



*Introduction* : Ce chapitre est dédié à l'étude descriptive des changements d'état d'un corps pur. Les changements d'état sont évidemment rencontrés dans la nature : banquise, cycle de l'eau, ... etc. Ils sont aussi rencontrés dans la vie courante et dans les machines thermiques : réfrigérateur, climatiseur, pompe à chaleur, machine à vapeur ... etc utilisent certaines propriétés des changements d'état.



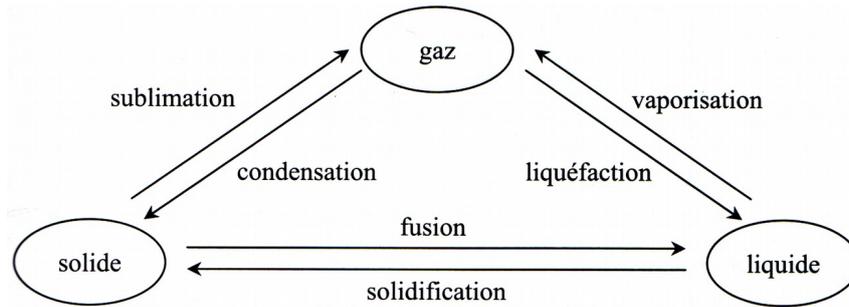
# I. Généralités sur les changements d'état du corps pur

## 1. Les 3 états de la matière (rappels)

Un corps pur (corps composé d'une seule espèce chimique) peut exister sous **trois phases (ou états) différentes : solide, liquide ou gaz**. Ces différentes phases se distinguent par des **propriétés physiques différentes** (masse volumique, indice de réfraction, ... etc).

## 2. Les changements d'état

Lorsque le corps évolue d'une phase à une autre, on dit qu'il y a **changement d'état ou transition de phase**. Pour un corps pur, on utilise le vocabulaire suivant :



Un système constitué d'un corps pur sous une seule phase est dit **monophasé**, deux phases est dit **diphasé** (équilibre entre deux phases) et trois phases est dit **triphase** (équilibre entre trois phases).

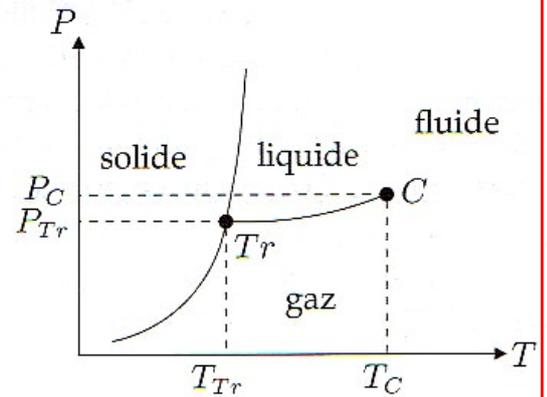
*Remarque* : la liquéfaction est souvent appelée, dans le langage courant, « condensation ». Dans ce cours, la transition de phase gaz → liquide sera toujours nommée liquéfaction (condensation étant réservée à la transition de phase gaz → solide).

## II. Diagramme d'équilibre ( $P,T$ )

### 1. Résultats expérimentaux

Une étude expérimentale des changements d'état d'un corps pur quelconque fournit le diagramme ( $P,T$ ) (pression en fonction de température) dont l'allure générale est donnée sur la figure ci-contre :

Un système à l'équilibre sera représenté par un point de coordonnées ( $T,P$ ) dans ce diagramme.



On voit apparaître deux points particuliers : le point triple ( $Tr$ ) et le point critique ( $C$ ).

### 2. Point triple

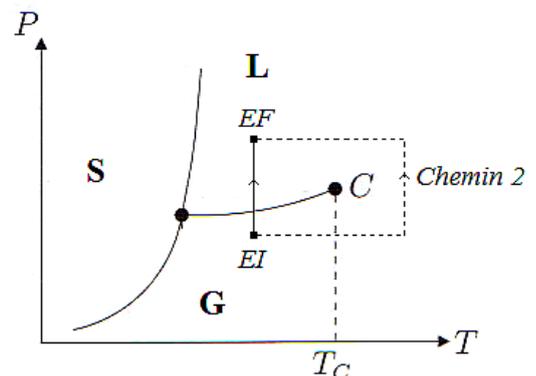
Le point triple se trouve à l'intersection des trois courbes de changement d'état. Ainsi, lorsque le corps pur est au point triple, solide, liquide et gaz peuvent coexister ! **Les coordonnées ( $T_{Tr}, P_{Tr}$ ) sont entièrement fixées par la nature du corps pur étudié.**

### 3. Point critique

**La courbe d'équilibre liquide – gaz se termine au point critique  $C$  dont les coordonnées ne dépendent que de la nature du corps pur étudié.**

Le point critique indique la limite où il n'est **plus possible de distinguer l'état liquide de l'état gazeux, on parle alors d'« état fluide »** (ou de fluide supercritique). Ce phénomène peut être observé en réalisant la compression d'un gaz pur en empruntant deux chemins différents :

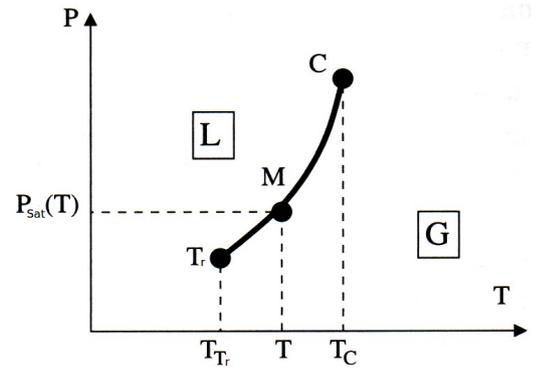
- Chemin 1 : pour une compression isotherme du corps pur à l'état gazeux, lorsque l'on traverse la courbe d'équilibre liquide – gaz, les deux phases coexistent : **on observe une interface entre le liquide et le gaz et il y a transition de phase.**
- Chemin 2 : on réalise deux transformations isobares encadrant la transformation isotherme du corps pur afin de contourner le point critique. On passe alors du même  $EI$  au même  $EF$  que précédemment : on passe de l'état gazeux à l'état liquide mais sans observer d'interface !



**La transition de l'état gazeux à l'état liquide se fait de manière continue sans pouvoir réaliser une distinction entre les deux états : durant toute la transformation  $EI \rightarrow EF$ , le corps pur est à l'état fluide.**

## 4. Pression de vapeur saturante (équilibre liquide - gaz)

Pour qu'il y ait équilibre liquide - gaz (coexistence de la phase liquide et de la phase gazeuse) à une température  $T$  donnée, il est nécessaire que le point représentatif du système soit sur la courbe de changement d'état en  $M$  (cf figure). **Dans ce cas, la pression ne peut être égale qu'à  $P_{sat}(T)$  qui est appelée pression de vapeur saturante à la température  $T$ .**



Pour une température  $T$  donnée :

- si  $P < P_{sat}(T)$  alors le point  $M$  est en-dessous de la courbe et tout le corps pur est à l'état gaz, on parle de **vapeur sèche** ;
- si  $P = P_{sat}(T)$  alors le point  $M$  est sur la courbe et il y a équilibre liquide - gaz, on parle de **vapeur saturante** ;
- si  $P > P_{sat}(T)$  alors le point  $M$  est au-dessus de la courbe et tout le corps pur est à l'état liquide.

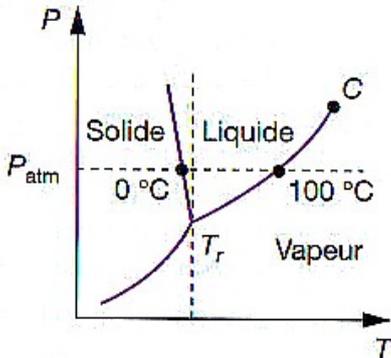
Remarque: on parle parfois de vapeur saturante sèche pour dire que le système est 100 % gazeux à la pression de vapeur saturante.

Exemples :

- à  $T = 293\text{ K}$  :  $P_{sat\ H_2O} = 0,023\text{ bar}$  (ceci signifie que sous la pression 0,023 bar, l'eau « bout » à 20°C)
- à  $T = 373\text{ K}$  ,  $P_{sat\ H_2O} = 1\text{ atm}$  (au niveau du sol, l'eau « bout » à 100°C !).

## 5. Cas particulier de l'eau

L'eau possède un diagramme  $(P,T)$  particulier. **La courbe d'équilibre de changement d'état solide - liquide possède une pente négative :**



Eau	P	T
Point triple $T_r$	0,0061 bar	273,16 K
Point critique C	221 bar	647,3 K

Ceci signifie que si, en partant de l'eau solide, on augmente la pression à  $T$  constante, alors l'eau liquide peut apparaître.

Remarques :

- Cette propriété particulière de l'eau peut être mise en évidence par l'expérience suivante : on pose un fil de fer sur un pain de glace et on augmente la pression à l'aide de deux masses accrochées aux extrémités du fil de fer.
- L'eau possède une autre caractéristique particulière qui est que la glace est moins dense que l'eau liquide. En effet, un glaçon flotte sur l'eau liquide. Ces deux propriétés particulières proviennent du fait que la cohésion de l'eau solide est régie par les liaisons hydrogène qui ont besoin d'un minimum d'espace pour pouvoir se former. Ainsi, quand on diminue l'espace entre les molécules d'eau de la glace (on augmente la pression), les liaisons hydrogène sont, en partie, brisées et l'eau solide passe sous forme liquide.

### III. Étude thermodynamique d'un changement d'état

#### 1. Enthalpie de changement d'état

##### a) Enthalpie massique de changement d'état

**Définition** : Pour un corps pur subissant une transition de phase  $1 \rightarrow 2$ , on appelle **enthalpie massique de changements d'état**  $\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)$  à la température  $T$  la différence des enthalpies massiques du corps pur entre l'état 2 et l'état 1 à la température  $T$  et à la pression  $P = \Pi(T)$  (équation de la courbe de changement d'état  $1 \rightarrow 2$  dans le diagramme  $(P, T)$ ) :  $\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) = h_2(T) - h_1(T)$  (unité SI :  $J \cdot kg^{-1}$ ).

Cette enthalpie massique de changement d'état dépend :

- de la transition  $1 \rightarrow 2$  considérée (fusion, vaporisation, ... etc) ;
- du corps pur ;
- de la température  $T$  (ou de la pression  $P = \Pi(T)$ ).

Par exemple, si l'on étudie la vaporisation à la température  $T$  d'un corps pur, l'enthalpie massique de vaporisation est  $\Delta_{vap} h(T) = h_{gaz}(T) - h_{liq}(T)$ .

Exemple : à 273 K, l'eau a une enthalpie massique de fusion  $\Delta_{fus} h = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

##### b) Signification physique

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Considérons donc la transition de phase  $1 \rightarrow 2$  réversible et isotherme ( $T$  constante) associée. Durant toute la transformation, il y a équilibre entre les états 1 et 2 donc la transformation est aussi isobare ( $P = P_{sat}(T)$  pour une transition liquide - gaz).

Ainsi,  $\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) = q_{rev}$  : **l'enthalpie massique de changement d'état représente l'énergie thermique fournie réversiblement au corps pur étudié pour faire passer un kilogramme de ce corps pur de la phase 1 à la phase 2 à la température  $T$ .**

En raison de sa signification physique, l'enthalpie massique de changement d'état est aussi appelée par son nom historique : **chaleur latente de changement d'état** notée  $\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) = \ell_{1 \rightarrow 2}(T)$ .

Elles sont faciles à mesurer expérimentalement et sont tabulées (ce seront des données en exercice).

##### c) Enthalpie de changement d'état

Pour un corps pur de masse  $m$  subissant un changement d'état  $1 \rightarrow 2$ , l'**enthalpie de changement d'état** à la température  $T$  est :  $\Delta_{1 \rightarrow 2} H(T) = m \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)$  (en J)

Remarque : si seulement une fraction  $x$  de la masse  $m$  du corps pur subit cette transition de phase alors la variation d'enthalpie du corps pur est  $\Delta H(T) = x \cdot m \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)$ .

## 2. Entropie de changement d'état

### a) Entropie massique de changement d'état

**Définition :** Pour un corps pur subissant une transition de phase 1 → 2, on appelle entropie massique de changements d'état  $\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T)$  à la température T la différence des entropies massiques du corps pur entre l'état 2 et l'état 1 à la température T et à la pression  $P = \Pi(T)$  (équation de la courbe de changement d'état 1 → 2 dans le diagramme (P,T)) :  $\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T) = s_2(T) - s_1(T)$  (unité SI :  $J.K^{-1}.kg^{-1}$ ).

Cette entropie massique de changement d'état dépend :

- de la transition 1 → 2 considérée ;
- du corps pur ;
- de la température T (ou de la pression  $P = \Pi(T)$ ).

Lien direct : 
$$\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T) = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)}{T}$$

Démonstration : l'entropie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Considérons donc la transition de phase 1 → 2 réversible et isotherme (T constante) associée :  $\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T) = \frac{q_{rev}}{T}$ . Or, d'après le paragraphe précédent  $q_{rev} = \Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)$  ainsi :  $\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T) = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)}{T}$ .

Exemple : à 273 K, l'eau a une entropie massique de fusion  $\Delta_{fus} s = \frac{\Delta_{fus} h}{T} = 1,22 kJ.K^{-1}.kg^{-1}$

### b) Entropie de changement d'état

Pour un corps pur de masse m subissant une transition de phase 1 → 2, l'entropie de changement d'état à la température T est : 
$$\Delta_{1 \rightarrow 2} S(T) = m \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2} s(T) = \frac{m \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)}{T} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H(T)}{T}$$
 (en  $J.K^{-1}$ )

Remarque : si seulement une fraction x de la masse m du corps pur subit cette transition de phase alors la variation d'entropie du corps pur est  $\Delta S(T) = x \cdot m \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2} s(T)$ .

## 3. Remarques

- $\Delta_{2 \rightarrow 1} h(T) = h_1(T) - h_2(T) = -\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)$  et  $\Delta_{2 \rightarrow 1} s(T) = s_1(T) - s_2(T) = -\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T)$ .
- Si le changement d'état évolue vers un état 2 moins ordonné que l'état 1, il faut fournir de l'énergie thermique pour que la transition ait lieu. Ainsi :  $\Delta_{sub} h(T) = -\Delta_{con} h(T)$ ,  $\Delta_{fus} h(T) = -\Delta_{sol} h(T)$  et  $\Delta_{vap} h(T) = -\Delta_{liq} h(T)$  sont positives. De même :  $\Delta_{sub} s(T) = -\Delta_{con} s(T)$ ,  $\Delta_{fus} s(T) = -\Delta_{sol} s(T)$  et  $\Delta_{vap} s(T) = -\Delta_{liq} s(T)$  sont positives.

## IV. Les différents diagrammes en système diphasé liquide-gaz

Afin de connaître les variations d'enthalpie ou d'entropie du système lors des changements d'état, les données seront les enthalpies massiques de changement d'état ... Ou un diagramme contenant les informations nécessaires à conditions de savoir l'exploiter. Ce diagramme sera  $(T, s)$  ou  $(h, s)$  ou  $(P, h)$ .

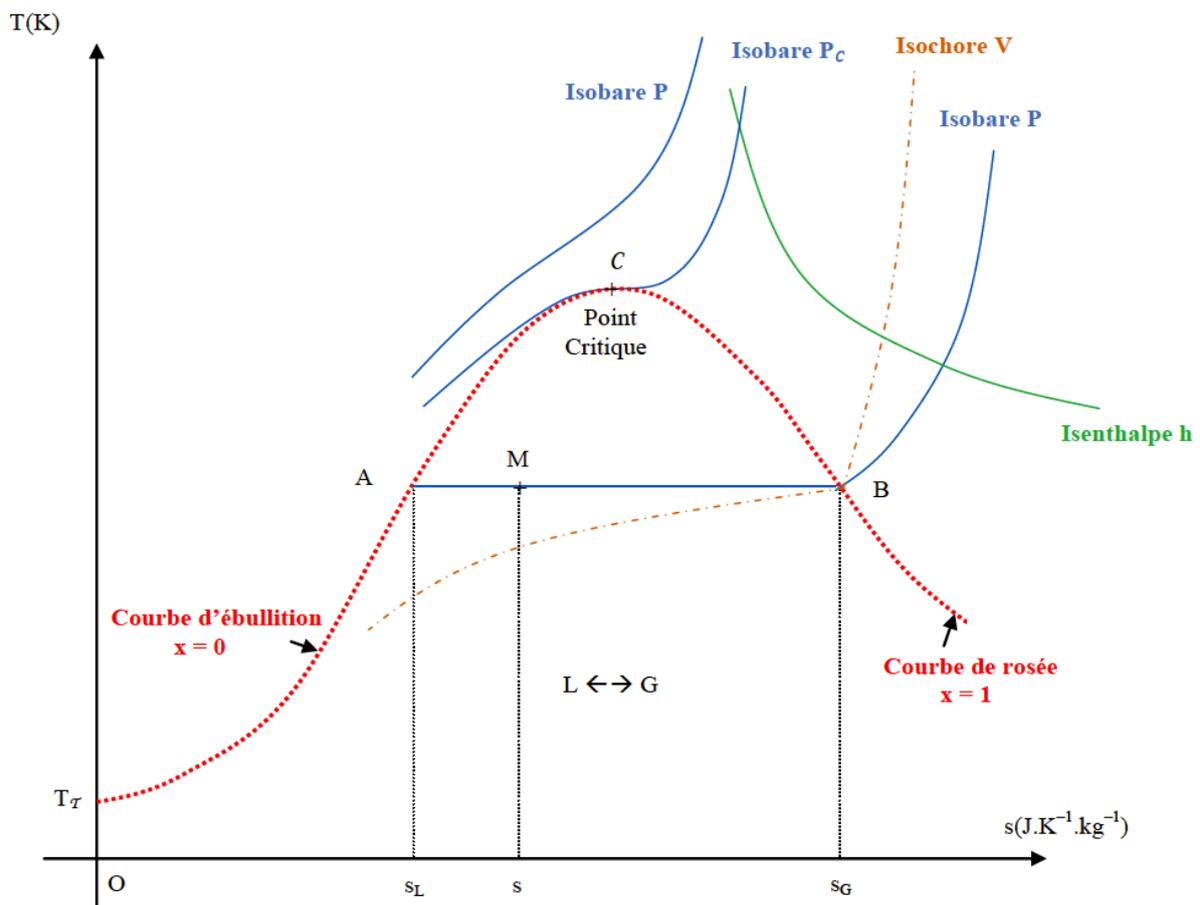
Afin de se repérer au mieux, il convient d'abord de repérer la courbe de saturation qui sépare les zones monophasées de la zone diphasée. L'équilibre liquide-gaz se situe à l'intérieur de la courbe de saturation. La zone du liquide pur et du gaz pur s'obtiennent très vite par simple logique.

Ensuite il faut prendre le temps d'observer toutes les grandeurs physiques données sur le diagramme, en général, on peut y trouver  $P$ ,  $T$ ,  $h$ ,  $s$ ,  $v$  et  $x = \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{tot}}}$  le titre (ou fraction) massique en gaz du système. On peut alors en déduire les variations d'enthalpie et d'entropie du système lors des différentes transformations du système (et bien d'autres choses en fonction des questions de l'énoncé).

Rappel : on parle de vapeur saturante pour dire que le système est en état diphasé ; de vapeur saturante sèche pour dire que le système est 100 % gazeux à la pression de vapeur saturante.

### 1. Diagramme $(T,s)$ ou diagramme entropique

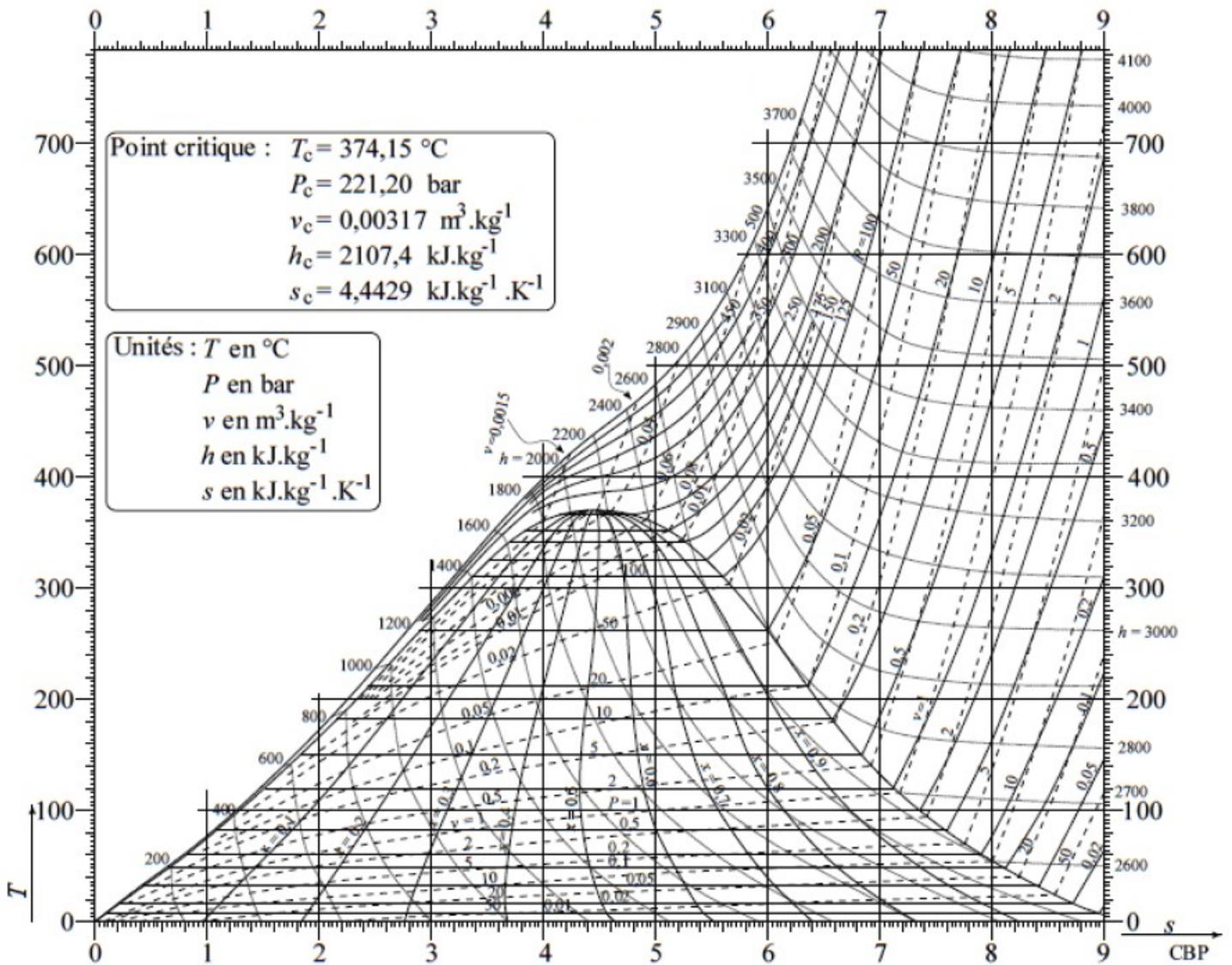
#### a) Allure du diagramme



#### Remarques :

- on prend en général l'origine de l'entropie au niveau du liquide saturant à la température du point triple pour ce genre de diagramme.
- les isobares à l'état liquide sont très proches de la courbes d'ébullition du fait de l'incompressibilité de cette phase.

## b) Exemple de l'eau : diagramme réel



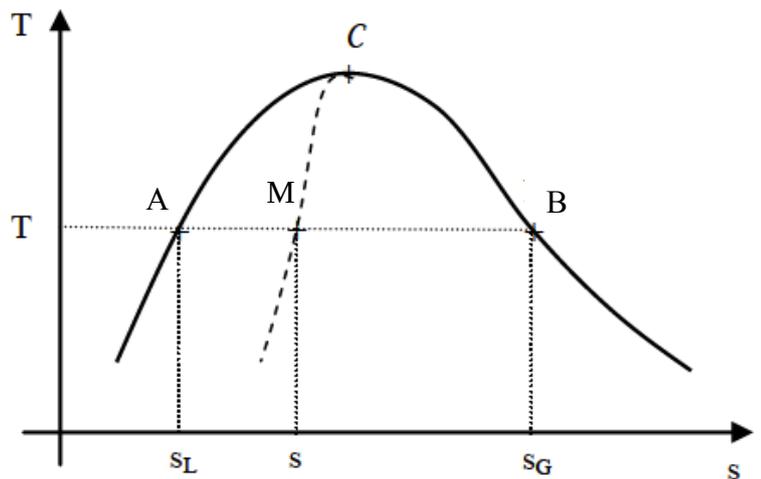
## c) Théorème des moments

Il est possible que les courbes isotitres ( $x = cte$ ) ne soient pas représentées dans la courbe de saturation, il faut alors savoir déterminer le titre massique en gaz (ou en liquide) par le théorème des moments.

Pour une pression donnée, les différents états d'équilibre M du corps pur en équilibre liquide-gaz sont situés sur le segment AB.

On note  $s_L$  et  $s_G$  les entropies massiques du corps pur aux points A et B (i.e sous forme entièrement liquide et entièrement gazeuse à la température et pression de changement d'état).

On note  $m_{liq}$  et  $m_{gaz}$  les masses de corps pur, respectivement à l'état liquide et gazeux au point M. La masse totale est  $m = m_{liq}(M) + m_{gaz}(M)$  et est constante (système fermé).



On définit les **titres massiques** du liquide et du gaz par :  $x_{gaz}(M) = \frac{m_{gaz}(M)}{m} = x$  et  $x_{liq}(M) = \frac{m_{liq}(M)}{m}$ .

Ils vérifient :  $x_{liq}(M) + x_{gaz}(M) = 1$  donc  $x_{liq}(M) = 1 - x$ .

**Théorème des moments :**  $x = x_{gaz}(M) = \frac{s(M) - s_L}{s_G - s_L}$  et  $x_{liq}(M) = \frac{s_G - s(M)}{s_G - s_L}$ . Ce théorème permet d'obtenir graphiquement les titres massiques.

**À savoir :** le théorème des moments s'applique dans les différents diagrammes présentant une courbe de saturation, sur un palier de changement d'état isobare-isotherme, pour les grandeurs extensives exprimées en massique (qu'elles soient en ordonnées ou en abscisse).

Démonstration :

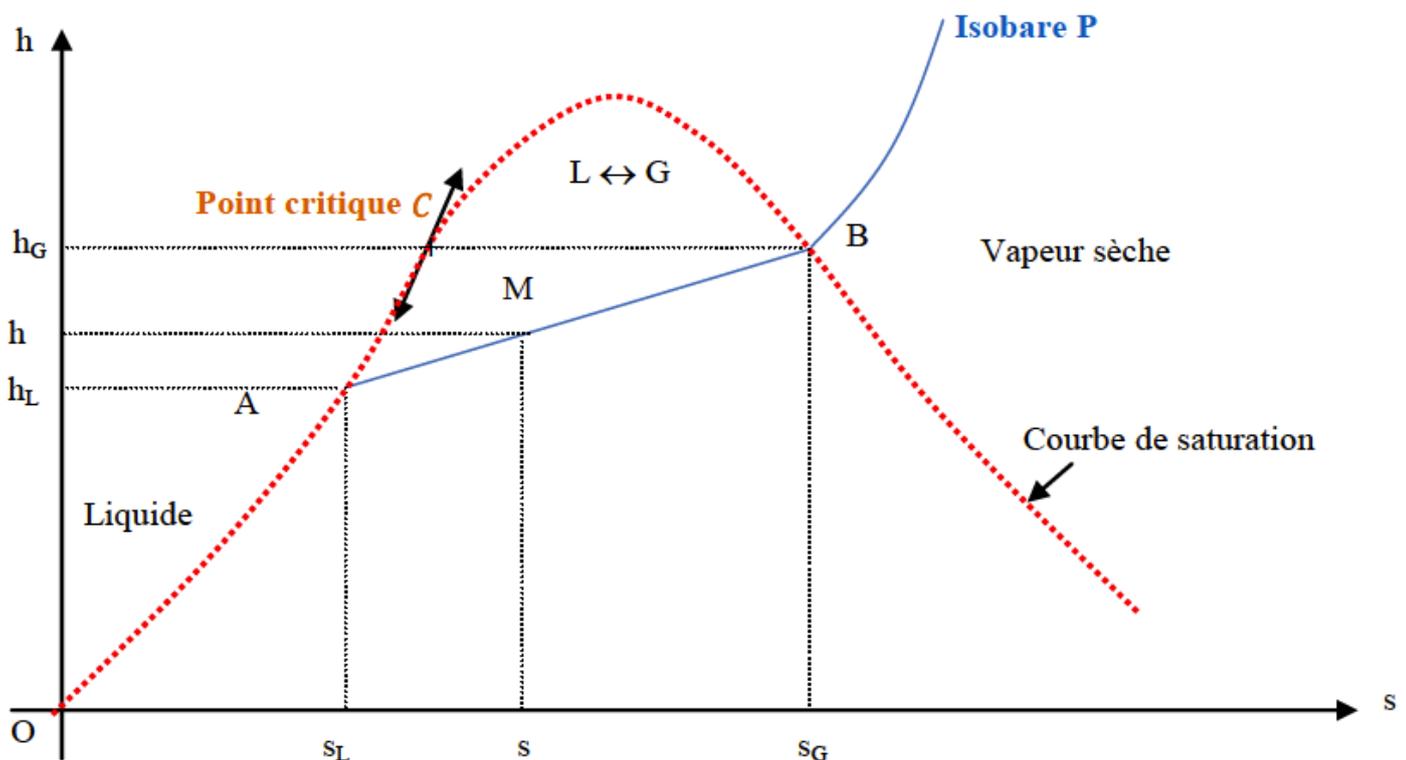
En  $M$ , l'entropie totale du système est, par extensivité de l'entropie,  $S(M) = S_{gaz}(T, P) + S_{liq}(T, P)$ . On peut alors l'écrire sous la forme :  $S(M) = m_{gaz}(M)s_{gaz}(T, P) + m_{liq}(M)s_{liq}(T, P) = m_{gaz}(M)s_G + m_{liq}(M)s_L$  donc

l'entropie massique est :  $s(M) = \frac{S(M)}{m} = x_{gaz}(M)s_G + x_{liq}(M)s_L$ .

En remplaçant  $x_{gaz}(M) = x$  et  $x_{liq}(M) = 1 - x$ , il vient  $s(M) = xs_G + (1 - x)s_L$  d'où le théorème des moments.

## 2. Diagramme (h,s) ou diagramme de Mollier

### a) Allure du diagramme



Remarques :

- on prend par convention l'origine de l'entropie et de l'enthalpie au niveau du liquide saturant à la température du point triple pour ce genre de diagramme.
- les isobares à l'état liquide sont très proches de la courbes d'ébullition du fait de l'incompressibilité de cette phase.

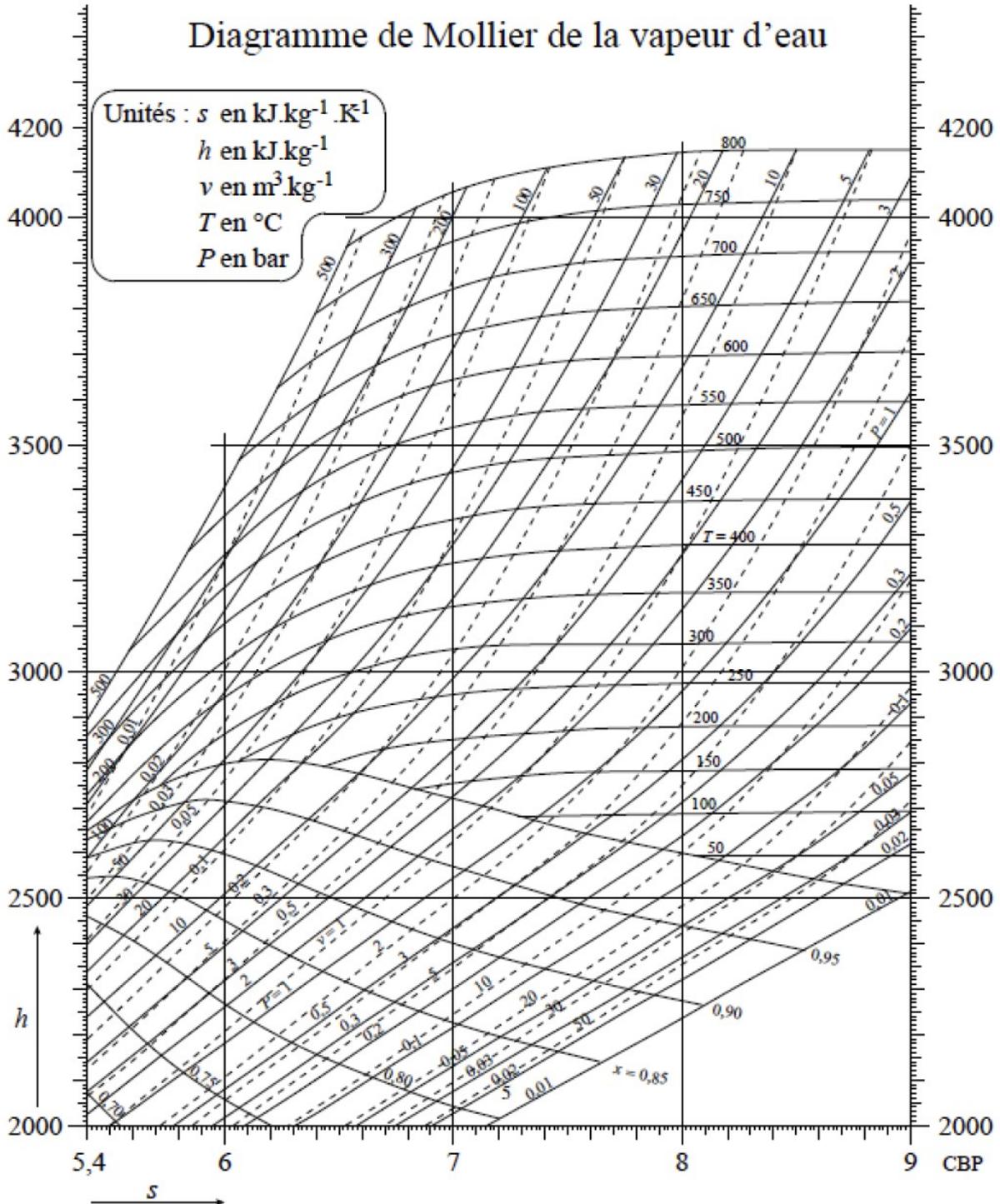
## b) Théorème des moments

Dans ce diagramme, on peut appliquer le théorème des moments en abscisse ou en ordonnée si les isotitres ne sont pas données ! Attention, on prendra garde d'appliquer correctement ce théorème : il faut se placer sur le palier isobare-isotherme du changement d'état considéré (et ici il n'est pas horizontal).

Il vient alors 
$$x(M) = \frac{s(M) - s_L}{s_G - s_L} = \frac{h(M) - h_L}{h_G - h_L}$$

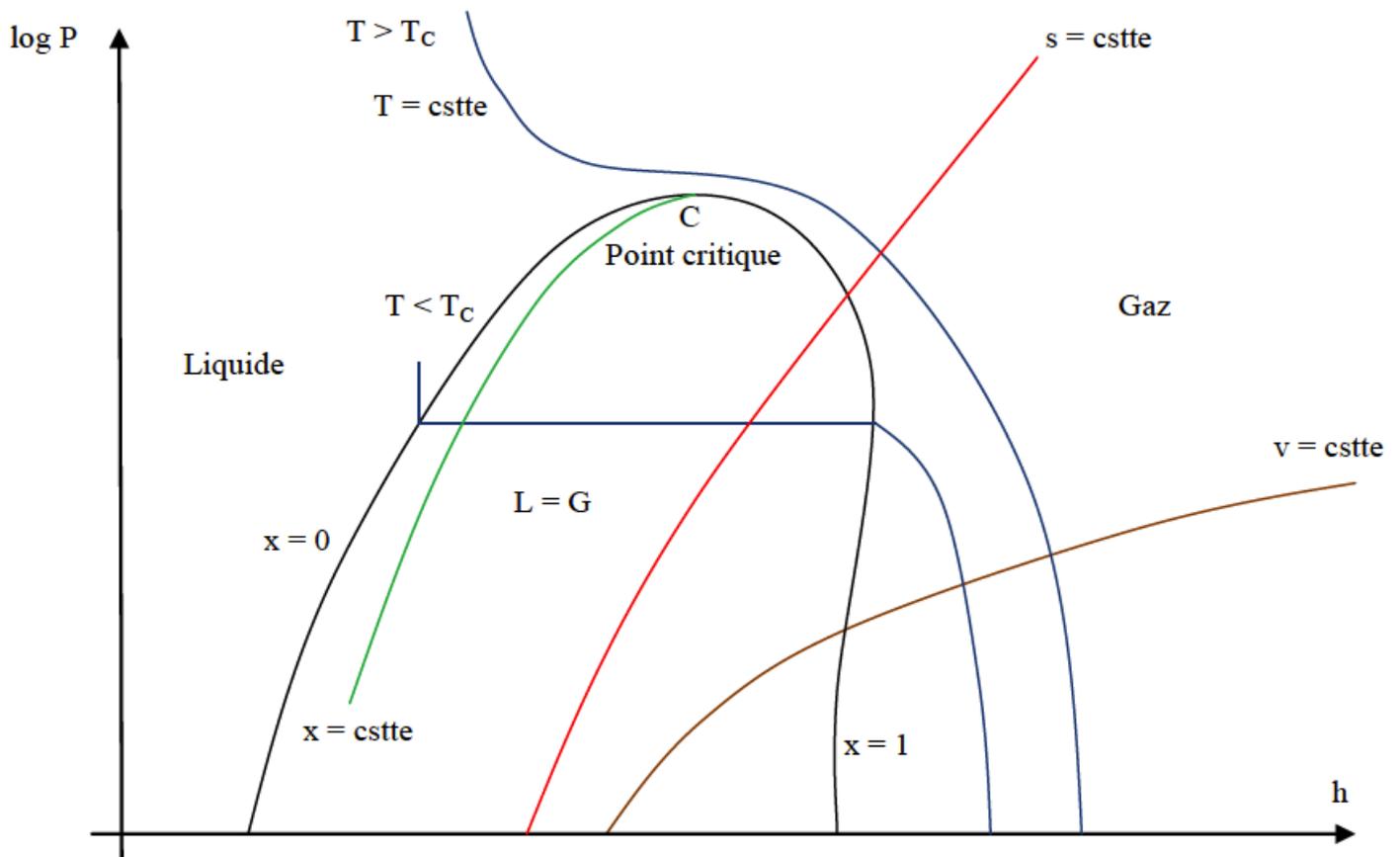
La démonstration pour  $s$  est identique au paragraphe précédent. Pour  $h$ , il suffit de remplacer  $s$  par  $h$  dans l'ensemble de la démonstration précédente.

## c) Exemple de l'eau



### 3. Diagramme (P,h) ou diagramme des frigoristes

#### a) Allure du diagramme



*Remarque* : ici l'ordonnée est appelée log(p) car dans le diagramme des frigoristes (P,h), l'ordonnée est représentée avec une échelle semi-log ...

Si les isotitres ne sont pas représentées, on peut bien sûr appliquer le théorème des moments sous la forme

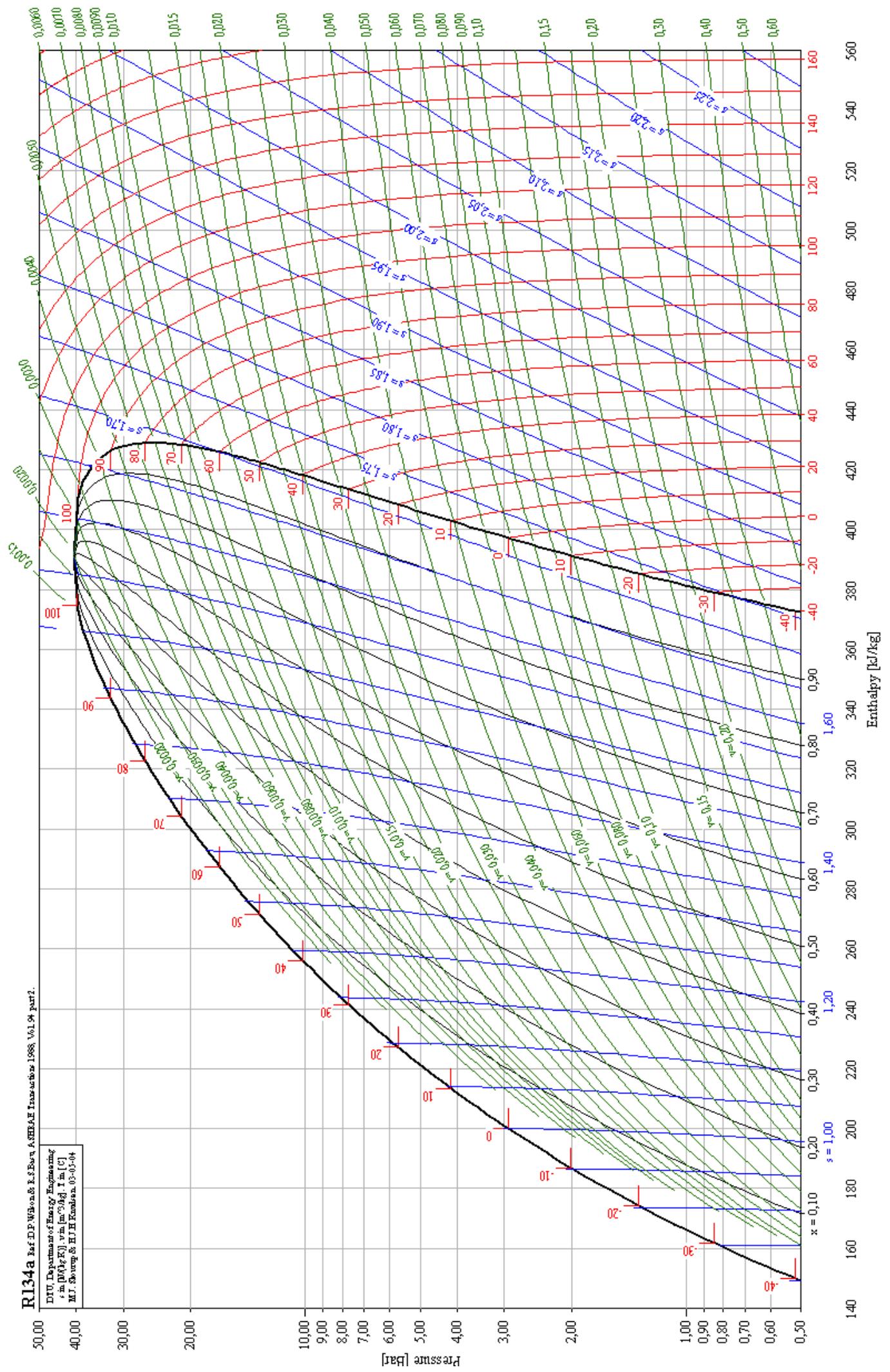
$$x(M) = \frac{h(M) - h_L}{h_G - h_L} \text{ sans ambiguïté puisqu'ici le palier de changement d'état isotherme-isobare est horizontal.}$$

#### b) Exemple du R-134a

Le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est un hydrocarbure halogéné de formule brute  $C_2H_2F_4$ . Il est utilisé principalement comme fluide réfrigérant sous le nom de R-134a ou HFC-134a. Composé de la classe des hydrocarbures (HFC), il n'a pas d'impact sur la couche d'ozone et a donc été désigné pour remplacer les divers CFC (en particulier le dichlorodifluorométhane R-12) dans le système de refroidissement, mais il contribue grandement à l'effet de serre.

**R134a** Ref. D.P. Wilson & L.F. Esch, ASHRAE Transactions 1988, Vol. 94, part 2.

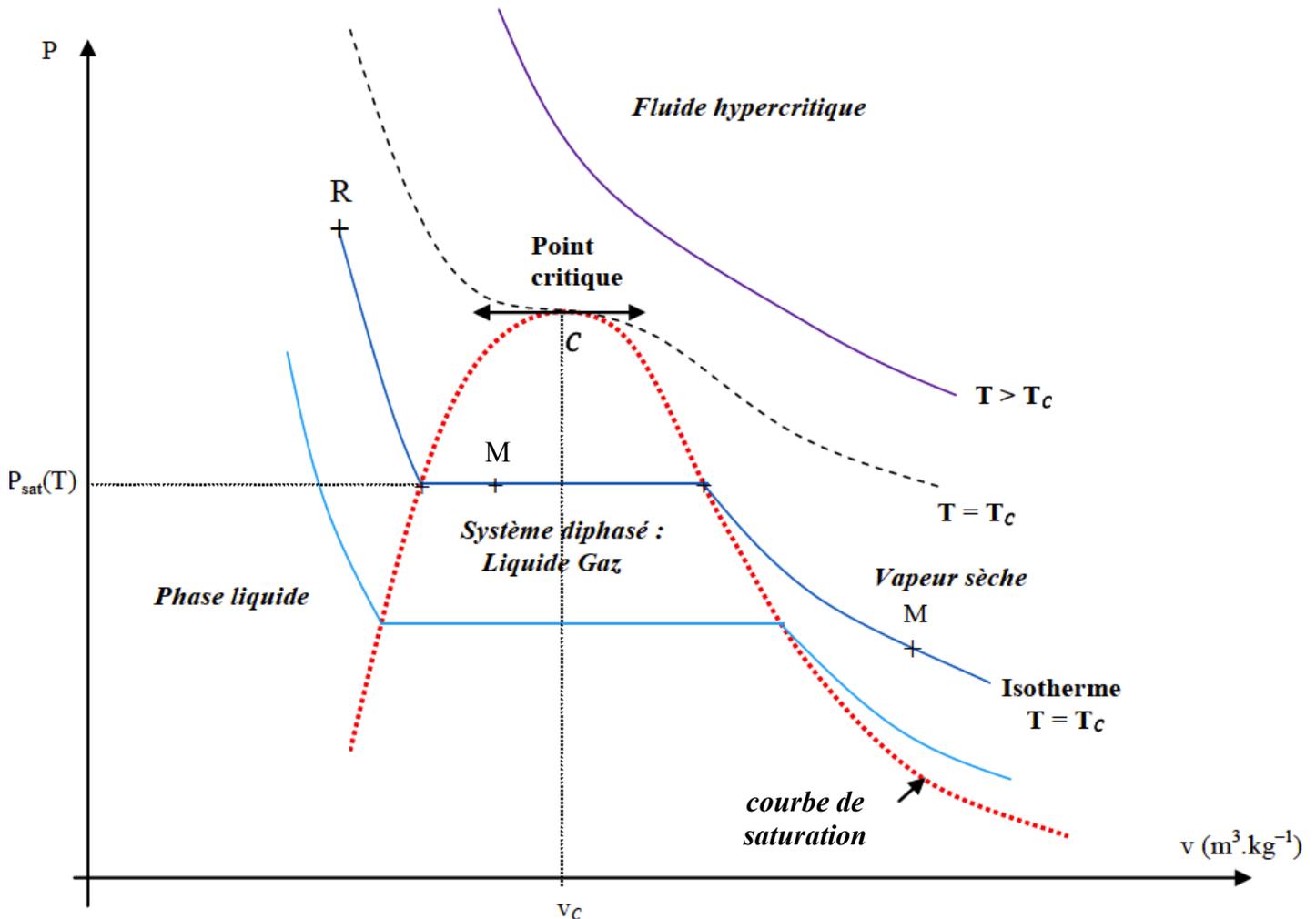
DTU, Department of Energy Engineering  
 s in [kJ/kg], v in [m³/kg], T in [°C]  
 M.T. Shoung & H.J.H. Koozeban, 05-05-04



#### 4. Diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) – Pas dans l'esprit du programme ATS

Le diagramme de Clapeyron (équivalent au diagramme de Watt ( $P, V$ )) n'est pas au programme pour les changements d'état en ATS (mais au programme de toutes les autres CPGE) car il ne donne pas d'information nécessaire pour l'étude des changements d'état (enthalpie ou entropie de changement d'état).

Cela dit, on l'a déjà étudié (pour un gaz) et on a vu qu'il est intéressant pour se représenter graphiquement le travail échangé avec le milieu extérieur et savoir d'un simple coup d'oeil si l'on est en présence d'un cycle moteur ou récepteur ... On fait du coup ici une brève présentation du diagramme de Clapeyron en présence d'un changement d'état liquide-gaz :



On peut bien sûr appliquer le théorème des moments sous la forme

$$x(P) = \frac{v(P) - v_L}{v_G - v_L} \text{ sans ambiguïté}$$

# RÉSUMÉ

Corps pur sous plusieurs phases : solide, liquide, gaz.

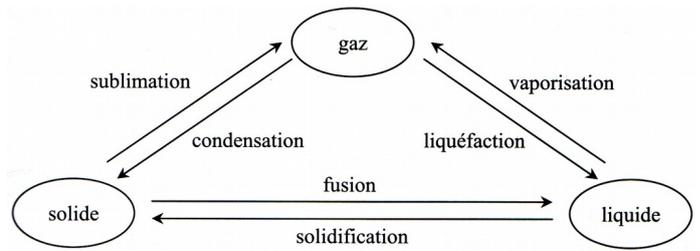


Diagramme (P,T) :

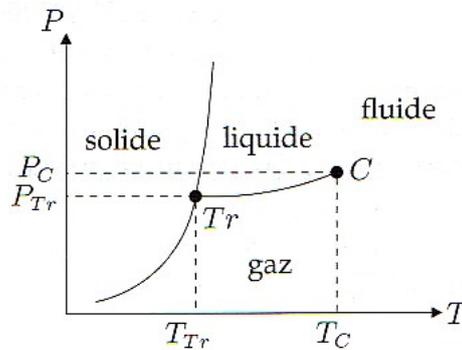
Tr : point triple

C : point critique

Équilibre liquide-gaz à T :

pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}(T)$ .

Cas de l'eau : pente négative pour la courbe de fusion.



Enthalpie et entropie massiques de changement d'état :

Changement d'état  $1 \rightarrow 2$  : et  $\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T) = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)}{T}$

$\Delta_{\text{sub}} h(T)$  ,  $\Delta_{\text{fus}} h(T)$  ,  $\Delta_{\text{vap}} h(T) > 0$  et  $\Delta_{\text{sub}} s(T)$  ,  $\Delta_{\text{fus}} s(T)$  ,  $\Delta_{\text{vap}} s(T) > 0$

Théorème des moments : savoir obtenir un titre massique en gaz ou en liquide sur un palier de changement d'état (pression et température constantes) lorsqu'un graphique avec courbe de saturation est fourni.