

# Transitions de phase

## Bilan et transferts d'énergie lors de changement de phase

### 1 Corps pur diphasé

Dans les chapitres précédents, le système était implicitement supposé uniforme. Au contraire, le système considéré dans ce chapitre est un corps pur ( une seule espèce chimique) diphasé, c'est-à-dire présent sous deux phases, par exemple liquide et gaz.

Les phases sont en équilibre l'une avec l'autre, ce qui implique que la pression  $P$  et la température  $T$  sont les mêmes dans les deux phases et n'évoluent plus. De même, la quantité de matière de chaque phase n'évolue plus non plus.

La condition sur l'égalité de la pression vient du fait que la « paroi » entre les deux phases est simplement l'interface, qui peut bouger absolument librement.

#### 1.1 Transition de phase

##### 1.1.1 Description d'une phase

À l'échelle macroscopique, toutes les grandeurs d'état intensives varient continûment au sein d'une phase et certaines au moins subissent des discontinuités à l'interface entre deux phases.

À l'échelle mésoscopique, une phase est caractérisée par une équation d'état.

À l'échelle microscopique, une phase est caractérisée par l'organisation des entités chimiques qui la constituent.

Ainsi, un corps pur donné ne peut exister que dans une seule phase gazeuse et une seule phase liquide, puisque l'organisation microscopique est justement le désordre, mais dans plusieurs phases solides, appelées variétés allo- tropiques, qui possèdent différentes structures cristallines.

##### 1.1.2 Changements d'état

Lorsque les variables d'état du système évoluent, sa phase stable peut changer : on parle alors de changement d'état ou plus généralement de transition de phase.

Le vocabulaire pour décrire les transitions de phase est le suivant :

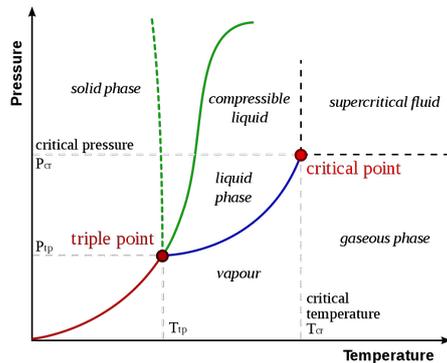
- La fusion est le passage de l'état solide à liquide
- la vaporisation est le passage de l'état liquide à vapeur
- la liquéfaction est le passage de vapeur à liquide
- la condensation est le passage de la phase gaz à une phase condensée (liquide ou solide)
- La sublimation est le passage de la phase solide à gazeuse

#### 1.2 Équilibre entre deux phases

##### ★ Définitions

**Vapeur sèche, vapeur saturante :** Lorsqu'un gaz ne cohabite avec aucun autre état correspondant on parle de vapeur sèche. Lorsqu'un gaz est en équilibre avec le solide ou le liquide correspondant on parle de vapeur saturante.

**Pression de vapeur saturante :** La pression d'une vapeur saturante est appelée pression de vapeur saturante  $p_{vap}(T)$ . La courbe représentant  $p_{vap}(T)$  dans le diagramme précédent est appelé courbe de saturation.



**Interprétation en terme de variables thermodynamiques** Les variables  $T$  et  $p$  ne sont pas indépendantes l'une de l'autre lorsqu'il y a équilibre. La coexistence de deux phases se traduit par une relation  $p(T)$  représentée par une courbe dans le diagramme précédent.

**Corps pur monophasé :** A une pression donnée, on peut faire varier la température de l'eau liquide :  $T$  et  $p$  sont indépendants. Système divariant.

**Corps pur diphasé :** A une pression donnée, le changement d'état se fait à température constante :  $T(p)$ . Système monovariant.

**Point triple :** Les trois phases d'un même corps pur cohabitent. Variance nulle : on ne peut changer aucune grandeur.

### 1.3 Étude de l'équilibre liquide-gaz

Afin d'étudier l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur, on dispose d'un récipient de volume  $V$  variable, thermostaté à une température  $T$  réglable contenant de l'eau. On place le récipient dans des conditions telles que l'eau soit entièrement sous forme de gaz initialement. On comprime alors ce gaz très lentement pour que l'équilibre avec le thermostat ait toujours lieu. On représente  $p$  en fonction du volume massique moyen.

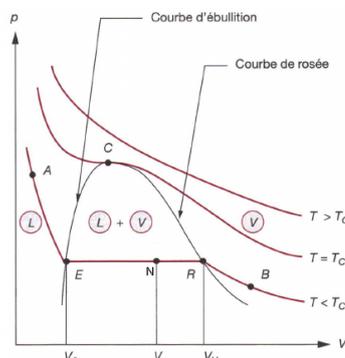
#### ★ Définitions

**Transformation isotherme :** Transformation à température du système constante.

**Transformation monotherme :** Transformation à température extérieure constante.

La représentation de l'évolution des propriétés du fluide dans les conditions décrites plus haut se fait à l'aide d'un diagramme  $p(V)$  dit de Watt. On peut aussi utiliser (plus courant) le diagramme de Clapeyron.

#### ★ Diagramme de Clapeyron ♡



Le diagramme de Clapeyron d'un système est la représentation de la pression en fonction du volume massique  $p(V)$ .

- On appelle courbe de rosée la courbe séparant la zone vapeur de la zone liquide+vapeur.
- On appelle courbe d'ébullition la courbe séparant la zone liquide de la zone liquide+vapeur.
- Ces deux courbes se rejoignent au point critique.
- Au dessus de l'isotherme passant par le point critique, on se trouve dans le domaine du fluide hypercritique.

**Interprétation du diagramme** Une courbe de changement d'état pour  $T < T_c$  dans le diagramme présente un palier, chaque point du palier de changement d'état va correspondre à une composition précise du mélange liquide/vapeur.

Soit  $M$  la masse totale du système (liquide+solide) (connu) ;  $V$  le volume totale du système (connu) ;  $v_l$  et  $v_v$  le volume massique respectif du liquide saturant et de la vapeur saturante ( données physico-chimiques) ; et  $m_l$  et  $m_v$  la masse respective du liquide et de la vapeur.

On obtient les relations suivantes :

$$\begin{cases} V = m_l v_l + m_v v_v \\ M = m_l + m_v \end{cases} \implies \begin{cases} m_v = \frac{V - M v_l}{v_v - v_l} \\ m_l = \frac{V - M v_v}{v_l - v_v} \end{cases}$$

Cette solution existe uniquement si  $v_v \neq v_l$ , i.e.  $T < T_c$ . Sur le diagramme de Clapeyron, l'état du système diphasé est repéré par le point  $N$ , dont l'abscisse  $v$  représente le volume massique du système  $v = V/M$ . Ainsi les masses des liquide et vapeur deviennent :

$$m_v = M \frac{v - v_l}{v_v - v_l} = M x_v; \text{ et } m_l = M \frac{v - v_v}{v_l - v_v} = M x_l$$

### ★ Règle des moments ♡

Le titre massique en vapeur (ou en liquide) d'un mélange diphasé liquide-vapeur peut se déduire graphiquement à partir du diagramme de Clapeyron, son expression est donné par la règle des moments :

$$\begin{aligned} x_v &= \frac{v - v_l}{v_v - v_l} = \frac{\overline{NE}}{\overline{ER}} \\ x_l &= \frac{v - v_v}{v_l - v_v} = \frac{\overline{RN}}{\overline{RE}} \end{aligned}$$

**Remarque** : Le corps pur ayant même masse molaire sous les deux phases, les titres molaires sont équivalents aux titres massiques.

On peut écrire les fractions massiques en fonction des mesures algébriques des segments sur le palier :

$$x_v = \frac{\overline{NE}}{\overline{ER}} \text{ et } x_l = \frac{\overline{RN}}{\overline{RE}} \text{ d'où } x_l \overline{NE} + x_v \overline{RN} = 0$$

## 1.4 Écart au model : exemple de la surfusion

La surfusion est l'état d'une matière qui demeure en phase liquide alors que sa température est plus basse que son point de solidification. C'est un état dit métastable, c'est-à-dire qu'une petite perturbation peut suffire pour déclencher abruptement le changement vers la phase solide.

## 2 Transition de phase et enthalpie

Une transition de phase comme on peut le réaliser en TP (ou en cuisinant) est une transformation monobare. Ainsi la grandeur thermodynamique la plus pertinente pour étudier cette transformation semble être l'enthalpie.

### ★ Enthalpie massique de transition de phase

L'enthalpie massique  $h_{\alpha \rightarrow \beta}$  de la transition de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  d'un corps pur à la température  $T$  est définie par :

$$h_{\alpha \rightarrow \beta} = h_\beta - h_\alpha$$

où  $h_\alpha$  est l'enthalpie massique du corps pur dans la phase  $\alpha$  et  $h_\beta$  l'enthalpie massique du corps pur dans la phase à la  $\beta$  température  $T$ .

L'enthalpie massique de transition de phase s'exprime en  $\text{J.kg}^{-1}$ . Elle correspond à l'énergie thermique qu'il faut fournir (algébriquement) à un kilogramme de ce corps pour le faire changer de phase à température constante  $T$  et à pression constante  $P_{\alpha,\beta}$  d'équilibre entre les deux phases.

**Remarque** : On parle parfois de **chaleur latente massique** (de transition de phase). L'enthalpie massique de deux transitions de phases inverses sont opposées.

Une transition de phase nécessitant un apport d'énergie (endothermique) possède une chaleur latente positive. Inversement, une transition de phase libérant de l'énergie (exothermique) possède une chaleur latente négative.

En général l'enthalpie de vaporisation est supérieure à l'enthalpie de fusion : il faut plus d'énergie pour éloigner les atomes les uns des autres que pour seulement "casser" la structure cristalline du solide.

Ainsi si une masse  $m$  d'un corps change de phase à température constante alors  $\Delta H = mh_{\alpha \rightarrow \beta}$ .

### 3 Complément expérimental : calorimétrie

#### ★ Définitions

**Calorimétrie :** La calorimétrie est l'étude des transferts thermiques reçus ou cédés par un système.

**Calorimètre :** Une calorimètre est une enceinte dans laquelle deux sous-systèmes échangent de l'énergie sous forme de chaleur.

Le premier sous-système est constitué du calorimètre et de son contenu initialement à l'équilibre thermique.

Le second sous-système est constitué d'un corps que l'on place dans le calorimètre.

**Valeur en eau :** On appelle valeur en eau d'un calorimètre la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique.

$$C_{calo} = \mu c_{eau}$$

Plusieurs expériences peuvent être réalisées. On dispose d'un solide de température initiale  $T_s$  connue et d'un calorimètre remplie d'eau à l'équilibre thermique à une température  $T_e$  connue. On place le solide dans le calorimètre et on observe l'évolution de la température jusqu'à un nouvel état d'équilibre thermique.

La variation d'enthalpie de ce système est connu :

$$\Delta H = \Delta H_s + \Delta H_e = m_s c_p (T_f - T_s) + m_e c_p (T_f - T_e) = 0$$

Cette équation permet d'en déduire la capacité thermique d'un sous-système !

**Voir TP**

#### 3.1 Application

##### Enoncé

Calculer le transfert thermique reçu par un glaçon de masse  $m = 5$  g sorti du congélateur (température  $T_1 = -18^\circ$  C) jusqu'à sa fonte totale dans l'air (température  $T_2 = 20^\circ$  C).

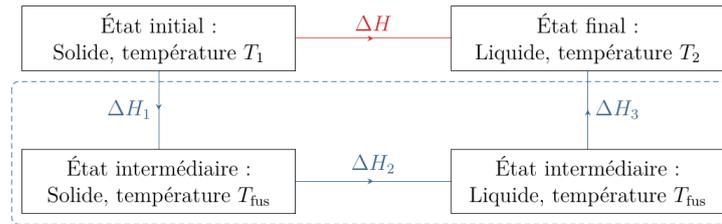
*Données :* : capacités thermiques massiques de la glace  $c_{sol} = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  et de l'eau liquide  $c_{liq} = 4,2 \text{ kJ} / \text{K} / \text{kg}$  ; enthalpie massique de fusion de l'eau  $\Delta h_{fus} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ kJ} / \text{kg}$

L'air est assimilable à un thermostat, donc dans l'état final l'eau du glaçon aura même température que l'air et se trouvera dans l'état liquide.



Bilan enthalpique de la transformation : pas de travail reçu, donc  $\Delta H = Q$ . Le calcul direct de  $\Delta H$  est impossible car il y a de l'eau liquide et solide en même temps, la température n'est pas uniforme dans le glaçon, et on ne connaît pas sa répartition.

On exploite alors le fait que l'enthalpie est une fonction d'état : on calcule sa variation en raisonnant sur une transformation auxiliaire faite d'une suite de transformations modèles.



Ainsi :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = mc_{sol}(T_{fus} - T_1) + m\Delta h_{fus} + mc_{liq}(T_2 - T_{fus})$$

Finalement :

$$\Delta H = Q = mc_{sol}(T_{fus} - T_1) + m\Delta h_{fus} + mc_{liq}(T_2 - T_{fus}) = 2,3 \times 10^3 J$$

**Remarque** : la construction de la transformation auxiliaire suppose qu'on connaît l'état final.