

## Th3 - Changement de phase d'un corps pur

L'observation courante, en particulier au niveau de l'eau, nous donne une approche intuitive du phénomène de transition de phase.

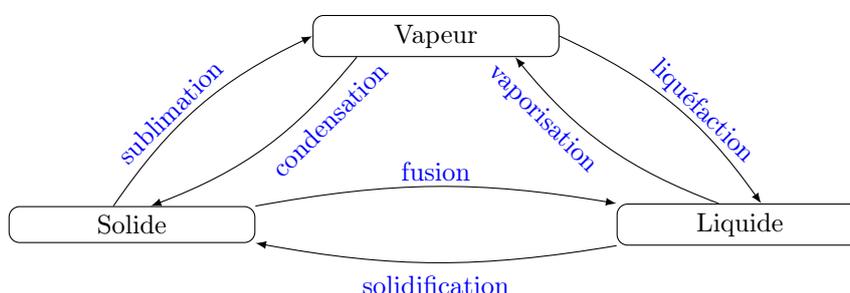
### I. Quelques définitions

#### I.1. Les différentes phases

On distinguera les trois phases :

- solide
- liquide
- vapeur

Nomenclature des transitions de phase :



#### I.2. Description d'un système diphasé

Un système est dit **diphasé** quand deux de ses phases coexistent : par exemple un équilibre liquide-vapeur. On considère une masse  $m$  ( $n$  moles) de corps purs :

- $m_1$  masse de la phase 1 ( $n_1$  moles)
- $m_2$  masse de la phase 2 ( $n_2$  moles)

avec  $m = m_1 + m_2$  et  $n = n_1 + n_2$ .

On définit  $x_1$  la fraction massique de la phase 1 :  $x_1 = \frac{m_1}{m}$

De même pour  $x_2$ , fraction massique de la phase 2 :  $x_2 = \frac{m_2}{m}$ .

On a  $x_1 + x_2 = 1$ .

On peut définir de même les fractions molaires, par exemple pour la phase 1 :

$$x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{n_1 M}{n M} = \frac{m_1}{m}$$

Les fractions molaires sont égales aux fractions massiques. On qualifie généralement les fractions molaires ou massique de "titre".

Exemple : titre en vapeur d'un mélange "liquide-vapeur".

On caractérise également chaque phase par des grandeurs massiques (ou molaire). Les grandeurs massiques sont habituellement notée par des minuscules.

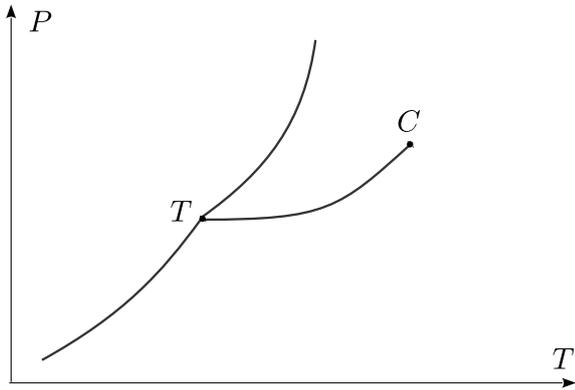
Exemples :

- $u_1$  énergie interne massique de la phase 1 (en  $\text{J.kg}^{-1}$ )
- $u_2$  énergie interne massique de la phase 2 (en  $\text{J.kg}^{-1}$ )
- $v_1$  volume massique de la phase 1 (en  $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ )
- $v_2$  volume massique de la phase 2 (en  $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ )

Au cours d'une transition de phase ces grandeurs subissent des discontinuités ( $u_2 \neq u_1$ ), ( $v_2 \neq v_1$ ).

## II. Diagramme (P,T)

### II.1. Tracé du diagramme



On relève l'état d'un corps pur pour l'ensemble des valeurs  $(T, P)$  et on reporte les résultats dans un diagramme.

Les lignes correspondent aux conditions dans lesquelles deux phases coexistent à l'équilibre.

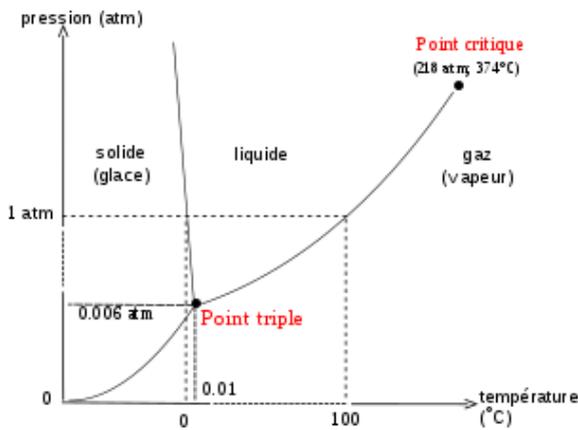
On constate que :

- un système monophasé est divariant : on peut fixer indépendamment les deux grandeurs intensives pression et température.
- un système diphasé est monovariant : si  $T$  est fixée alors  $P = P_{eq}(T)$  est fixée. La pression d'équilibre dépend de la température.

On relève deux points particuliers :

- $T$  point triple : point où coexistent les trois phases. Pour un corps pur donné il n'existe qu'un couple  $(P_T, T_T)$  unique caractéristique du corps pur.
- $C$  point critique : au delà de ce point il n'y a plus de frontière entre état liquide et l'état vapeur : on parle d'état "supercritique".

Cas particulier de l'eau :



La courbe d'équilibre solide  $\rightleftharpoons$  liquide présente une pente négative au point triple.

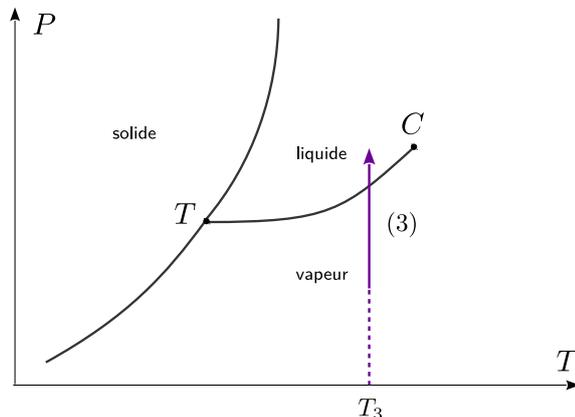
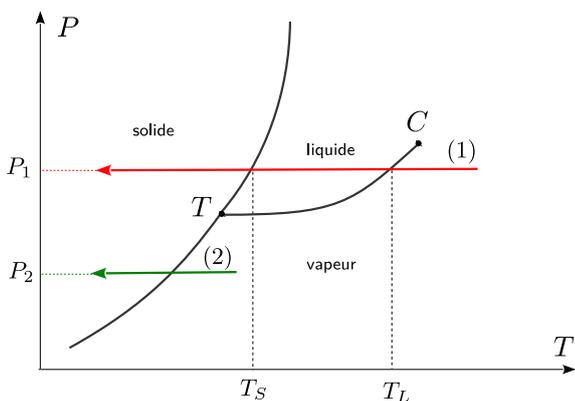
$$\text{Point triple : } \begin{cases} T_T = 273,16 \text{ K} \\ P_T = 611 \text{ Pa} \end{cases}$$

$$\text{Point critique : } \begin{cases} T_C = 647,3 \text{ K} \\ P_C = 221.10^5 \text{ Pa} \end{cases}$$

Pour l'équilibre liquide-vapeur la pression d'équilibre est appelée pression de vapeur saturante et notée  $P_{sat}(T)$ .

### II.2. Analyse

Considérons différentes transformations :



Transformation (1) : refroidissement isobare de la vapeur pour  $P_T < P_1 < P_C$

On refroidit la vapeur : la température diminue jusqu'à atteindre la température  $T_L$  où apparaît la première goutte de liquide. Si on continue de prélever de l'énergie thermique au système la liquéfaction se poursuit à température  $T_L$  constante. Lorsque tout est liquide la température diminue à nouveau jusqu'à atteindre la valeur  $T_S$  pour laquelle apparaît le premier cristal solide. La température reste constante et égale à  $T_S$  tout au long de la solidification. Quand tout est solide, la température diminue de nouveau.

 Tracer l'allure de l'évolution de la température au cours du temps.

Transformation (2) : refroidissement isobare de la vapeur pour  $P < P_T$

Dans ce cas la vapeur passe directement de l'état vapeur à l'état solide (à la température de condensation  $T_{\text{cond}}$  constante) sans passer par l'état liquide.

À des pressions inférieures à la pression du point triple  $P_T$ , un corps pur ne peut pas exister à l'état liquide (ceci explique l'absence d'eau liquide sur certaines planètes).

Transformation (3) : compression isotherme d'une vapeur pour  $T < T_C$ .

On diminue le volume d'un gaz à température constante. Au départ la pression augmente jusqu'à atteindre  $P_{eq}(T)$  pression à laquelle apparaît la première goutte de liquide. La liquéfaction se poursuit ensuite à pression constante. Quand tout est liquide, la pression augmente à nouveau très rapidement car le liquide formé est très peu compressible.

C'est grâce à cette méthode que l'on peut stocker des gaz en bouteille à température ambiante et à haute pression.

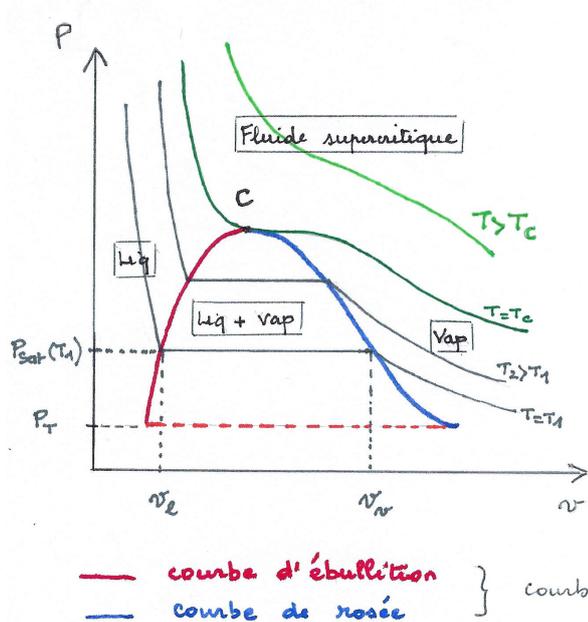
Inversement, quand la pression diminue fortement dans un liquide, il passe à la phase vapeur : c'est le phénomène de cavitation qui apparaît autour des hélices de bateau par exemple.

### II.3. Quelques remarques complémentaires

- principe d'un autoclave
- faire cuire des œufs en altitude
- couche d'eau liquide sous des skis
- principe de la lyophilisation
- utilisation du  $\text{CO}_2$  supercritique pour décaféiner le café
- retards aux changements d'état (exemple d'état de surfusion : les chaufferettes chimiques)

### III. Diagramme (P,V) de l'équilibre liquide-vapeur

#### III.1. Isothermes d'Andrews



On a représenté ci-contre la pression en fonction du volume massique  $v$ .

$v_l$  : volume massique du **liquide saturant**

$v_v$  : volume massique de la **vapeur saturante**

Compression isotherme de la vapeur à  $T = T_1$  telle que  $T_T < T_1 < T_C$

Quand on comprime de manière isotherme la vapeur à  $T$  fixée la pression augmente. Lorsque  $v = v_v$  la première goutte de liquide apparaît. Si on diminue encore le volume, du liquide se forme, en équilibre avec la vapeur, à la pression constante  $P_{sat}(T_1)$ .

À  $v = v_l$  tout est liquéfié. Une diminution de volume entraîne alors une très forte augmentation de pression car le liquide est très peu compressible.

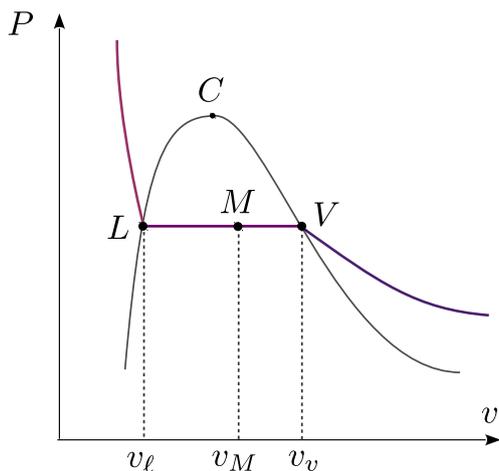
Au delà du point critique, il n'y a plus de transition de phase observable.

Remarque : au point critique, l'isotherme admet une tangente horizontale et un point d'inflexion. Mathématiquement, pour  $v = v_c$  :

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

### III.2. Détermination graphique de $x_v$ et $x_\ell$

a) Calcul de  $x_v$  et  $x_\ell$



On considère une masse  $m$  de corps pur dans un état diphasé (liquide +vapeur). On note  $V$  le volume total de ce mélange

Son état dans le plan  $(P, v)$  est représenté par le point  $M$ , d'abscisse le volume massique  $v_M = \frac{V}{m}$ .

On peut déterminer graphiquement le titre en vapeur  $x_v$  du mélange.

Le volume total  $V$  du mélange est la somme du volume de liquide et du volume de vapeur :

$$V = mv_M = m_\ell v_\ell + m_v v_v = mx_\ell v_\ell + mx_v v_v$$

D'où, en simplifiant par  $m$  :

$$v_M = x_\ell v_\ell + x_v v_v = (1 - x_v)v_\ell + x_v v_v$$

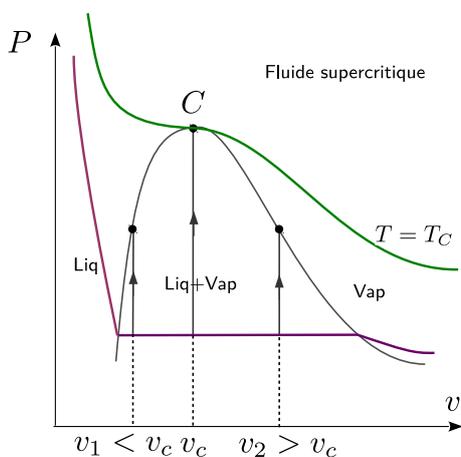
$$v_M - v_\ell = x_v(v_v - v_\ell)$$

$$x_v = \frac{v_M - v_\ell}{v_v - v_\ell}$$

D'où graphiquement, si l'échelle des abscisses est linéaire :  $x_v = \frac{LM}{LV}$

On pourrait calculer de même  $x_\ell = 1 - x_v = \frac{v_v - v_M}{v_v - v_\ell} = \frac{MV}{LV}$  si l'échelle des abscisses est linéaire

b) Tubes de Natterer

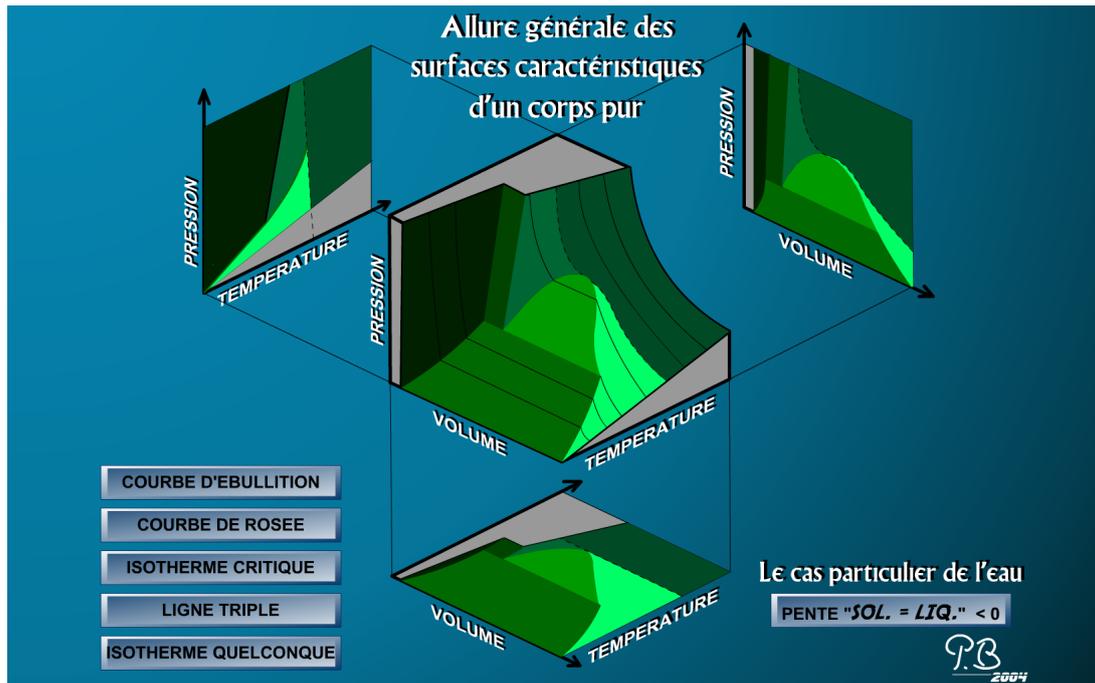


On envisage le chauffage à volume constant (chauffage isochore) d'un mélange diphasé liquide+vapeur contenu dans un tube scellé.

Comment évolue le contenu du tube suivant que l'on se place dans les conditions :

- $v_1 < v_c$
- $v_2 > v_c$
- $v = v_c$

### III.3. Lien entre les diagramme (P,T) et (P,V)



<https://sketchfab.com/3d-models/p-v-t-phase-diagram-of-water-624b676076d04249a364d7651657ce18>