occupé par le système diphasé :

$$v = x_v v_v + x_\ell v_\ell \quad \Leftrightarrow \quad v = x_v v_v + (1 - x_v) v_\ell$$

On en déduit :

$$x_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} = \frac{LM}{LV} \quad \Leftrightarrow \quad x_\ell = \frac{v_v - v}{v_v - v_\ell} = \frac{MV}{LV}$$

3 Enthalpie et entropie de changement d'état

3.1 Expressions générales des fonctions d'état d'un corps pur sous deux phases

Les deux phases d'un corps pur diphasé constituent deux sous systèmes disjoints.

Dans la suite, on indicera par 1 et 2 les deux phases en équilibre.

Soit un état caractérisé par $(T, P = P_{sat}(T), x_1, x_2)$.

On note u_i , h_i et s_i les fonctions d'état massiques de la phase i .

L'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie étant des grandeurs extensives, on a :

$$\begin{aligned}u &= x_1 u_1 + (1 - x_1) u_2 \\h &= x_1 h_1 + (1 - x_1) h_2 \\s &= x_1 s_1 + (1 - x_1) s_2\end{aligned}$$

3.2 Enthalpie massique de changement d'état

3.2.1 Définitions

Définition : *l'enthalpie massique de changement d'état (état 1 → état 2)* est la variation d'enthalpie d'un kilogramme de corps pur durant le changement d'état qui s'effectue à pression et température constantes.

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) = h_2(T) - h_1(T)$$

Remarques :

- $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$ s'exprime en $J \cdot kg^{-1}$, comme h_1 et h_2 .
- $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$ est une variation d'enthalpie, et non une enthalpie.

On emploie aussi un ancien terme, *chaleur latente massique de changement d'état*, notée $\ell_{1 \rightarrow 2}(T)$

En effet, le changement d'état (état 1 → état 2) s'effectue à température et donc à pression constantes, on a :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) \equiv \ell_{1 \rightarrow 2}(T) = q_{1 \rightarrow 2}$$

$\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) \equiv \ell_{1 \rightarrow 2}(T)$ apparaît alors comme le transfert thermique que reçoit le système constitué d'un kilogramme de corps pur pour passer entièrement de l'état 1 à l'état 2 à température et pression constantes.

Lorsqu'une masse m de corps pur passe d'un état 1 à un état 2 à la température T , sa variation d'enthalpie est :

$$\Delta H(T) = m \Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)$$

3.2.2 Cas du changement d'état liquide - vapeur

- Enthalpie massique de vaporisation : $\Delta_{vap} h(T) = h_v(T) - h_\ell(T) > 0$
- Enthalpie massique de liquéfaction : $\Delta_{liq} h(T) = h_\ell(T) - h_v(T) = -\Delta_{vap} h(T) < 0$

L'enthalpie massique de vaporisation est positive, et l'enthalpie de changement d'état correspondant à la transition de phase inverse (liquéfaction) est égale à son opposée (et est donc négative).

Remarque : on aura de la même manière

$$\begin{cases} \Delta_{fus} h > 0 & \text{et} & \Delta_{sol} h = -\Delta_{fus} h < 0 \\ \Delta_{sub} h > 0 & \text{et} & \Delta_{cond} h = -\Delta_{sub} h < 0 \end{cases}$$

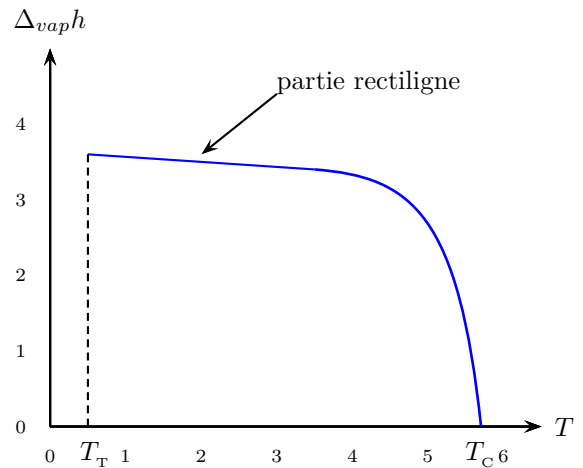
- Ordres de grandeurs : à pression atmosphérique et pour les températures de changements d'état correspondantes $\Delta_{vap} h$ vaut quelques centaines de $kJ \cdot kg^{-1}$, souvent proche de $1\,000 \text{ kJ} \cdot kg^{-1}$ (pour l'eau, $\Delta_{vap} h = 2\,300 \text{ kJ} \cdot kg^{-1}$)

- Variations de $\Delta_{vap}h$ avec T :

On remarque une grande zone de températures dans laquelle la courbe est assimilable à une droite.

Puis $\Delta_{vap}h$ décroît plus rapidement avec T jusqu'à s'annuler à T_c : les différences entre les 2 phases s'estompent quand T augmente jusqu'à disparaître à partir du point critique.

Notons que $\Delta_{vap}h$ n'est définie que pour une température supérieure à celle du point triple T_T .



3.3 Entropie massique de changement d'état

Définition : *l'entropie massique de changement d'état (état 1 → état 2)* est la variation d'entropie d'un kilogramme de corps pur durant le changement d'état qui s'effectue à température T et pression $P_{sat}(T)$ constantes.

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T) = s_2(T) - s_1(T)$$

Remarques :

- $\Delta_{1 \rightarrow 2} s$ s'exprime en $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$, comme s_1 et s_2 .
- $\Delta_{1 \rightarrow 2} s$ est une variation d'entropie, et non une entropie.

Lorsqu'une masse m de corps pur passe d'un état 1 à un état 2 à la température T , sa variation d'entropie est :

$$\Delta S(T) = m \Delta_{1 \rightarrow 2} s(T)$$

Le Deuxième Principe de la Thermodynamique s'écrit pour changement d'état (état 1 → état 2) réversible s'effectuant à la température T :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} s = \int_{(1)}^{(2)} ds = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T} \int_{(1)}^{(2)} \delta q = \frac{q_{1 \rightarrow 2}}{T} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} h}{T} \iff \Delta_{1 \rightarrow 2} s(T) = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)}{T} \equiv \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

Exemple : si une masse m de corps pur passe de l'état liquide à l'état vapeur à la température constante T_{vap} , alors sa variation d'entropie sera :

$$\Delta S(T_{vap}) = m \times \Delta_{vap} s(T_{vap}) = m \times \frac{\Delta_{vap} h(T_{vap})}{T_{vap}}$$