

# Chapitre 4 : États diphasés et transitions de phase

## Prérequis

- chapitres de thermodynamiques

## Mots-clés

*diagramme  $(P,T)$ , titre massique, vapeur sèche ou saturante, isotherme d'Andrews, théorème des moments, enthalpie ou entropie de changement d'état*



## PLAN DU COURS

**A**

### Corps pur diphasé en équilibre

- A.1** Diagramme de phase  $(P,T)$
- A.2** Comment décrire un état d'équilibre diphasé ?

**B**

### Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur

- B.1** Notion de vapeur sèche et vapeur saturante
- B.2** Isothermes d'Andrews
- B.3** Composition d'un mélange : théorème des moments
- B.4** Cas de l'eau dans l'atmosphère inerte

**C**

### Enthalpie et entropie de changement d'état

- C.1** Bilans d'enthalpie
- C.2** Bilan d'entropie



## LES SAVOIRS ET LES SAVOIR-FAIRE

### A Corps pur diphasé en équilibre



#### CAPACITÉS EXIGIBLES

- ★ Analyser un diagramme de phase expérimental ( $P, T$ ).
- ★ Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.

#### A.1 Diagramme de phase ( $P, T$ )

1. Donner l'allure générale d'un diagramme ( $P, T$ ) d'un corps pur en identifiant le domaine solide, liquide et gaz.
2. Situer sur ce diagramme les points pour lesquels on observe un équilibre diphasé solide-liquide ; solide-gaz ; liquide-gaz.
3. Quelle particularité est rencontrée dans le cas de l'eau ?

#### A.2 Comment décrire un état d'équilibre diphasé ?

4. Définir les fractions massiques (ou titres massiques) de chacune des deux phases.
5. Quelles sont les variables d'états nécessaires et suffisantes pour décrire un équilibre diphasé d'un corps pur ?

### B Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur



#### CAPACITÉS EXIGIBLES

- ★ Positionner les phases dans les diagrammes ( $P, T$ ) et ( $P, v$ ).
- ★ Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme ( $P, v$ ).
- ★ Utiliser la notion de pression partielle pour étudier les conditions de l'équilibre liquide-vapeur en présence d'une atmosphère inerte.

#### B.1 Notion de vapeur sèche et vapeur saturante

6. Définir la pression saturante  $P_{sat}$ . Comment évolue-t-elle avec la température ?
7. À quelle condition sur la pression  $P$  observa-t-on du gaz seul ? du liquide seul ? un mélange diphasé ?
8. Définir : vapeur sèche, vapeur saturante.
9. Faire le lien avec le phénomène d'ébullition

#### B.2 Isothermes d'Andrews

10. Donner l'allure des isothermes d'Andrews dans le diagramme de Clapeyron.
11. Interpréter les paliers horizontaux de pression observés en faisant le lien avec le diagramme ( $P, T$ ). Quelle est la valeur de pression correspondante pour une température  $T$  donnée ?
12. Mettre en évidence la courbe de saturation en distinguant la courbe de rosée de la courbe d'ébullition.
13. Identifier l'isotherme critique et le point critique.

#### B.3 Composition d'un mélange : théorème des moments

14. Démontrer le théorème des moments.

**B.4** Cas de l'eau dans l'atmosphère inerte

15. Définir la pression partielle d'un gaz dans un mélange gazeux.
16. Définir l'humidité relative.
17. Préciser ce qu'est le phénomène d'évaporation et à quelle condition il peut avoir lieu.
18. En quoi l'évaporation se distingue-t-elle de l'ébullition ?
19. Préciser à quelle condition la liquéfaction de la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère peut avoir lieu.

**C** Enthalpie et entropie de changement d'état

## CAPACITÉS EXIGIBLES

- ✦ Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.
- ✦ Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase :  $\Delta h_{12}(T) = T\Delta s_{12}(T)$

**C.1** Bilans d'enthalpie

20. Définir l'enthalpie massique  $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}$  de changement d'état d'un corps pur d'une phase  $\alpha$  vers une phase  $\beta$  à une température donnée.
21. Pour une masse donnée effectuant le changement d'état à température constante, comment peut-on exprimer le bilan d'enthalpie correspondant ?

**C.2** Bilan d'entropie

22. Montrer que l'entropie massique  $\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta}$  de changement d'état d'un corps pur d'une phase  $\alpha$  vers une phase  $\beta$  à une température  $T$  donnée peut s'exprimer aisément à l'aide de  $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}$  et  $T$ .
23. Pour une masse donnée effectuant le changement d'état à température constante, comment peut-on exprimer le bilan d'entropie correspondant ?

## EXERCICES

DIFFICULTÉ DE L'EXERCICE (ANALYSE, «TECHNICITÉ», ...)

DURÉE DE L'EXERCICE

## COMPÉTENCES TRAVAILLÉES

	Exercices				
	1	2	3	4	5
Exploiter des diagrammes thermodynamiques fournis	•		•	•	
Exploiter le théorème des moments	•			•	
Réaliser et exploiter des bilans d'enthalpie ou d'entropie pour des changements d'état		•	•	•	
Étude de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau dans l'atmosphère					•

## Exercice 1

Stockage du CO<sub>2</sub>

D'après [librairie.ademe.fr/](http://librairie.ademe.fr/) (ADEME : agence de la transition écologique) *Actuellement, 230 Mt/an de CO<sub>2</sub> sont consommées dans le monde pour des usages industriels. Le captage et valorisation du CO<sub>2</sub> consiste à capter le CO<sub>2</sub> pour l'utiliser comme matière première directe ou pour la synthèse de carburants, produits chimiques ou matériaux.*

On s'intéresse dans cet exercice à la problématique du stockage du CO<sub>2</sub> en vue de son transport sur un site industriel où il sera valorisé. On souhaite employer des bouteilles en acier de 30 L dont les parois indéformables et diathermanes peuvent résister à une pression interne de 90 bar. Au-delà de cette pression, la bouteille explose !

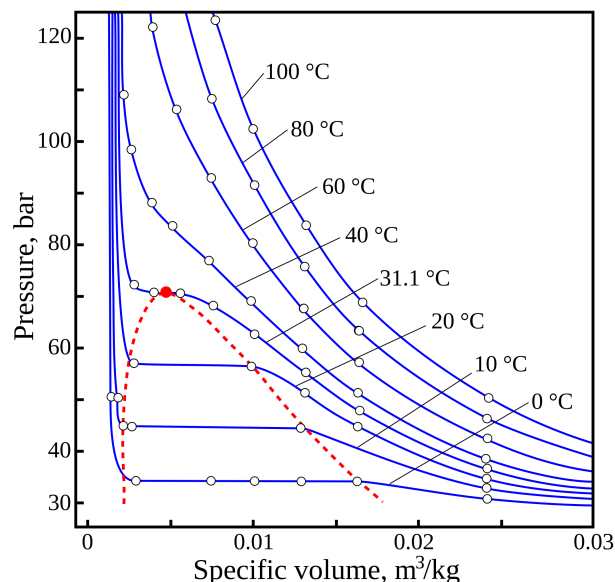
1. Quelle est la température  $T_C$  et la pression  $P_C$  du point critique ?

2. On injecte du CO<sub>2</sub> dans une bouteille sous forme gazeuse et sous une pression de 40 bar.

(a) À température ambiante (20 °C) et malgré la forte pression imposée, justifier que le CO<sub>2</sub> restera à l'état gazeux une fois la bouteille refermée.

(b) Quel sera le volume massique correspondant et la masse correspondante ?

(c) Avant d'être chargée dans le train (*plus «vert» que le camion a priori ...*), la bouteille a été négligemment laissée en plein soleil. La température interne monte jusqu'à 40 °C. La bouteille risque-t-elle d'exploser ?



3. Afin de stocker une plus grande masse à l'intérieur de la bouteille, on envisage d'injecter le CO<sub>2</sub> à température ambiante et à une pression beaucoup plus forte que précédemment de sorte que le CO<sub>2</sub> soit dans un état plus compact, à l'état liquide notamment. La masse injectée est telle que l'état correspondant une fois à l'intérieur de la bouteille est situé sur la courbe d'ébullition afin que la pression reste toutefois à une valeur suffisamment faible.

(a) Quelle est la masse stockée désormais ?

(b) Pourquoi est-ce néanmoins une très mauvaise idée ?

4. Usuellement, le compromis entre efficacité du stockage (donc faible valeur du volume massique) et sécurité consiste à choisir un état diphasé à température ambiante pour lequel  $v > v_C$ , où  $v_C$  est le volume massique du point critique. Une augmentation de température faisant quitter l'état diphasé occasionnera une augmentation de pression bien moindre que dans le cas  $v < v_C$ .

Si on injecte une masse telle que  $v = v_C$  :

(a) quelle sera la fraction massique de liquide à 20 °C ?

(b) quelle sera la pression atteinte lorsque la bouteille atteint une température de 40 °C en plein soleil ?

5. Le diazote N<sub>2</sub> et le dihydrogène H<sub>2</sub> ont un point critique respectif à (-147 °C, 34 bar) et (-240 °C, 13 bar). Faut-il prendre également des précautions pour de tels fluides dont la température critique est inférieure à la température ambiante ?

## Exercice 2

## État final d'un mélange eau-glace



Dans un calorimètre de capacité thermique négligeable, on mélange une masse  $m_\ell = 1,00$  kg d'eau à  $\theta_\ell = 20,0$  °C et une masse  $m_s = 0,40$  kg de glace à  $\theta_s = -10,0$  °C.

- Déterminer l'état final (température, masses éventuelles d'eau et de glace...).
- Déterminer la variation d'entropie du système au cours de cette transformation. Commenter.

Données :

Capacité thermique massique de l'eau liquide  $c_\ell = 4,18$  kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

Capacité thermique massique de la glace  $c_s = 2,11$  kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

Enthalpie massique de fusion de la glace à 0 °C,  $\Delta h_{fus} = 334$  kJ.kg<sup>-1</sup>

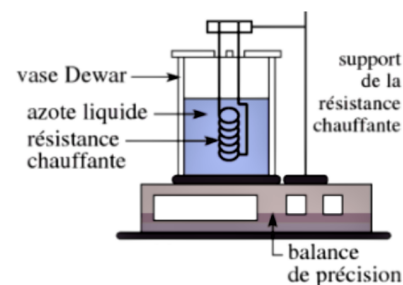
Bilan d'entropie pour une phase condensée de capacité thermique  $C$  :  $\Delta S = C \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$

## Exercice 3

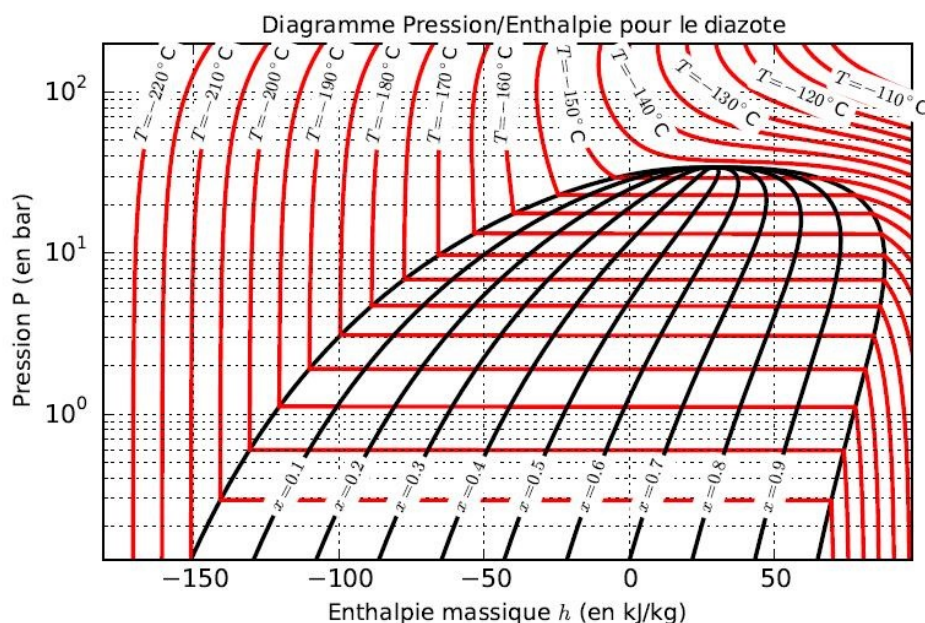
## Mesure de l'enthalpie de vaporisation du diazote



Dans un vase Dewar (aux parois calorifugées) non hermétiquement clos, on insère du diazote  $N_2$  liquide. La résistance chauffante est alimentée par une tension constante  $U_1 = 6,00$  V. Lorsque l'ébullition du diazote est régulière, on relève l'intensité électrique de l'alimentation dont la valeur s'est stabilisée à  $I_1 = 2,083$  A. On enclenche alors le chronomètre. À  $t = 0$ , la balance indique une masse  $m = 220,12$  g. On arrête le chronomètre lorsque la balance affiche la valeur  $m' = 190,12$  g. Le chronomètre affiche 6 min 23,4 s et il reste encore du diazote liquide à l'intérieur du vase.



- Déterminer la valeur expérimentale de l'enthalpie massique de vaporisation  $\ell_{vap}$  du diazote.
- À l'aide du diagramme  $(P, h)$  du diazote fourni ci-dessous, préciser quelle était la température d'ébullition du diazote lors de l'expérience précédente.



- Quelle valeur de  $\ell_{vap}$  peut-on déduire de ce diagramme ?
- L'écart avec la valeur expérimentale obtenue à la première question est tel qu'il faut envisager les fuites thermiques à travers les parois du vase. On effectue exactement la même expérience mais en changeant simplement la valeur de tension réglée à  $U_2 = 9,00$  V, la valeur de l'intensité se stabilisant alors à  $I_2 = 2,000$  A pendant l'ébullition avant l'enclenchement du chronomètre. La durée nécessaire pour atteindre  $m'$  est désormais de 4 min 43,1 s La puissance  $\mathcal{P}_f$  des fuites thermiques dépend de l'écart de température entre l'intérieur et l'extérieur du vase. Cet écart de température est le même qu'à la première expérience, donc  $\mathcal{P}_f$  prend la même valeur pour les deux expériences.

Montrer que la prise en compte des fuites thermiques permet de retrouver une valeur expérimentale de  $\ell_{vap}$  cohérente avec le diagramme  $(P, h)$ .

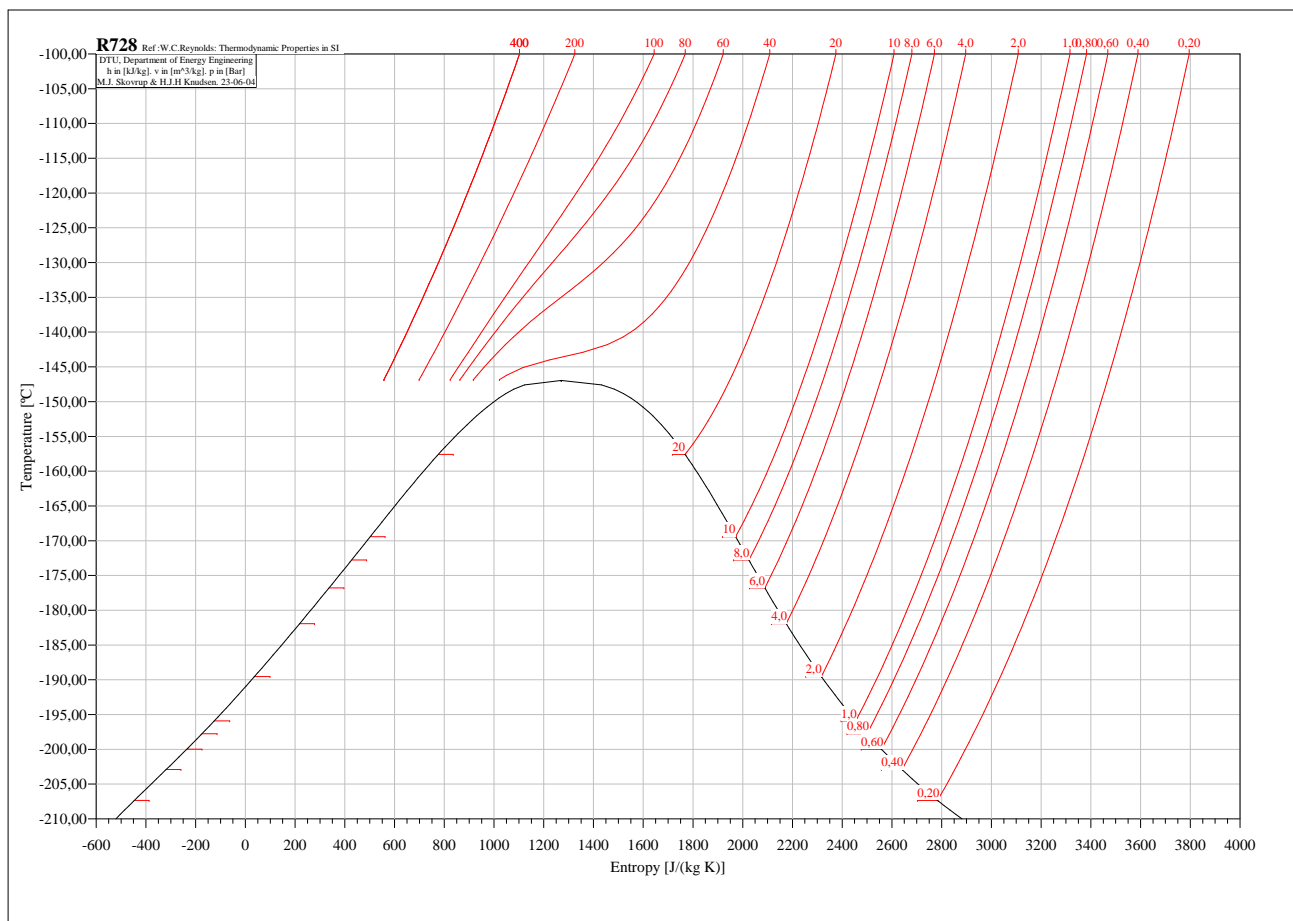
- Quel serait la durée au bout de laquelle un volume de 2,0 L de diazote liquide se sera entièrement vaporisé si on n'alimentait pas la résistance chauffante ? On donne  $\rho = 807,0$  kg.m<sup>-3</sup> la masse volumique du diazote.

Exercice 4

Liquéfaction du diazote



On donne ci-dessous le diagramme  $(T, s)$  du diazote où  $s$  est l'entropie massique  $s/m$ . À l'intérieur de la courbe « en cloche », le diazote est à l'état diphasé. Les autres courbes représentées sont des isobares. Pour chaque isobare, la valeur de la pression correspondante est indiquée en bar au-dessus du diagramme.

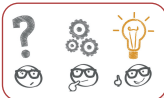


1. Identifier les domaines correspondant au liquide et au gaz. Justifier.
2. À quelle température  $T_0$  le diazote est-il en état diphasé sous pression atmosphérique  $P_0 = 1,0$  bar ?
3. Que valent les entropies massiques  $s_L$  (liquide saturant) et  $s_V$  (vapeur saturante) du diazote à  $T_0$  ?
4. Déterminer l'entropie massique et l'enthalpie massique de liquéfaction à cette température.

Une étape dans le procédé de liquéfaction du diazote gazeux consiste à réaliser une détente réversible dans une turbine parfaitement calorifugée de l'état 1  $\{P_1 = 200$  bar,  $T_1 = -110$  °C $\}$  jusqu'à la pression  $P_0$ . On obtient ainsi un état diphasé et il ne reste alors plus qu'à séparer le liquide de la vapeur.

5. Représenter graphiquement la transformation envisagée sur le diagramme ci-dessus.
6. Que valent les entropies massiques  $s_1$  et  $s_2$  des deux états ?
7. On veut déterminer la fraction massique de liquide obtenue à l'état 2. On s'intéresse à une masse  $m$  de diazote gazeux à l'état 1. On cherche à exprimer la variation d'entropie  $\Delta S$  jusqu'à l'état 2 en suivant un chemin fictif amenant le diazote jusqu'à l'état de vapeur saturante à  $T_0$ , puis l'amenant à pression constante jusqu'à l'état 2 en notant  $m_\ell$  la masse de diazote liquide obtenue.

- (a) Justifier qu'on puisse «emprunter» un chemin fictif.
- (b) Procéder à l'évaluation de  $\Delta S$  en fonction de  $s_1, s_V, s_L, m$  et  $m_\ell$ .
- (c) En déduire la fraction massique de liquide à l'état 2. Commenter le résultat littéral obtenu.



RÉSOLUTION DE PROBLÈME

Exercice 5

Du linge à faire sécher



Après une lessive de 3,7 kg de linge sec, la masse du linge humide une fois sorti de la machine est de 5,6 kg. On souhaite faire sécher le linge dans une pièce de 30 m<sup>2</sup> non-aérée et où il règne une température de 25 °C. Le degré hygrométrique (ou humidité relative) vaut initialement 30%.

Le linge pourra-t-il sécher ? Données pour l'eau : à 25 °C,  $P_{sat} = 3,2$  kPa ; masse molaire 18 g.mol<sup>-1</sup>