

# Chap.6 – Description des changements d'état d'un corps pur

## 1. Définitions et observations expérimentales

- 1.1. Changement d'état – Définitions
- 1.2. Définition d'une phase
- 1.3. Evolution de T lors d'un changement d'état isobare
- 1.4. Evolution de P lors d'un changement d'état isotherme

## 2. Diagramme (P,T) de changement d'état

- 2.1. Courbes d'équilibre diphasé – Domaines d'existence monophasé
- 2.2. Point triple
- 2.3. Point critique
- 2.4. Pente de la courbe d'équilibre solide-liquide de l'eau

## 3. Equilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (isothermes d'Andrews)

- 3.1. Volume massique
- 3.2. Réseau d'isothermes en coordonnées (P,v)
- 3.3. Courbe de saturation
- 3.4. Détermination des titres massiques – Théorème des moments
- 3.5. Résumé : diagramme (P,v,T)

## 4. Variations des fonctions d'état lors d'une transition de phase

- 4.1. Définition de l'enthalpie de changement d'état (« chaleur latente »)
- 4.2. Méthode de calcul de  $\Delta H$  en présence de changement d'état – Chemin fictif
- 4.3. Energie interne de changement d'état
- 4.4. Entropie de changement d'état – Méthode de calcul
- 4.5. Calcul de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  lors d'un changement d'état *partiel*
- 4.6. Application à quelques exemples

### Intro :

Ce chapitre est une étude purement descriptive des changements d'état d'un corps pur. On s'intéresse dans un premier temps au comportement des variables d'état lorsqu'un corps pur change d'état (liquide vers solide par exemple). *L'objectif est de savoir lire les diagrammes suivants :*

- en coordonnées (P,T)
- en coordonnées (P,v) (pour la transition liquide-vapeur uniquement)

*Les fonctions d'état d'un corps pur, enthalpie et entropie notamment, varient lors d'un changement d'état. On étudiera comment effectuer des bilans d'enthalpie et d'entropie lorsqu'un corps pur subit ce type de transformations.*

# 1. Définitions et observations expérimentales

## 1.1. Changement d'état – Définitions

On rappelle que l'on peut définir 3 états de la matière : gazeux, liquide et solide. Un corps pur placé dans certaines conditions de température et de pression peut changer d'état. On parle de *changement d'état* ou de *transition de phase*.

A l'échelle **microscopique**, un changement d'état correspond à une réorganisation de la matière : les interactions entre atomes (ou molécules) sont modifiées. Dans un solide, les interactions sont plus fortes que dans un liquide. Dans un gaz, elles sont presque nulles.

A l'échelle **macroscopique**, ces trois états se distinguent par des valeurs différentes des paramètres intensifs : masse volumique, propriétés optiques (indice), etc... Lors d'une transition de phase, les paramètres intensifs du corps pur varient brutalement (pensez au changement de masse volumique lors du passage liquide / vapeur).

### Nomenclature :

- *fusion / solidification* (solide / liquide)
- *vaporisation / liquéfaction* (liquide / gaz)
- *sublimation / condensation* (solide / gaz)

On ne traitera que de ces changements d'état. On notera qu'il peut exister, pour certains corps pur, plusieurs formes cristallines correspondantes à l'état solide. On n'étudiera pas ces transitions entre différentes variétés dites « allotropiques ».

## 1.2. Définition d'une phase

*On appelle **phase** toute partie d'un système dont les paramètres d'états intensifs évoluent continûment avec la position.*

Un corps pur constitué d'une seule phase est dit *monophasé*. C'est le type de système que l'on a considéré jusqu'à présent en thermodynamique. Un corps pur constitué de deux phases est dit *diphasé*. C'est ce que l'on va principalement étudier dans ce chapitre.

Lorsqu'un corps pur est constitué de plusieurs phases, on pourra nommer chacune des phases en présence : *phase solide*, *phase liquide* ou *phase gazeuse* (on dit aussi *phase vapeur*).

*L'état d'un corps pur polyphasé ne se caractérise pas seulement par P, V, T, n ; mais aussi par le titre massique (ou la fraction molaire) de chacune des phases qui le constituent.*

*NB : La vapeur d'eau est un gaz incolore. La « fumée » que l'on observe au-dessus d'une casserole d'eau en ébullition est constituée de fine gouttelettes d'eau en suspension (idem pour le brouillard).*

- Deux glaçons dans un verre d'eau : combien de phases ?

## 1.3. Evolution de T lors d'un changement d'état isobare

### Exemple 1 :

On considère un vase Dewar (récipient calorifugé) rempli d'eau à température ambiante ( $T_i = 20^\circ\text{C}$ ). Grâce à un thermomètre plongé dans l'eau, on étudie l'évolution de la température du système lorsque l'on ajoute progressivement de la glace pilée dans le récipient. La glace était placée initialement dans un congélateur à  $T_c = -15^\circ\text{C}$ . La pression du système à l'intérieur du vase reste constamment égale à la pression atmosphérique.

A chaque ajout de glace, on attend que l'équilibre thermique s'établisse à l'intérieur du récipient. On peut distinguer trois étapes dans l'évolution observée :

- Lors des premiers ajouts, à l'équilibre, il ne reste que de l'eau liquide, et la température diminue après chaque ajout.
- Lorsque la température de l'eau est proche de  $0^{\circ}\text{C}$ , un ajout supplémentaire de glace se traduit par une présence simultanée de glace et d'eau liquide à l'équilibre. La température du mélange est à  $0^{\circ}\text{C}$ . Les quelques ajouts suivants ne modifient pas la température du mélange : la glace et l'eau liquide continuent de coexister et la proportion d'eau liquide diminue à chaque ajout.
- Pour une masse de glace pilée très importante, toute l'eau se trouve sous forme solide. Un ajout de glace provoque alors une diminution de température.

Ces observations montrent qu'à *pression fixée*, il n'existe qu'une seule température pour laquelle le liquide et le solide peuvent coexister à l'équilibre. Cette température d'équilibre  $T_{eq}$  est  $0^{\circ}\text{C}$  pour l'eau à pression atmosphérique :

- si  $T > T_{eq}$ , l'eau n'existe que sous forme liquide
- si  $T < T_{eq}$ , l'eau n'existe que sous forme solide.

Si l'on effectue la même expérience, mais à une pression différente (toujours constante), on observe les mêmes phénomènes, mais la température d'équilibre liquide/glace n'est plus la même.

L'expérience montre que *la température d'équilibre eau liquide/glace est une fonction uniquement de la pression* :  $T_{eq}(P)$ . Ce résultat est valable pour tout corps pur, et pour tout changement d'état.

*La température et la pression d'un corps pur **diphase** ne sont pas des paramètres d'état indépendants, i.e. pour réaliser un corps pur diphase, on ne peut pas fixer P et T de manière indépendante.*

### Exemple 2 :

On peut effectuer le même type d'observation lors du refroidissement progressif de l'étain fondu à pression atmosphérique. On fait fondre de l'étain et on le place dans un récipient à température ambiante. On place un thermomètre dans le métal fondu. Le métal se refroidit très lentement, l'évolution est quasi-statique et l'on peut alors suivre en continu l'évolution de la température en fonction du temps. Lorsque l'étain commence à se solidifier, la température n'évolue plus, jusqu'à ce que la solidification soit terminée. La température recommence alors à diminuer, jusqu'à atteindre la température ambiante.

*Pendant un changement d'état, un transfert thermique n'est accompagné d'aucune variation de température.*

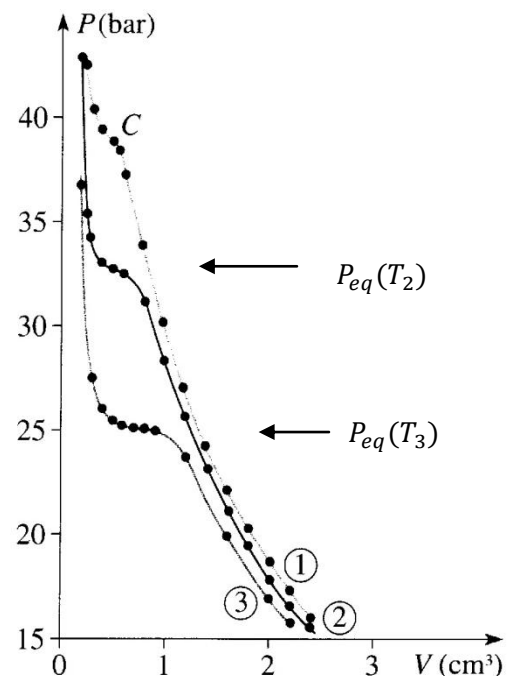
Complément : Lors du refroidissement progressif de l'étain, on peut remarquer sur la courbe  $T(t)$  mesurée une « anomalie » : la température de l'étain liquide atteint une valeur inférieure à la température de fusion, avant que la solidification ne commence. Ce retard à la solidification s'appelle *la surfusion*.

### 1.4. Evolution de P lors d'un changement d'état isotherme

On vient de voir que la température  $T_{eq}$  d'un corps diphase est fixée lorsque la pression est fixée. On peut aussi mettre en évidence cette relation entre pression et température du corps pur diphase en effectuant une compression isotherme d'un corps pur initialement gazeux.

Un corps pur sous forme gazeuse contenu dans une enceinte fermée par un piston est en contact avec un thermostat. La compression s'effectue progressivement de sorte à garder la température du corps pur constante au cours de la compression (évolution isotherme). On mesure l'évolution de la pression et du volume pendant la manipulation.

Pour différentes températures, on trace  $P(V)$ . On peut faire les commentaires suivants :



- Pour des températures peu élevées, on observe un palier de pression constante correspondant à la transition gaz/liquide. Cette pression où les deux phases sont à l'équilibre s'appelle la pression d'équilibre  $P_{eq}$ . Elle est une fonction de la température uniquement  $P_{eq}(T)$ . Pendant la transition de phase, on peut voir la phase gazeuse située au-dessus de la phase liquide : un ménisque permet de visualiser les deux phases en présence.
- Pour des températures supérieures à une température *critique*, on ne distingue plus de palier de pression constante. Si l'on observe à l'œil le corps pur pendant la compression, on ne distingue pas de ménisque indiquant une séparation entre une phase liquide et une phase gazeuse. Le corps pur a évolué de manière continue : on ne peut plus distinguer l'état liquide de l'état gazeux.
- En dehors des paliers de changements d'état, on notera que les courbes P(V) sont beaucoup plus pentues lorsque le corps pur est liquide : on retrouve le fait que les liquides sont très peu compressibles, contrairement aux gaz (on notera que le modèle incompressible adopté jusqu'à présent pour le liquide donnerait une droite verticale).

Ces observations indiquent encore que la pression et la température d'un corps pur diphasé ne sont pas des paramètres indépendants. On observe en plus l'existence d'une température critique au-delà de laquelle on ne peut plus parler de « phase liquide et phase gazeuse ».

*Pour tout corps pur, il existe une **température critique** au-delà de laquelle les notions de « liquide » et de « gaz » n'ont plus de signification. On ne peut plus parler que d'état « fluide », ou de « fluide hypercritique ».*

## 2. Diagramme (P,T) de changement d'état

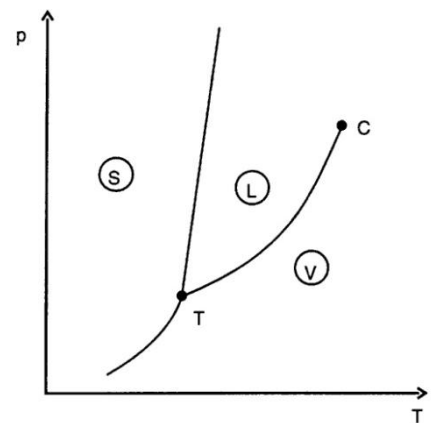
Le diagramme (P,T) de changement d'état permet de synthétiser et de généraliser les observations mentionnées précédemment.

### 2.1. Courbes d'équilibre diphasé – Domaines d'existence monophasé

Si l'on trace en coordonnées (P,T) les courbes représentant la pression d'équilibre en fonction de la température d'équilibre du corps pur diphasé, on partage le plan en trois domaines.

Commentons ce diagramme :

- Tout point E situé sur une courbe correspond à l'équilibre entre deux phases du corps pur. Cela signifie que les paramètres P et T ne sont pas indépendants tant que coexistent deux phases. On notera que la donnée de T (ou de P) ne détermine pas complètement l'état du système : on ne sait pas quelles sont les proportions respectives des deux phases.
- La pression «  $P_{eq}(T)$  » de l'équilibre liquide-vapeur s'appelle la **pression de vapeur saturante**  $P_{sat}(T)$ .
- Pour tout point extérieur aux courbes, le système est monophasé : c'est le domaine d'existence de l'une des phases. Les paramètres P et T sont indépendants. La donnée de T et de P détermine complètement l'état du corps pur
- La pente de la courbe de fusion est généralement positive (sauf cas très particuliers, comme l'eau).
- On remarque deux points particuliers : le point critique et le point triple (discutés par la suite)
- En partant d'un point quelconque du plan, décrire l'évolution de l'état du corps pur lors d'une transformation isobare, puis lors d'une transition isotherme.



## 2.2. Point triple

On remarque que les courbes d'équilibre du corps pur diphasé se coupent en un même point : *c'est le point triple*. En ce point, le corps pur est *triphasé* : les trois phases, solide, liquide et gazeuse coexistent. Cette coexistence n'est donc possible que pour *une seule valeur du couple (P,T)*. Le point triple est caractéristique du corps pur étudié. Pour l'eau :  $T_{III} = 273,16 \text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$  et  $P_{III} = 6 \text{ mbar}$ .

On remarque sur le diagramme que la *sublimation* d'un corps pur n'est possible qu'à une température et une pression inférieures à leur valeur au point triple.

Au point triple, la pente de la courbe d'équilibre solide-gaz est supérieure à celle de l'équilibre liquide-gaz.

Remarque : La température du point triple de l'eau est utilisée pour définir l'unité de température (le kelvin). Pour cela, on affecte *conventionnellement* au point triple de l'eau la température  $T_{III} = 273,16 \text{ K}$ .

## 2.3. Point critique

Contrairement à la courbe d'équilibre solide-liquide qui n'est pas limitée dans le domaine des hautes pressions et des hautes températures, la courbe d'équilibre liquide-vapeur se termine en un point *C* appelé *point critique* du corps pur.

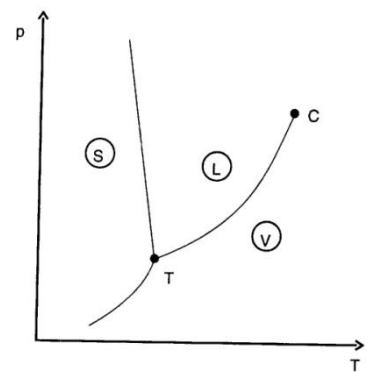
On retrouve le résultat des observations du paragraphe 1.4. : pour une compression isotherme à température supérieure à la température du point critique, on n'observe plus de transition de phase. On ne peut plus distinguer liquide et gaz : c'est l'état « *fluide* ».

- En partant de l'état gazeux à température inférieure à celle du point critique, expliquer par quelle succession de transformations on peut obtenir l'état liquide à même température :
  - en observant une transition de phase
  - sans observer de transition de phase (contournement du point critique)

## 2.4. Pente de la courbe d'équilibre solide-liquide de l'eau

Le diagramme (P,T) de l'eau se distingue du diagramme « habituel » de la plupart des corps purs par la *pente négative de la courbe d'équilibre solide-liquide*. En spé, vous verrez que cela est relié au fait que la glace est moins dense que l'eau liquide, propriété rarissime pour les corps purs.

- On considère une quantité de vapeur d'eau de température  $0^\circ\text{C}$  ( $< T_{III}$  donc à pression inférieure à  $P_{III} = 6 \text{ mbar}$ ). On la comprime de manière isotherme en ajoutant progressivement des masses sur le piston jusqu'à une haute pression. Tracer l'allure de l'évolution de la pression en fonction du temps.
- On considère un bloc de glace sur lequel repose un fil d'acier tendu par deux masses suspendues dans le vide. On observe que le fil traverse lentement le bloc de glace, qui se reforme localement juste après le passage du fil. Finalement, le fil traverse complètement la glace, qui reste en un seul bloc. Tenter d'expliquer cette observation à l'aide du diagramme (P,T) de l'eau.



### 3. Equilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (isothermes d'Andrews)

On étudie ici uniquement l'équilibre liquide-vapeur. On va voir que la lecture du diagramme de Clapeyron de ce changement d'état permet de déterminer les proportions respectives des phases liquide et gazeuse au cours de la transition de phase.

#### 3.1. Volume massique

Le diagramme de Clapeyron représente les états d'équilibre du corps pur en coordonnées P et v, où v est le volume massique. Lorsque le corps pur est monophasé, le volume massique est défini par  $V/m$ . Lorsque le corps pur est diphasé, on peut définir trois volumes massiques : un pour chacune des phases, un pour l'ensemble du corps pur.

- Volume massique de la phase liquide :

$$v_\ell \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V_\ell}{m_\ell}$$

- Volume massique de la phase vapeur :

$$v_v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V_v}{m_v}$$

- Volume massique du corps pur diphasé :

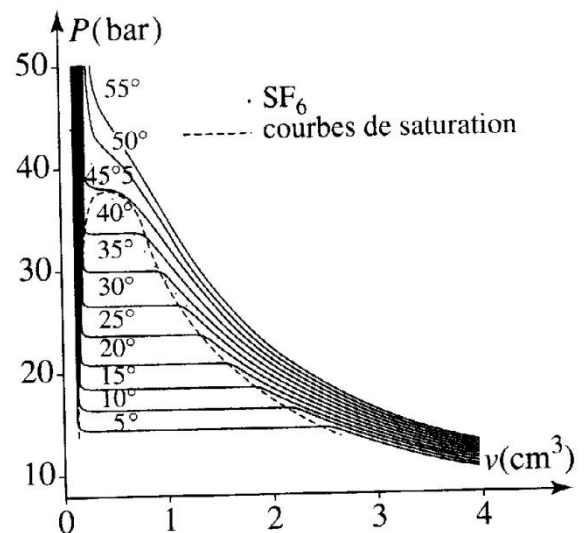
$$v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V}{m} = \frac{V_\ell + V_v}{m_\ell + m_v}$$

#### 3.2. Réseau d'isothermes en coordonnées (P,v)

En effectuant une compression isotherme du corps pur gazeux (cf. paragraphe 1.4.) à différentes températures, on peut tracer un réseau de courbes en coordonnées (P,v) : ce sont les *isothermes d'Andrews*.

Comme mentionné au paragraphe 1.4., on peut remarquer que :

- Pour une température supérieure ou égale à la température critique, il n'y a pas de palier de changement d'état : c'est le domaine du « fluide supercritique »;
- Sur l'isotherme critique ( $T_c$ ), au point critique ( $P_c$ ), l'isotherme présente une tangente horizontale et un point d'inflexion ;
- Pour une température inférieure à la température critique, et supérieure à la température du point triple, le volume varie à pression constante lors du palier de changement d'état. Pour l'équilibre liquide-vapeur, cette pression d'équilibre s'appelle aussi la *pression de vapeur saturante* ;
- Pour une température inférieure à la température du point triple, la phase liquide n'existe pas : l'isotherme du point triple est la dernière que l'on considère pour cette étude.



Pour  $T_{III} < T < T_c$ , chaque isotherme est constituée de trois parties. Deux parties où P est une fonction décroissante du volume : le corps pur est monophasé. Une troisième partie où P est constante : le système est diphasé.

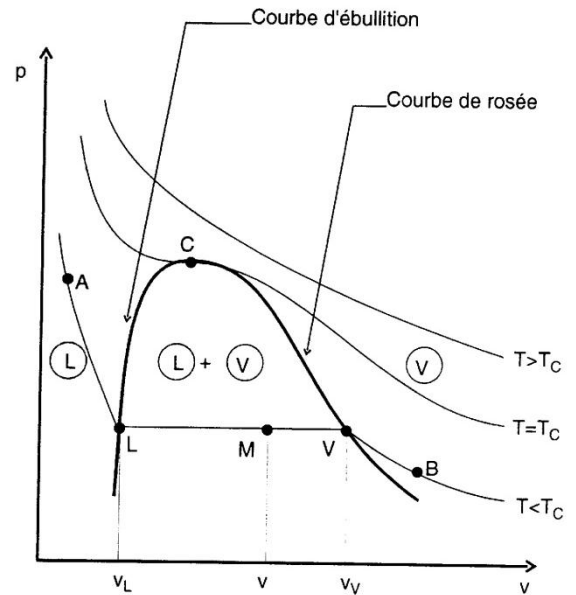
### 3.3. Courbe de saturation

Pour chaque isotherme, on peut noter les deux extrémités du palier par les lettres L et V.

- En suivant l'état du système lors de la compression isotherme, expliquer ce que représentent L et V.

En considérant l'ensemble des isothermes, les points L et V définissent respectivement deux courbes : **la courbe d'ébullition** et **la courbe de rosée**. Ces deux courbes se rejoignent au point critique et forme **la courbe de saturation**.

Pour chaque isotherme, les abscisses des points L et V donnent respectivement les volumes massiques de la phase liquide et de la phase vapeur du corps pur diphasé. On remarque que lorsque la température tend vers la température critique, les volumes massiques de la vapeur et du liquide tendent à être égaux. Ils sont égaux au point critique.



La courbe de saturation sépare le plan en trois domaines :

- Intérieur de la courbe : coexistence liquide-vapeur, c'est le domaine du corps pur diphasé. La phase vapeur en équilibre avec la phase liquide s'appelle *vapeur saturante*.
- Droite de la courbe : phase vapeur uniquement. On parle de *vapeur sèche*.
- Gauche de la courbe : phase liquide uniquement.
- Au-dessus de l'isotherme critique : état « fluide supercritique » uniquement.

### 3.4. Détermination des titres massiques – Théorème des moments

L'avantage de représenter la transition liquide-vapeur en coordonnées de Clapeyron est que la lecture de la position d'un point M sur le palier de changement d'état permet de déterminer la composition du corps pur diphasé, son *titre massique* en liquide et en vapeur.

Titres massiques : en liquide  $x_\ell \stackrel{\text{def}}{=} m_\ell/m$ , en vapeur  $x_v \stackrel{\text{def}}{=} m_v/m$ . La somme est égale à 1.

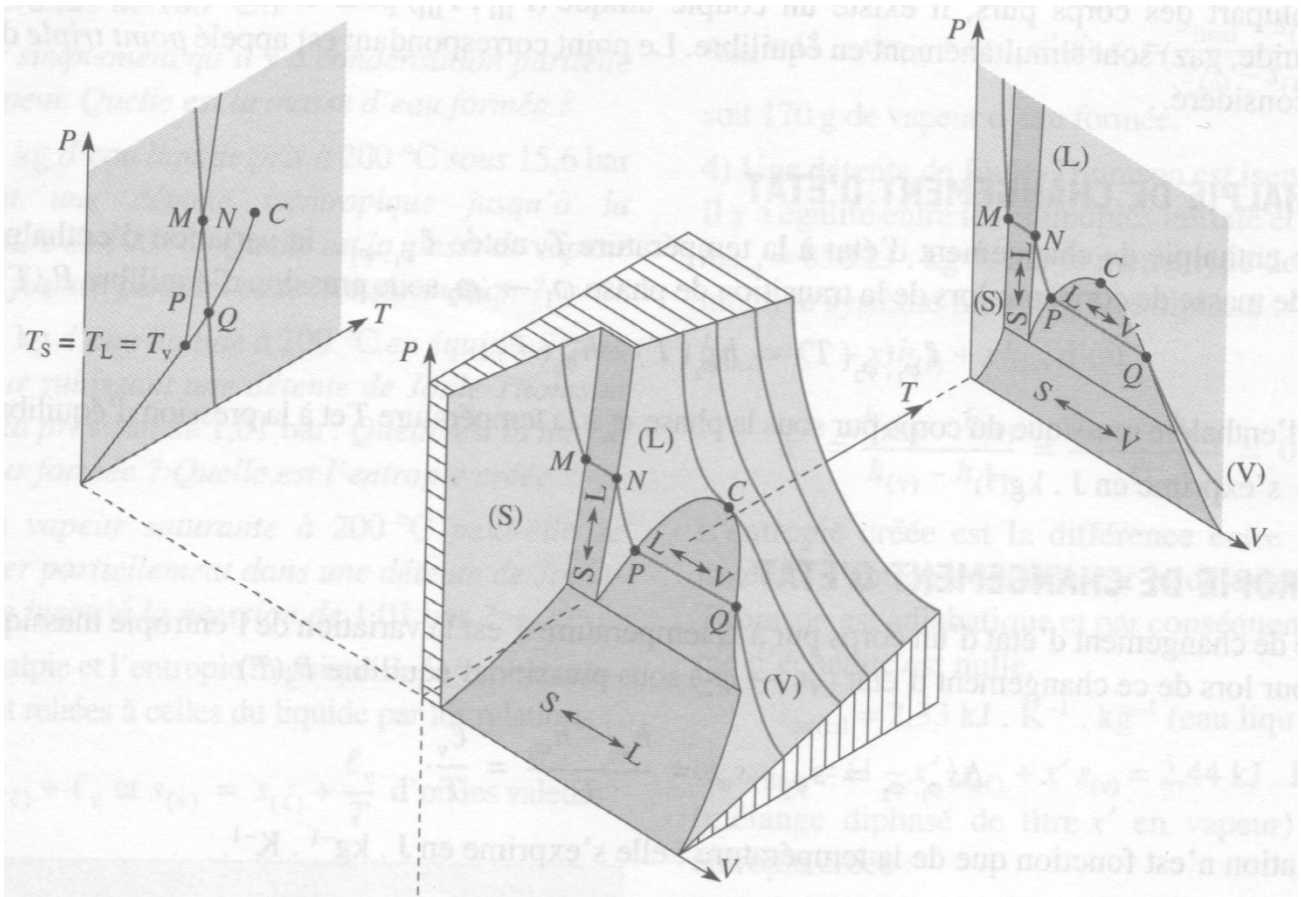
#### Théorème des moments

La lecture graphique du diagramme (P,v) permet de déterminer les titres massiques du corps pur diphasé :

$$x_v = \frac{LM}{LV}$$

$$x_\ell = \frac{MV}{LV}$$

### 3.5. Résumé : diagramme (P,v,T)





## 4. Variations des fonctions d'état lors d'une transition de phase

### 4.1. Définition de l'enthalpie de changement d'état (« chaleur latente »)

#### Introduction qualitative

Dans l'exemple introductif de la solidification lente de l'étain à pression fixée, le transfert thermique de l'étain vers l'extérieur s'effectue à température (de l'étain) constante lors du changement d'état. La transformation étant isobare, l'application du premier principe montre que ce changement d'état s'accompagne d'une variation d'enthalpie du corps pur.

C'est une nouveauté par rapport au cas des corps monophasés, pour lesquels l'énergie interne  $U$  et l'enthalpie  $H$  ne varient pas si  $P$  et  $T$  sont constantes.

**Un changement d'état s'accompagne d'une variation de l'énergie interne  $U$  et de l'enthalpie  $H$  du corps pur.**

Ce résultat est général : il est valable pour tout changement d'état et pour tout corps pur. Cette variation d'énergie emmagasinée lors d'un changement d'état s'interprète à l'échelle microscopique par la réorganisation de la structure du corps pur : les interactions entre les molécules (ou atomes) du corps changent de nature.

#### Définition de « l'enthalpie de changement d'état »

L'objectif est de savoir calculer la variation d'enthalpie du corps pur lorsqu'il subit un changement d'état. Pour cela, on doit se référer à des tables de données. L'enthalpie étant extensive, les tables donnent la variation d'enthalpie par unité de masse, pour être exploitables quelque soit la masse du corps pur que l'on étudie.

#### Définition

On appelle **enthalpie de changement d'état**  $\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)$ , ou **chaleur latente de changement d'état**  $\ell_{1 \rightarrow 2}(T)$ , la variation d'enthalpie massique du corps pur lors de la transition de phase  $1 \rightarrow 2$ . Cette grandeur est tabulée en fonction de la température, car **elle ne dépend que de  $T$** .

#### Comment l'utiliser ?

Pour une masse  $m$  de corps pur, passant de l'état initial à l'état final suivants :

$$\{\text{phase 1, } T, P_{eq}(T)\} \rightarrow \{\text{phase 2, } T, P_{eq}(T)\}$$

on peut alors calculer la variation d'enthalpie due au changement d'état :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = m \ell_{1 \rightarrow 2}(T)$$

#### Commentaires :

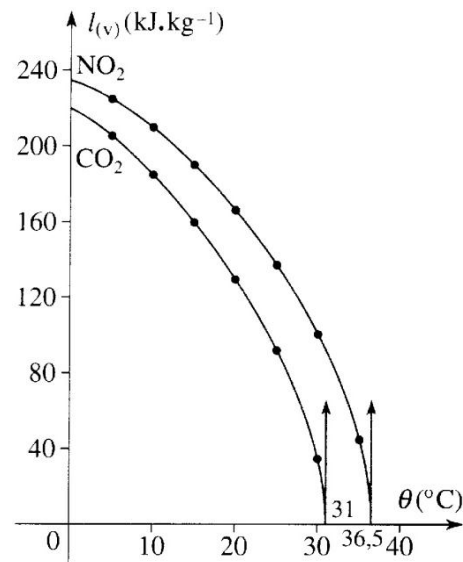
- $P_{eq}(T)$  est la pression de changement d'état à la température  $T$  (palier de pression, c.f. paragraphe 1.4)
- $\ell_{1 \rightarrow 2}(T)$  permet de calculer uniquement la variation d'enthalpie du corps pur entre l'état initial et l'état final précisé ci-dessus. Dans le cas d'une solidification :
  - l'état initial est le liquide à la température  $T$ , à la limite de la solidification  $P_{eq}(T)$  (apparition du premier cristal de solide)
  - l'état final est le solide à la température  $T$ , à la limite de la liquéfaction  $P_{eq}(T)$  (disparition de la dernière goutte de liquide)
- Il est clair que  $\Delta h_{1 \rightarrow 2} = -\Delta h_{2 \rightarrow 1}$ . Or on choisit de tabuler des valeurs *positives* : donc données pour le changement correspondant à une augmentation de l'enthalpie :  $\ell_{\ell \rightarrow v}$ ,  $\ell_{s \rightarrow \ell}$  et  $\ell_{s \rightarrow v}$ .
- L'enthalpie étant une fonction d'état, **la chaleur latente ne dépend pas de la transformation subie** pour passer de l'état initial à l'état final.
- Si la transformation est isobare (donc isotherme), alors la variation d'enthalpie au cours du changement d'état est égale à la chaleur reçue par le corps pur  $\Delta H_{1 \rightarrow 2} = Q$ . Cette égalité n'est pas vérifiée pour une transformation quelconque (monobare brutale notamment).

### Exemple de courbes $l_v(T)$

La figure ci-contre représente l'évolution en fonction de la température des chaleurs latentes de vaporisation du dioxyde d'azote et du dioxyde de carbone. Quelles informations peut-on tirer de ces courbes ?

#### Ordre de grandeur :

Pour l'eau à 25°C,  $l_v = 2470 \text{ kJ.kg}^{-1}$ , alors que  $c = 4,17 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$  pour l'eau liquide. L'augmentation d'enthalpie résultant d'une vaporisation de 1 kg d'eau à 25°C équivaut à celle résultant d'une augmentation de température d'environ 500 K de ce kg d'eau liquide sans changement d'état.



*Un changement d'état est un procédé beaucoup plus efficace pour faire varier l'énergie emmagasinée du corps pur qu'une variation de température. C'est pourquoi les changements d'état sont utilisés dans certaines machines thermiques, afin de réaliser des échanges d'énergie importants sans grande variation de T.*

#### 4.2. Méthode de calcul de $\Delta H$ en présence de changement d'état – Chemin fictif

Pour calculer la variation d'une fonction d'état, nul besoin de connaître la transformation subie pour passer de l'état initial à l'état final. Pour réaliser le calcul, et utiliser les valeurs tabulées de chaleur latente, il suffit d'imaginer une succession de transformations entre des états intermédiaires bien choisis (un « chemin fictif »).

- On place un récipient contenant 10 mL d'eau à l'extérieur, un jour où la température est  $-5^\circ\text{C}$ . L'eau, initialement liquide, atteint la température de  $-5^\circ\text{C}$  tout en restant à l'état liquide (surfusion de l'eau). Soudainement, la totalité de l'eau se transforme en glace. Déterminer puis calculer numériquement la variation d'enthalpie au cours du changement d'état.
  - enthalpie massique de fusion de l'eau à  $0^\circ\text{C}$  :  $\Delta_{fus}H = 333 \text{ J.g}^{-1}$
  - capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_e = 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$
  - capacité thermique massique de la glace :  $c_g = 2,1 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$

#### 4.3. Énergie interne de changement d'état

Pour décrire l'évolution du corps pur lors d'un changement d'état, on choisit plutôt l'enthalpie car les changements d'état couramment réalisés sont généralement isobares (si lents), ou au moins monobares avec EQ mécanique initial et final entre le corps pur et l'extérieur.

On peut aussi définir une *énergie interne de changement d'état*, que l'on utilisera rarement. Sa définition est similaire à celle de l'enthalpie de changement d'état : c'est la variation d'énergie interne *massique* du corps pur lors du passage de l'état initial à l'état final :  $\{\mathbf{phase\ 1, T, P_{eq}(T)}\} \rightarrow \{\mathbf{phase\ 2, T, P_{eq}(T)}\}$ . C'est une fonction de la température uniquement.

- Établir l'expression de l'énergie interne de changement d'état  $\Delta u_{1 \rightarrow 2}$  en fonction de la chaleur latente, de la pression d'équilibre  $P_{eq}(T)$  et des volumes massiques des deux phases.

Lors de la transition solide-liquide, le volume massique du corps pur varie peu (10% pour l'eau à T ambiante). On pourra alors assimiler en première approximation l'énergie interne de changement d'état à la chaleur latente.

Pour les transitions solide-vapeur et liquide-vapeur, le volume massique du corps pur varie beaucoup (odg pour l'eau à température ambiante : facteur 1000). On pourra alors négliger le volume massique de la phase condensée devant celle du gaz, et assimiler la vapeur à un gaz parfait. Cette approximation n'est évidemment plus valable au voisinage du point critique pour la transition liquide-vapeur.

- Dans le cadre de cette approximation, exprimer la relation précédente en fonction de R, M et T.

#### 4.4. Entropie de changement d'état – Méthode de calcul

Connaissant la chaleur latente, on peut en déduire la variation d'entropie massique au cours d'un changement d'état. Cette variation étant indépendante du chemin suivi, on se donne une transformation particulière pour la déterminer. On considère un changement d'état isobare et isotherme d'un corps pur.

- Grâce à l'identité thermodynamique, calculer la variation d'entropie massique du corps pur lors du changement d'état en fonction de la chaleur latente, et de la température du changement d'état.
- En déduire qu'un changement d'état isobare isotherme est réversible.
- Pour un changement d'état réalisé de manière quelconque (mais avec mêmes états initial et final), quels résultats établis précédemment peut-on généraliser ?

*Un changement d'état se traduit aussi par une variation d'entropie du corps pur.  
La variation d'entropie massique est reliée à la chaleur latente et à la température considérée :*

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

*Cette variation s'appelle l'**entropie de changement d'état**. Elle ne dépend que de la température.*

#### Comment l'utiliser ?

*Pour une masse  $m$  de corps pur, passant de l'état initial à l'état final suivants :*

$$\{\mathbf{phase\ 1}, T, P_{eq}(T)\} \rightarrow \{\mathbf{phase\ 2}, T, P_{eq}(T)\}$$

*on peut alors calculer la variation d'entropie due au changement d'état :*

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = m \Delta s_{1 \rightarrow 2}(T)$$

#### Commentaires :

- L'entropie du corps pur étant une fonction d'état, cette variation d'entropie massique ne dépend pas de la transformation subie pour passer de l'état initial à l'état final.
- Les signes de l'entropie de changement d'état et de la chaleur latente sont identiques. Lors d'une transition d'une phase plus ordonnée (solide) à une phase moins ordonnée (liquide), l'entropie du corps pur augmente, et la chaleur latente est donc positive : c'est l'argument théorique permettant d'expliquer le signe de la chaleur latente que l'on avait « deviné » précédemment.
- On reprend l'exemple de surfusion de l'eau. Déterminer puis calculer numériquement la création d'entropie au cours du changement d'état.

#### 4.5. Calcul de $\Delta H$ et $\Delta S$ lors d'un changement d'état *partiel*

On a considéré jusqu'à présent que tout le corps pur changeait d'état. Le corps pur était monophasé dans l'état initial et final. On va ici exprimer les variations des fonctions d'état pour un corps pur *diphase*, lorsque *sa composition change*, les températures initiale et finale restant les mêmes (donc les pressions aussi).

- On considère un corps pur diphase (phases 1 et 2). Définir les enthalpies massiques de chacune des phases et du corps pur diphase. Exprimer l'enthalpie massique  $h$  du corps pur diphase en fonction du titre massique  $x_2$  de la phase 2, de  $\ell_{1 \rightarrow 2}$  et de l'enthalpie massique de la phase 1.
- En déduire la variation élémentaire  $dh$  de l'enthalpie massique du corps pur diphase en fonction de la variation élémentaire  $dx_2$  du titre massique de la phase 2.
- Par le même raisonnement, exprimer la variation élémentaire de l'entropie massique du corps pur diphase en fonction de la variation élémentaire du titre massique de la phase 2.

Suite à un changement de composition à  $T = C^{te}$ , les fonctions d'état du corps pur diphasé varient :

$$\Delta H = \ell_{1 \rightarrow 2} \Delta m_2$$

$$\Delta S = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}}{T} \Delta m_2$$

A présent, on sait calculer les variations d'enthalpie et d'entropie d'un corps pur au cours d'une évolution impliquant éventuellement un changement d'état. La prise en compte des transitions de phase ne change rien aux méthodes de calcul du travail et du transfert thermique (bilan d'énergie : 1<sup>er</sup> principe), et aux calculs de l'entropie échangée et créée (bilans d'entropie : 2<sup>ème</sup> principe).

#### 4.6. Application à quelques exemples

On va illustrer quelques notions du cours, et des méthodes de raisonnement classiques à travers quelques exemples.

*Sauf précisions contraires de l'énoncé, on pourra généralement assimiler en première approximation la phase vapeur à un gaz parfait et les phases solide et liquide à des phases condensées indilatables et incompressibles.*

##### Vaporisation de l'eau dans le vide

Soit  $m = 1 \text{ g}$  d'eau liquide à  $25^\circ\text{C}$ , et  $P_0 = 1 \text{ bar}$ , placé dans une ampoule mise en communication avec un réservoir de volume  $V_e$  dans lequel le vide a été réalisé. L'ensemble est mis en contact avec un thermostat de température  $25^\circ\text{C}$ . On constate que l'eau se vaporise lorsque le robinet reliant l'ampoule au réservoir est ouvert.

Données :  $l_v(25^\circ\text{C}) = 2470 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ,  $P_{\text{sat}}(25^\circ\text{C}) = 3200 \text{ Pa}$ .

0. Montrer au préalable que le volume occupé initialement par l'eau liquide est négligeable devant le volume du réservoir  $V_e > 10 \text{ L}$ .

1. Déterminer l'état final du corps pur, ainsi que le transfert thermique reçu par le corps pur, dans le cas où  $V_e = 10 \text{ L}$ . Déterminer ensuite l'entropie créée lors de cette vaporisation dans le vide.

2. Faire de même pour  $V_e = 100 \text{ L}$ . Représenter sur un diagramme de Clapeyron le chemin fictif utilisé pour les calculs.

##### Détente de Joule-Thomson d'un fréon (chlorofluoroalcanes)

Un fréon subit une détente de Joule-Thomson et passe d'un état A à un état B. Initialement liquide, il se vaporise partiellement au cours de la détente. On rappelle que l'enthalpie massique du fluide est constante lors de ce type de détente. Dans l'état initial A, le fréon est à la limite de vaporisation. On cherche à déterminer le titre massique en vapeur  $x_B$  du fréon dans l'état final, ainsi que sa variation d'entropie massique en fonction des données.

Données :  $T_A = 303 \text{ K}$ ,  $P_{\text{sat}}(T_A) = 7,5 \text{ bars}$ ,  $x_A = 0$ ,  $T_B = 263 \text{ K}$ ,  $P_{\text{sat}}(T_B) = 2,2 \text{ bars}$ ,  $l_v(263 \text{ K}) = 159 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ,  $c = 0,96 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  capacité thermique massique du fréon liquide indépendante de la température.

1. Positionner (qualitativement) sur un diagramme de Clapeyron les états initial et final du fréon.

2. Proposer un chemin fictif pour calculer le titre massique en vapeur dans l'état final, à l'aide du premier principe. On rappelle que l'enthalpie massique se conserve au cours de la transformation.

3. En déduire  $x_B$  et la variation d'entropie massique du fréon. Cette évolution est-elle réversible ?

*Pour calculer des variations de fonctions d'état, on peut se donner un chemin fictif facilitant le calcul et permettant d'exploiter les données de l'énoncé.*

## Notions clefs

### Savoirs :

- Vocabulaire et définitions
- Pour un corps pur *diphase*, P et T ne sont pas des paramètres indépendants
- Signification du point triple et du point critique
- Caractéristiques de la vapeur et du liquide tendent à être identiques lorsqu'on tend vers le point critique
- Définition du titre massique pour chaque phase, et pour le corps pur diphase
- Courbe de saturation : courbes de rosée et d'ébullition
- Théorème des moments
- Définition de la chaleur latente et de l'entropie de changement d'état

### Savoirs faire :

- Tracer l'allure du diagramme (P,T) de changement d'état (pour l'eau aussi) + savoir le lire :
  - attention aux pentes des courbes
  - placer les domaines d'existence des phases solides/liquides/vapeur
  - point triple et point critique
- Suivre une évolution quasi-statique du corps pur sur le diagramme (P,T)
- Idem pour le diagramme de Clapeyron d'un changement d'état (tracer l'allure, lire, suivre une évolution)
- Calculer les variations des fonctions d'état (H, S, U) lors d'une transition de phase
- Trouver un chemin fictif pour calculer ces variations à l'aide des données de l'énoncé

## Un déca, s'il vous plaît !

Les fluides supercritiques, entre gaz et liquides, constituent de très utiles solvants pour l'industrie, notamment pour décaféiner le café.

**C**omment enlever la caféine du café ou éliminer du liège les molécules responsables du « goût de bouchon » ? En extrayant ces molécules à l'aide d'un solvant très particulier : le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) dans son état « supercritique », état de la matière où la distinction entre l'état liquide et l'état gazeux n'a plus cours. Qu'est-ce que cela signifie ? Et pourquoi le dioxyde de carbone supercritique est-il un solvant intéressant ?

Pour le comprendre, examinons les propriétés qui distinguent liquides et gaz. À l'échelle microscopique, ces propriétés résultent d'une compétition entre l'agitation thermique et les forces attractives qui s'exercent entre les molécules, les forces dites de van der Waals. Ces dernières, responsables de la cohésion de la matière, ne sont intenses qu'à courte portée, lorsque les molécules sont quasiment au contact. Elles favorisent donc l'apparition d'amas compacts.

À basse température (pas trop basse cependant, sinon on obtient un solide !), l'agitation thermique des molécules n'est pas suffisante pour contrecarrer les forces de cohésion : les molécules restent au contact. On a alors un liquide, c'est-à-dire un fluide dense (de l'ordre de un kilogramme par litre), et de volume bien défini.

En revanche, à haute température, l'agitation thermique permet aux molécules de s'éloigner les unes des autres, et

la matière est alors gazeuse – dans une phase peu dense qui occupe tout le volume qui lui est offert, au hasard des mouvements de ses constituants.

À température fixée, le passage du liquide au gaz (ou inversement) se produit à une pression bien précise, sans états intermédiaires. Ainsi, quand on place un kilogramme d'eau dans un récipient fermé de un mètre cube à  $20^\circ\text{C}$ , on obtient deux phases séparées, de l'eau liquide (une tonne par mètre cube) coexistant avec de la vapeur d'eau (17 grammes par mètre cube), le tout à une pression d'environ 0,023 atmosphère. Impossible d'avoir un fluide homogène de densité comprise entre 17 grammes et une tonne par mètre cube ! Pourquoi ?

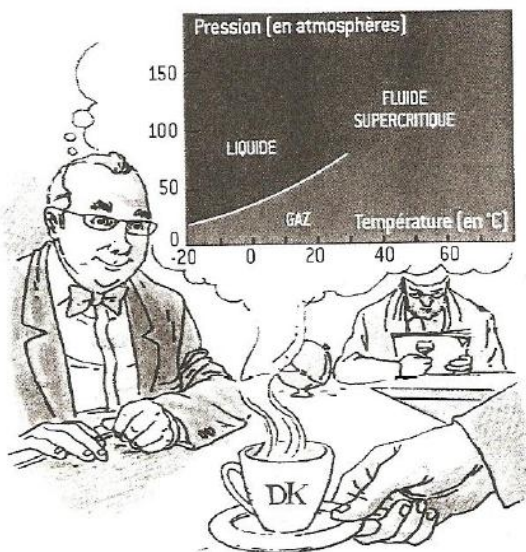
Même pour les physiciens, cela reste assez mystérieux. D'autant plus qu'au-delà d'une certaine pression et d'une certaine température, valeurs qualifiées de critiques et qui définissent le « point critique », on passe continuellement d'une phase peu dense (proche d'un gaz) à une phase dense (proche d'un liquide). C'est la zone supercritique (voir la figure 1). Pour l'eau, il faut dépasser  $374^\circ\text{C}$  et 220 atmosphères.

### Une densité aisément ajustable

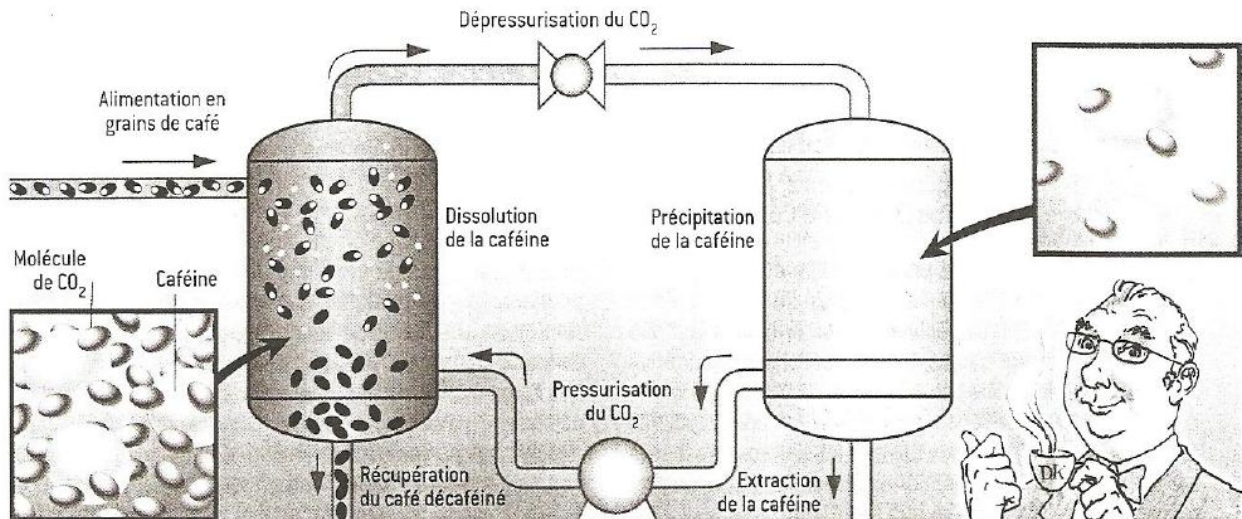
Atteindre ces conditions n'est pas simple, mais le jeu en vaut la chandelle : quand un fluide est au voisinage du point critique, on peut faire varier sa densité de façon importante sur une faible plage de températures ou de pressions. Prenons l'exemple de l'eau à environ 240 atmosphères. Sa masse volumique est de 998 kilogrammes par mètre cube à  $50^\circ\text{C}$ , presque comme pour l'eau ordinaire, mais tombe à  $372$  à  $380^\circ\text{C}$  et à  $148$  à  $400^\circ\text{C}$  : dans cet intervalle de 20 degrés, la densité est divisée par 2,5, alors même que la densité de l'eau liquide sous une atmosphère entre  $20^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$  ne varie que de six millièmes, et celle de la vapeur entre  $100^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$  de cinq pour cent. On obtiendrait des résultats similaires en faisant varier la pression à température fixée.

L'intérêt fondamental de ces propriétés a ravi les physiciens dès leur découverte en 1822 par le baron Charles Cagniard de la Tour. Mais pendant près d'un siècle, ces fluides sont restés des curiosités de laboratoire. Après une première utilisation pour la désasphaltisation du propane, en 1936, les

1. Au-delà d'une certaine température et d'une certaine pression dites critiques, le dioxyde de carbone est dans une phase « supercritique », à mi-chemin entre un gaz et un liquide. Cet état a des propriétés intéressantes pour certaines applications, l'élimination de la caféine du café par exemple.







2. L'élimination de la caféine en utilisant comme solvant du dioxyde de carbone supercritique. La caféine se dissout bien dans le fluide supercritique (en violet), mais précipite lorsque le fluide est

dépressurisé et devient gazeux (en bleu) : sa solubilité dépend de la densité du fluide, densité que l'on fait varier facilement en agissant sur la pression.

applications industrielles des fluides supercritiques, en particulier comme solvants, se sont multipliées à mesure que l'on maîtrisait les techniques des hautes pressions. Pour quelle raison ? Parce qu'en jouant sur la densité d'un fluide, on module la solubilité de certains composés en son sein, c'est-à-dire la quantité de matière qui peut y être dissoute.

Généralement, cette solubilité croît avec la densité du fluide qui sert de solvant, car les interactions des molécules du fluide avec celles du composé sont alors plus nombreuses. De plus, le fait que le fluide soit supercritique et bien plus compressible qu'un liquide ordinaire (il permet des variations de densité plus importantes) favorise la solubilité, les molécules du solvant pouvant mieux s'organiser autour de la molécule du composé.

D'où l'idée d'un procédé d'extraction particulièrement simple : le fluide supercritique, à une densité proche de celle d'un liquide, est mis en contact avec le milieu matériel qui contient le composé qui nous intéresse. Ce dernier se dissout. On dépressurise alors le mélange. Il s'ensuit une diminution considérable de la densité du fluide, donc de son pouvoir solvant. Le composé précipite et on le récupère. On peut alors remettre le fluide sous pression et le réinjecter dans le circuit (voir la figure 2).

## Des fluides peu visqueux

Ainsi extrait-on la caféine des grains de café, le solvant étant le dioxyde de carbone supercritique – l'un des fluides les plus utilisés, car c'est un gaz propre, non toxique, non inflammable et dont la température et la pression critiques sont relativement basses : respectivement 31,2 °C et 73 atmosphères.

Un fluide supercritique a en outre de remarquables propriétés de transport. Même à des densités proches de celle des liquides, sa viscosité est proche de celle des gaz, soit 100 fois

inférieures, tandis qu'il diffuse 100 fois plus vite que les liquides. Un tel fluide pénètre donc facilement dans les matériaux poreux et le composé dilué en est rapidement évacué. C'est en pratique indispensable, les solubilités restant faibles (plus faibles d'ailleurs que dans les liquides dans des conditions normales). Pour la caféine dans du dioxyde de carbone à 300 atmosphères et à 60 °C, elle est de seulement 0,2 pour cent en masse, et il faut faire passer 150 kilogrammes de dioxyde de carbone dans un kilogramme de café afin de retirer 95 pour cent de sa caféine. Mais l'énorme avantage est qu'on n'a pas à effectuer d'opérations complexes pour éliminer le solvant des grains de café et pour récupérer la caféine du solvant.

Ces mêmes propriétés permettent au dioxyde de carbone supercritique de pénétrer dans le liège pour extraire les molécules responsables du goût de bouchon. Et il y a bien d'autres applications : extraction d'épices, de colorants ou d'arômes, raffinage d'huiles, purification de principes actifs en pharmacie, nettoyage à sec, voire pasteurisation.

Avec un fluide supercritique, enfin, l'absence d'interfaces liquide-gaz implique la quasi-absence de forces de capillarité (les forces qui font coller entre eux les cheveux lorsqu'ils sont mouillés) entre objets de très petite taille. De plus en plus d'applications concernent ainsi les nanotechnologies, notamment la lithographie ou le séchage de nanostructures, édifices qui ne sont alors pas endommagés lorsque le solvant supercritique est évacué.

Jean-Michel COURTY et Édouard KIERLIK sont professeurs de physique à l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris.

M. A. MCHUGH et V. J. KRUKONIS, *Supercritical fluid extraction : principles and practice* (2<sup>e</sup> édition), Butterworth-Heinemann, 1994.