

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.

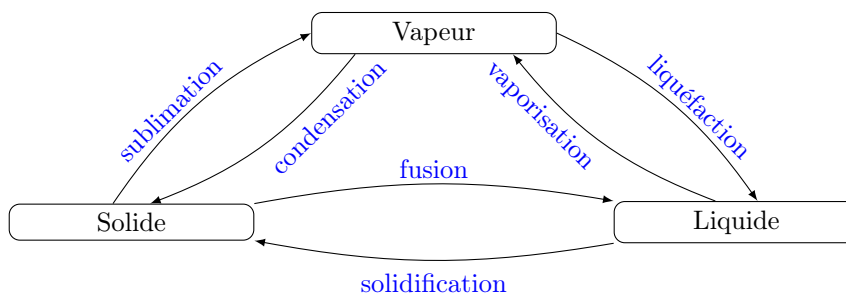
I. Quelques définitions

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 J.kg^{-1})

u_2 énergie interne massique de la phase 2 (en J.kg^{-1})

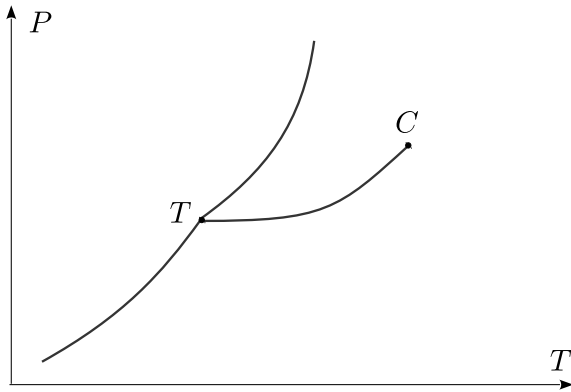
v_1 volume massique de la phase 1 (en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)

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.

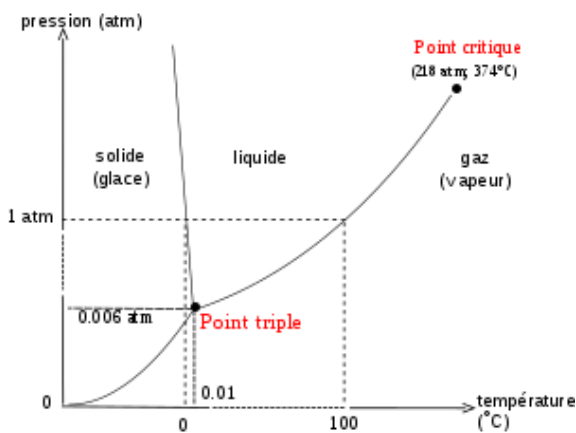
On constate que :

- 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.

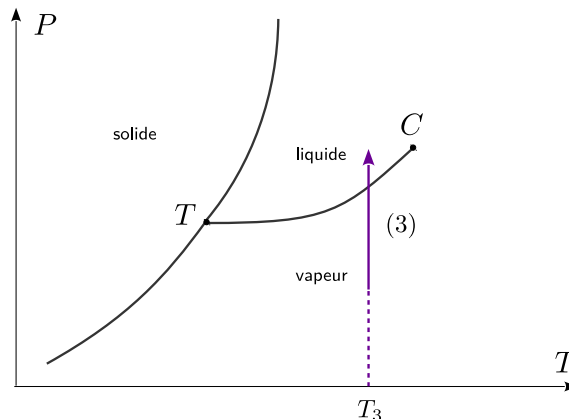
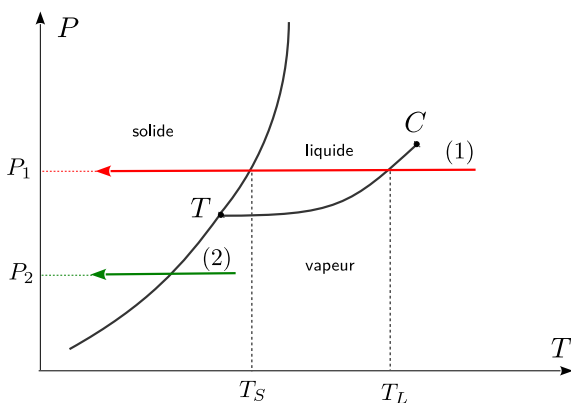
$$\text{Point triple : } \begin{cases} T_T = 273,16 \text{ K} \\ P_T = 611 \text{ Pa} \end{cases}$$

$$\text{Point critique : } \begin{cases} T_C = 647,3 \text{ K} \\ P_C = 221 \cdot 10^5 \text{ Pa} \end{cases}$$

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_{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. On 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.

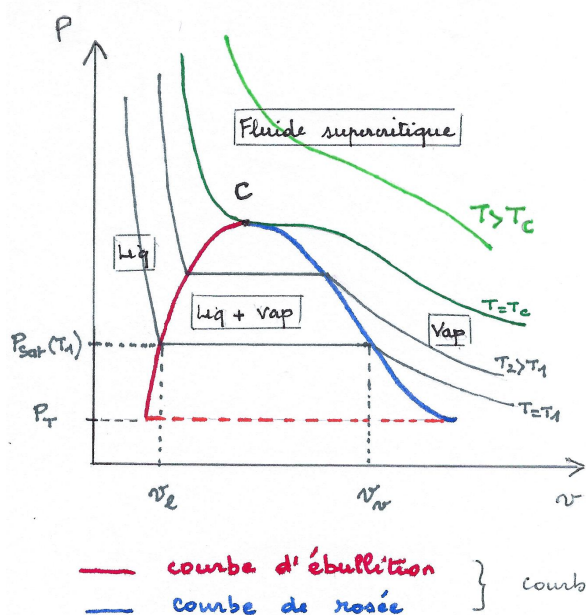
Inversement, quand la pression diminue fortement dans un liquide, il passe à la phase vapeur : c'est le phénomène de cavitation qui apparaît autour des hélices de bateau par exemple.

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 CO_2 supercritique pour décaféiner le café
- retards aux changements d'état (exemple d'état de surfusion : les chauffeuses chimiques)

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

III.1. Isothermes d'Andrews



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 $P_{\text{sat}}(T_1)$.

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

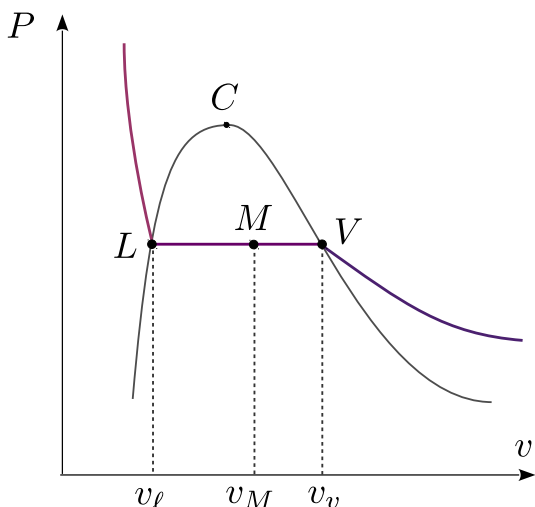
Au delà du point critique, il n'y a plus de transition de phase observable.

Remarque : au point critique, l'isotherme admet une tangente horizontale et un point d'inflexion. Mathématiquement :

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

III.2. Détermination graphique de x_v et x_ℓ

a) Calcul de x_v et x_ℓ



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 :

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

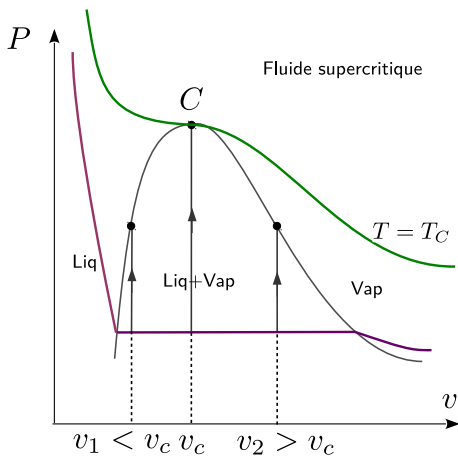
$$v_M - v_\ell = x_v(v_v - v_\ell)$$

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

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



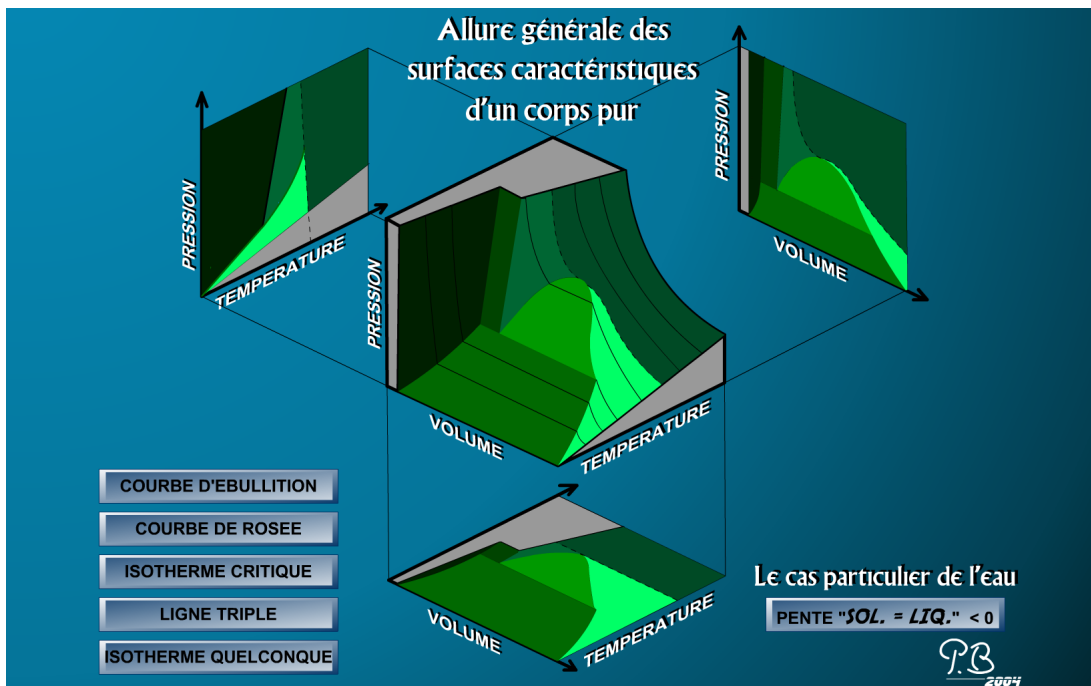
On envisage le chauffage à volume constant (chauffage isochore) d'un mélange diphasé liquide+vapeur contenu dans un tube scellé.

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)

http://agora.enim.fr/hk/3A_Thermo_C1_Corps_purs/C1_Corps_purs_web.publi/web/co/diagramme-phases-2_swf.html



Voir également le site :

<http://ww2.cnam.fr/physique/DOCUMENTS/LABO/diagphase.htm>