

Changements d'état

Plan du cours

I États physiques d'un corps pur	1
I.A Phases et transitions de phase.	1
I.B Diagramme de phase (P,T).	3
I.C Température de saturation, pression de vapeur saturante	4
II Équilibre liquide-vapeur d'un corps pur	5
II.A Titre en vapeur d'un système diphasé	5
II.B Diagramme de Clapeyron (P,v)	6
II.C Diagramme des frigoristes (log P, h)	8
II.D Bilan : diphasé ou monophasé?	11
III Bilans thermodynamiques et changements d'état	12
III.A Enthalpie et entropie de changement d'état	12
III.B Exemple : mesure calorimétrique	14
III.C Exemple : pompe à chaleur air-eau	15

- R Résultat à connaître par cœur. M Méthode à retenir, mais pas le résultat.
D Démonstration à savoir refaire. Q Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

Ce chapitre aborde l'étude thermodynamique des changements d'état, que l'on rencontre au quotidien aussi bien dans les phénomènes naturels que dans de nombreuses machines thermodynamiques. On se restreint pour l'ensemble du chapitre au cas des **corps purs**, c'est-à-dire des systèmes composés d'une seule espèce chimique. Décrire les changements d'état des mélanges est nettement plus complexe.

I - États physiques d'un corps pur

I.A - Phases et transitions de phase

• Notion de phase

La notion de **phase** généralise et précise celle d'état de la matière :

- ▶ À l'échelle macroscopique, toutes les grandeurs d'état intensives varient continûment au sein d'une phase et certaines au moins subissent des discontinuités à l'interface entre deux phases.
- ▶ À l'échelle microscopique, une phase est caractérisée par la nature et l'organisation spatiale des entités chimiques qui la constituent.
- ▶ D'un point de vue plus formel, une phase est caractérisée par une équation d'état.



Remarque 1 : Il y a quasiment toujours au moins discontinuité de masse volumique (deux phases sont séparées sous l'effet de la pesanteur) et d'indice optique (l'interface entre deux phases est visible ... sauf exception). En revanche, la température et la pression sont souvent continues à l'interface entre deux phases.

Remarque 2 : La notion de phase englobe les états de la matière que vous connaissez depuis l'enfance, mais elle est plus générale. Par exemple, un aimant permanent perd son aimantation à haute température, ce qui correspond à deux phases différentes.

Exemples :

▸ Une phase homogène : eau pure dans un béccher

Espace 1

▸ Une phase inhomogène :

atmosphère terrestre, la pression étant plus faible en altitude (et la masse volumique aussi)

Espace 2

▸ Deux phases mais un seul état physique : deux liquides non miscibles, p.ex. eau et huile

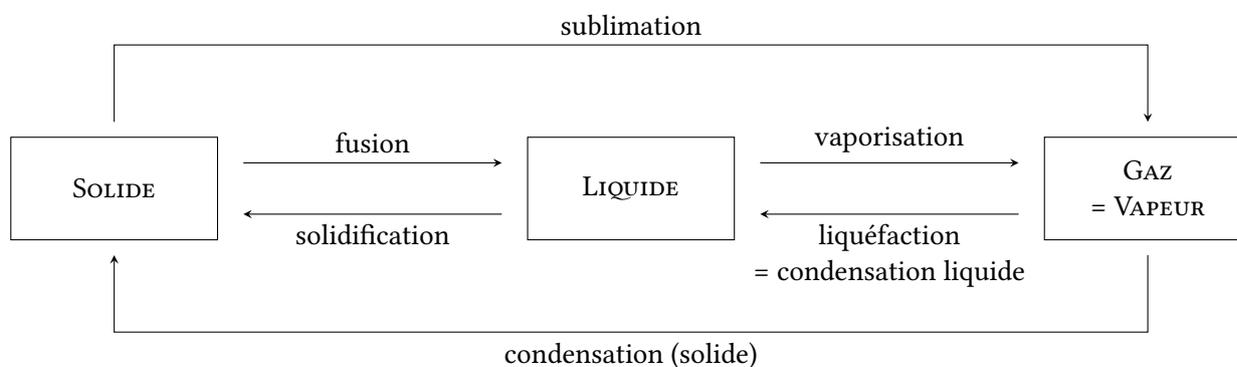
Espace 3

▸ Une seule phase mais deux états physiques : impossible

Espace 4

• Changements d'état

On appelle **transition de phase** ou **changement d'état** la transformation thermodynamique au cours de laquelle tout ou partie du système évolue d'une phase à une autre.



Expérience : pour qui n'a jamais vu de sublimation pour de vrai, voici celle du diiode. Tout au long de l'expérience, aucune goutte de diiode liquide n'apparaît jamais.

I.B - Diagramme de phase (P,T)

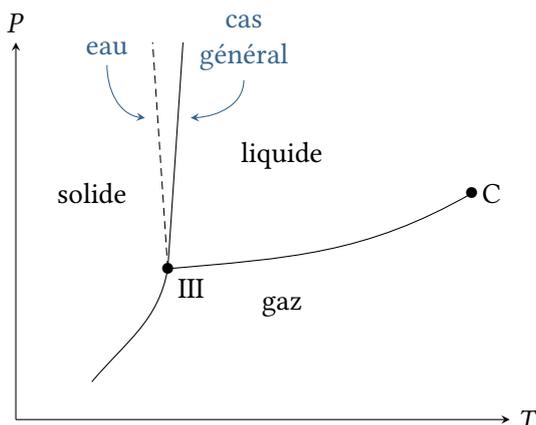


On appelle **diagramme de phase** ou **diagramme d'état** une représentation graphique qui cartographie la ou les phase(s) stable(s) d'un corps pur en fonction de deux variables d'état intensives.

Le **diagramme (P, T)** indique la pression en ordonnée et la température en abscisse.

Chaque diagramme est porteur d'informations partielles sur le corps pur en question : par exemple, le diagramme (P, T) ne renseigne pas sur la masse volumique du fluide.

Allure d'ensemble du diagramme :



La pente de la droite quasi-verticale est positive pour la plupart des espèces chimiques, mais il existe des exceptions pour lesquelles la pente est négative, au premier rang desquelles figure l'eau. À cette exception près, le diagramme a toujours la même allure quelle que soit l'espèce chimique considérée :

► Trois **zones de stabilité**, à attribuer avec bon sens en fonction des températures et pression.

→ Basse pression, haute température : gaz

→ Haute pression, basse température : solide

→ Pression et température « intermédiaire » : liquide

Espace 5

Espace 6

Espace 7

- Trois **lignes de changement d'état** ou **lignes de coexistence** entre les deux états stables de part et d'autre.
- Deux points particuliers,
 - le **point triple**, souvent noté (III) ou (T), qui donne l'unique couple (P_{III}, T_{III}) pour lequel les trois phases coexistent de façon stable ;
 - le **point critique**, noté (C), au delà duquel les phases liquide et gaz sont indiscernables et ne forment plus qu'une unique phase appelée **fluide supercritique**.

Remarque : En pratique, si des valeurs sont indiquées, l'axe des températures est usuellement gradué en échelle linéaire alors que l'axe des pressions est en échelle logarithmique. L'écart à la verticale de la courbe de coexistence solide-liquide serait imperceptible en échelle linéaire.

Expériences :

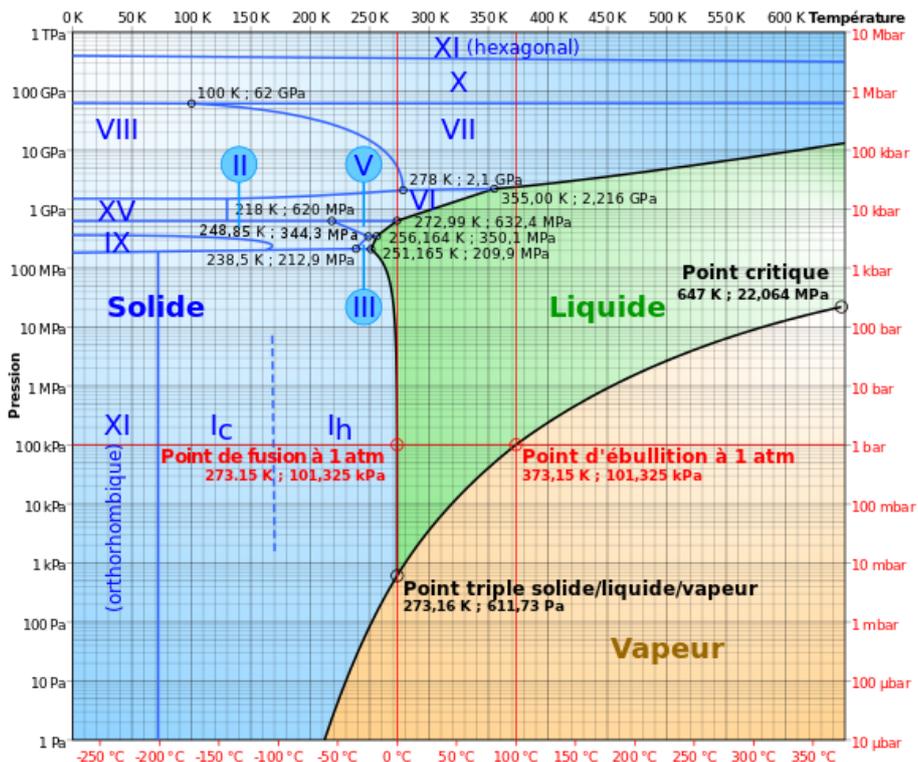


Point triple du tertiobutanol $(\text{CH}_3)_3\text{OH}$.
L'ébullition démarre à 15"
et le point triple apparaît à 55" environ.



CO_2 sous forme de fluide supercritique,
opalescence critique.
(excellente vidéo à vraiment regarder !)

Remarque culturelle : L'allure présentée ci-dessus ne représente que le (relatif) voisinage du point triple : d'une part les lignes de coexistence se déforment à très haute pression, d'autre part il existe généralement plusieurs phases solides différentes, dues à différentes structures cristallines plus ou moins compactes, appelées variétés allotropiques.



Source image : Wikipédia

Figure 1 – Diagramme (P,T) complet de l'eau.

I.C - Température de saturation, pression de vapeur saturante

Les changements d'états dans le diagramme (P,T) se traduisent par des *lignes*, ce qui signifie que lorsqu'un corps pur est en équilibre stable sous deux phases alors la pression et la température de coexistence ne sont pas indépendantes l'une de l'autre.

R

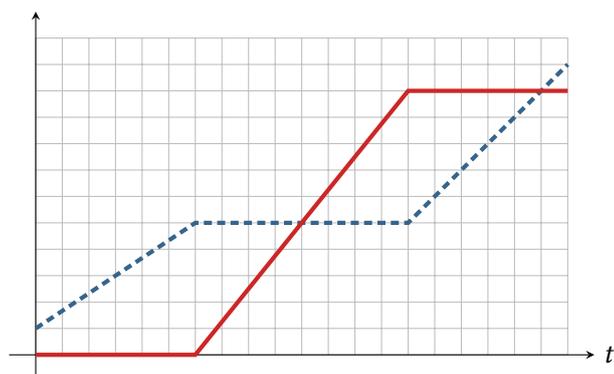


- En considérant par exemple la transition liquide-vapeur d'un corps pur,
- ▶ à T donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule pression, appelée **pression de vapeur saturante** $P_{\text{sat}} = P_{\text{sat}}(T)$, qui dépend de la température ;
- ▶ réciproquement, à P donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule température appelée **température de saturation** $T_{\text{sat}} = T_{\text{sat}}(P)$, qui dépend de la pression.

Application 1 : Courbe d'analyse thermique

On place une masse m d'eau liquide sous une pression constante $P = 10 \text{ bar} = 1 \text{ MPa}$, que l'on chauffe. La température évolue selon la courbe représentée ci-dessous.

- 1 - Représenter sur la même figure la courbe représentant la masse de vapeur m_{vap} en fonction du temps.
- 2 - En utilisant le diagramme de la figure 1, déterminer la valeur de la température au niveau du palier.



--- température
 — masse de vapeur

Par lecture du diagramme, la température de changement d'état est de 450 K.

Espace 8

II - Équilibre liquide-vapeur d'un corps pur

On se focalise dans ce paragraphe sur l'équilibre liquide-vapeur, mais la plupart des notions se généraliseraient aux autres équilibres entre deux phases.

Rappels et compléments de vocabulaire :

- ▷ Liquide sans vapeur : liquide pur
- ▷ Vapeur sans liquide : vapeur sèche ou vapeur surchauffée
- ▷ Liquide en équilibre avec sa vapeur : liquide saturant ou saturé
- ▷ Vapeur en équilibre avec son liquide : vapeur saturante ou saturée
 - ↷ pression de coexistence liquide-vapeur : **pression de vapeur saturante**, qui dépend de la température ;
 - ↷ température de coexistence liquide-vapeur : **température de saturation**, qui dépend de la pression.
- ▷ Liquide pur en limite de vaporisation : liquide juste saturant
- ▷ Vapeur sèche en limite de liquéfaction : vapeur juste saturante ou vapeur saturante sèche

R

II.A - Titre en vapeur d'un système diphasé

On appelle **titre**, noté x , la proportion de la phase vapeur dans un système diphasé :

$$x = \frac{m_V}{m_L + m_V} = \frac{n_V}{n_L + n_V}$$

R

On distingue parfois les titres en vapeur et titres en liquide,

$$x = x_V = \frac{m_V}{m_V + m_L} \quad \text{et} \quad x_L = \frac{m_L}{m_V + m_L}$$

avec bien sûr $x_L + x_V = 1$.

Détermination du titre en pratique : accéder au titre par mesure directe n'est pas évident, mais on peut le déduire connaissant n'importe quelle fonction d'état additive Z , en pratique l'enthalpie, l'entropie ou le volume. On suppose le système diphasé, la masse totale m étant répartie en m_V et m_L entre les deux phases.

D

Additivité : $Z = Z_V + Z_L = m_V z_V + m_L z_L = x m z_V + (1 - x) m z_L$

Valeur massique moyenne : $Z = m z$ donc $z = x_V z_V + x_L z_L$ (moyenne pondérée, donc en fait évident)

Simplification par m et isolation de x : $x = \frac{z - z_L}{z_V - z_L}$

Espace 9

Théorème des moments :

Les titres en liquide et vapeur d'un système diphasé sous la pression P (température $T_{\text{sat}}(P)$) se déduisent des caractéristiques moyennes du système et des fonctions d'état du liquide saturant et de la vapeur saturante à P par

$$x = x_V = \frac{z - z_L}{z_V - z_L} \quad \text{et} \quad x_L = \frac{z - z_V}{z_L - z_V}$$

R

Moyen mnémotechnique : deux V et deux L dans chaque formule ... et pensez à vérifier l'ordre dans lequel les termes apparaissent, un titre est toujours positif.

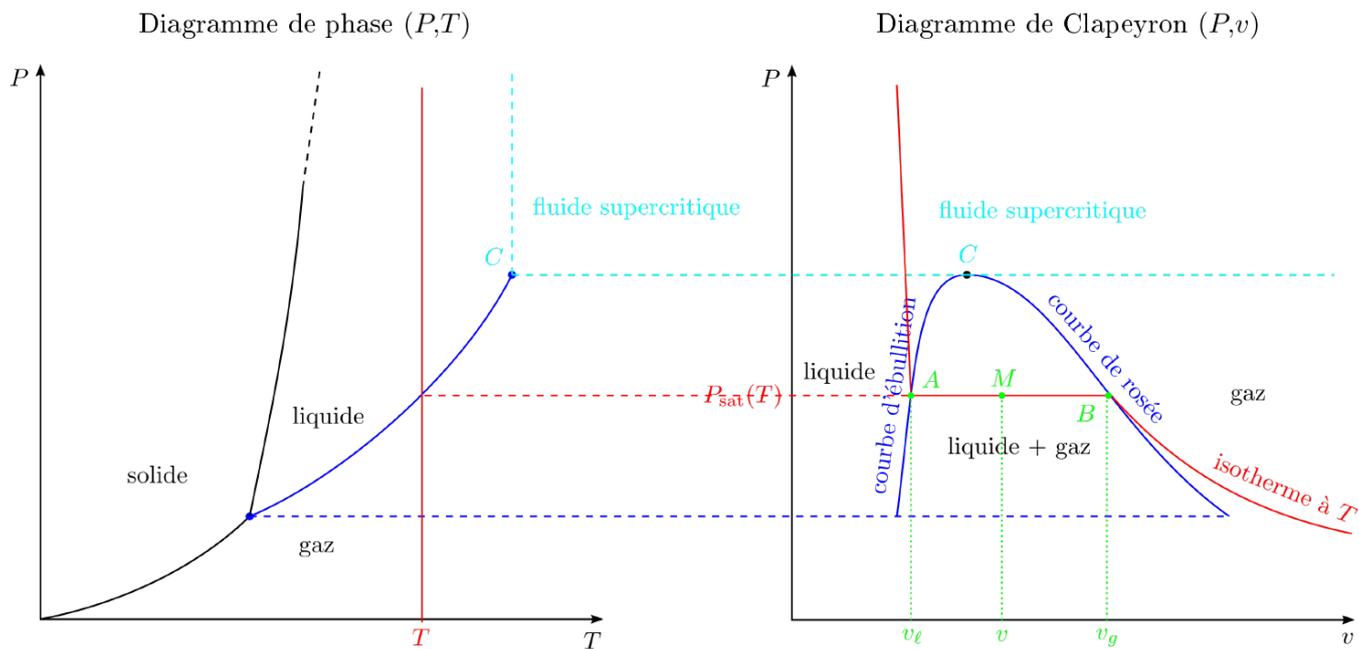
II.B - Diagramme de Clapeyron (P,v)



Le **diagramme de Clapeyron** (P, v) représente la pression P en fonction du volume massique $v = 1/\rho$. Lorsque des valeurs sont données, les axes sont généralement gradués en échelle logarithmique.

• Allure du diagramme

Voir figures 2 et 3.



Source image : Arthur Lavarelo

Figure 2 – Du diagramme (P, T) au diagramme (P, v).

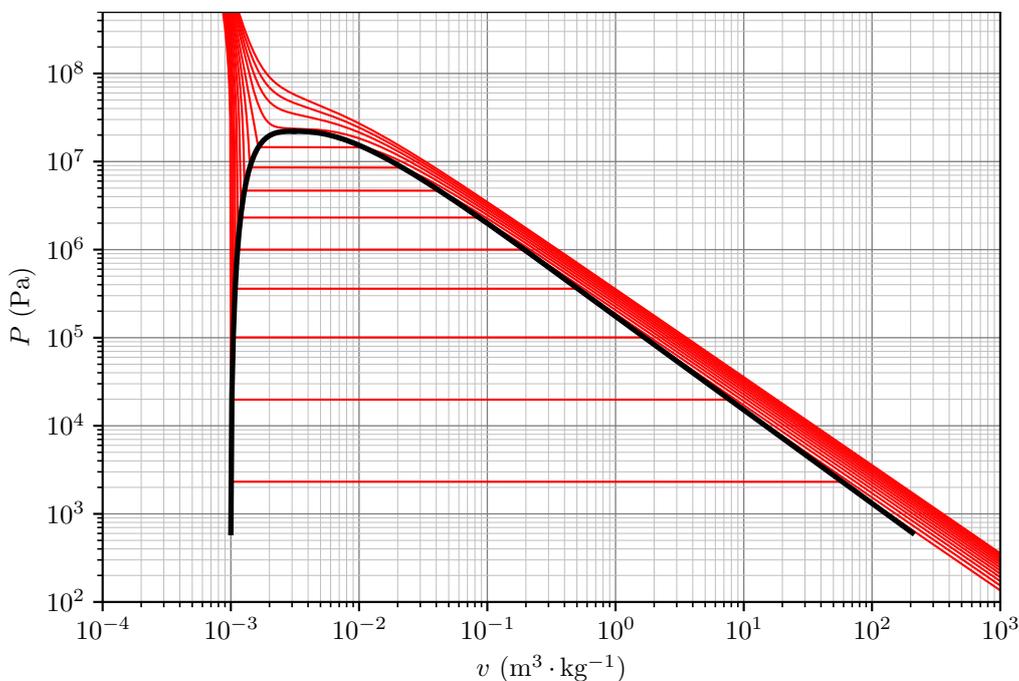


Figure 3 – Diagramme de Clapeyron de l'eau. Courbe de saturation en trait noir épais, courbes isothermes en traits rouges plus fins.

- **Attribution des domaines**

Comme $\rho_L > \rho_V$ alors $v_L < v_V$

Dans le domaine diphasé, v représente le volume massique moyen du système : $v = V_{\text{tot}}/m_{\text{tot}}$.

(M)

- **Courbe de saturation**

▷ Courbe séparant les domaines L et L+V : **courbe d'ébullition** (courbe de bulle)

liquide juste saturant, physiquement sur cette courbe apparition d'une petite bulle de gaz dans du liquide

(R)

Espace 10

▷ Courbe séparant les domaines L+V et V : **courbe de rosée**

vapeur juste saturante ou vapeur saturante sèche, physiquement sur cette courbe apparition d'une petite goutte de liquide dans la vapeur

Espace 11

▷ Réunion des deux courbes précédentes : **courbe de saturation**, dont le sommet est le point critique, les deux phases étant indiscernables toutes leurs fonctions d'état massiques sont égales.

Importance de la courbe de saturation : Par définition, une fonction d'état ne dépend *que* des variables d'état. Ainsi, que le système soit monophasé ou diphasé, les fonctions d'état (volume massique, enthalpie massique, etc.) des deux phases liquide et vapeur à température et pression données prennent la même valeur, et ce quelles que soient les proportions des phases dans le système.

↪ les fonctions d'état des deux phases sont égales à celles du liquide juste saturant ou de la vapeur saturante sèche.

↪ où se trouvent les points représentant ces états sur le diagramme ?

ces points forment par définition la courbe de saturation.

Espace 12



Quelle que soit la proportion des phases présentes dans un système diphasé, les fonctions d'état du liquide saturant se lisent toujours sur la courbe d'ébullition et celles de la vapeur saturante toujours sur la courbe de rosée.

(R)

- **Isothermes : « isothermes d'Andrews »**

Une courbe **isotherme** est une courbe le long de laquelle la température reste constante. Interprétons leur allure en raisonnant sur les cas limites.

▷ *Limite du liquide indilatable incompressible :*

$v = \text{cte}$ indépendante de P , les isothermes sont donc verticales.

(D)

Espace 13

▷ *Domaine diphasé :*

$P = P_{\text{sat}}(T) = \text{cte}$, les isothermes sont donc horizontales, on parle alors de paliers (ou plateaux) de saturation.

Espace 14

▷ *Limite du gaz parfait :* d'après l'équation d'état massique appliquée à une isotherme,

$$Pv = \frac{RT}{M} = \text{cte} \quad \text{soit} \quad \log P + \log v = \text{cte} \quad \text{et} \quad \log P = -\log v + \text{cte}$$

Les isothermes sont donc des droites de pente -1 .

• **Détermination d'un titre en vapeur**

Théorème des moments en termes des volumes : $x = \frac{v - v_L}{v_V - v_L}$

→ pour le point indiquant l'état du système dans le diagramme de Clapeyron est proche de la courbe d'ébullition, plus il contient de liquide, et plus il est proche de la courbe de rosée, plus il contient de vapeur.

M

Application 2 : Titre en vapeur à partir du diagramme de Clapeyron

Considérons de l'eau en équilibre sous pression de 1 bar avec un volume massique $v = 0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Montrer à partir du diagramme de la figure 3 que le système est diphasé et déterminer le titre en vapeur.

Placer le point M , qui se trouve dans le domaine diphasé. $x = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} \simeq \frac{v}{v_V} = \frac{1 \cdot 10^{-1}}{1,8} = 0,055$.

II.C - Diagramme des frigoristes (log P, h)

Le diagramme des frigoristes est au programme de 2^e année, mais pas de MPSI. Cette partie est donc présentée à titre de complément ... et car ce diagramme est bien utile pour étudier des machines thermiques.



Le **diagramme des frigoristes** (log P, h) représente la pression, en échelle logarithmique, en fonction de l'enthalpie massique, en échelle linéaire.

• **Allure du diagramme**

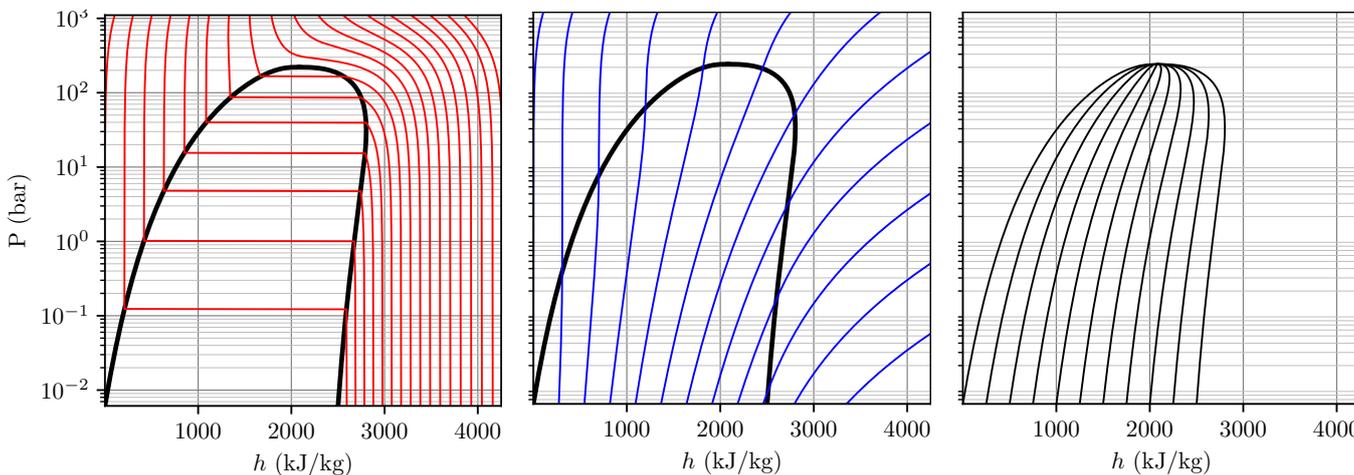


Figure 4 – Diagramme des frigoristes de l'eau. Courbe de saturation en trait noir épais. Gauche : réseau de courbes isothermes $T = \text{cte}$. Centre : réseau de courbes isentropes $s = \text{cte}$. Droite : réseau de courbes isotitres $x = \text{cte}$.

Q

- ▷ Attribution des domaines : il faut apporter de l'énergie pour passer d'un état liquide à un état de vapeur, donc $h_V > h_L$.
- ▷ Les propriétés du liquide saturant se lisent sur la courbe d'ébullition, côté gauche de la courbe de saturation, et celles de la vapeur saturante sur la courbe de rosée, côté droit. L'interprétation graphique du théorème des moments reste valable : plus le point représentant le système est proche de la courbe de rosée, plus le titre en vapeur est élevé.
- ▷ Les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent au point critique.

►► **Pour approfondir** : Interprétons l'allure des courbes isothermes en se référant aux cas limites. Rappelons que sur une isotherme $T = \text{cte}$ donc $dT = 0$.

- ▷ *Limite du liquide incompressible* : Un liquide incompressible vérifie $dh = c dT$, donc $dh = 0$ sur une isotherme. Une courbe $T = \text{cte}$ s'identifie donc à une courbe $h = \text{cte}$, c'est-à-dire une verticale.
- ▷ *Domaine diphasé* : On retrouve des paliers de saturation horizontaux, car $P = P_{\text{sat}}(T) = \text{cte}$ puisque $T = \text{cte}$.
- ▷ *Limite du gaz parfait* : Pour un gaz parfait, $dh = c_p dT$ donc $dh = 0$ sur une isotherme, on retrouve de nouveau une verticale.

On peut constater sur les diagrammes réels que les isothermes dans le domaine gazeux sont parfois loin d'être verticales, en particulier au voisinage de la courbe de saturation : c'est un signe que le modèle du gaz parfait est inadapté pour décrire un gaz proche du point de liquéfaction. ■

• Lecture d'un diagramme réel

Sur un diagramme réel, les graduations peuvent être données sur les axes ou directement sur les courbes. Les courbes « parfaitement » horizontales ou verticales ne sont représentées que par des encoches sur la courbe de saturation.

Application 3 : Lecture du diagramme des frigoristes du R22

Sur le diagramme des frigoristes du fluide réfrigérant R22 représenté figure 5, déterminer

- 1 - l'état du fluide et sa température sous une pression $P_1 = 5 \text{ bar}$ et une enthalpie massique $h_1 = 300 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (état ❶);
- 2 - l'état du fluide, son enthalpie massique et son entropie massique à $P_2 = 3 \text{ bar}$ et $T_2 = 50 \text{ °C}$ (état ❷);
- 3 - les mêmes grandeurs lorsque, partant de l'état ❷, on fait subir au fluide une compression adiabatique réversible jusqu'à $P_3 = 10 \text{ bar}$ (état ❸);
- 4 - la pression de vapeur saturante à 20 °C .

- 1 Placer le point ❶ sur le diagramme et lire : diphasé, $T_1 = 0 \text{ °C}$ (attention ce n'est pas de l'eau, donc pas solide)
- 2 Placer le point ❷ sur le diagramme et lire : vapeur sèche, $h_2 = 445 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $s_2 = 1,92 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- 3 On suit l'isentrope jusqu'à atteindre la pression de 10 bar et on lit $T_3 = 110 \text{ °C}$ et $h_3 = 482 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- 4 On repère l'isotherme et on lit la pression du palier de saturation : $P_{\text{sat}} \approx 9 \text{ bar}$.

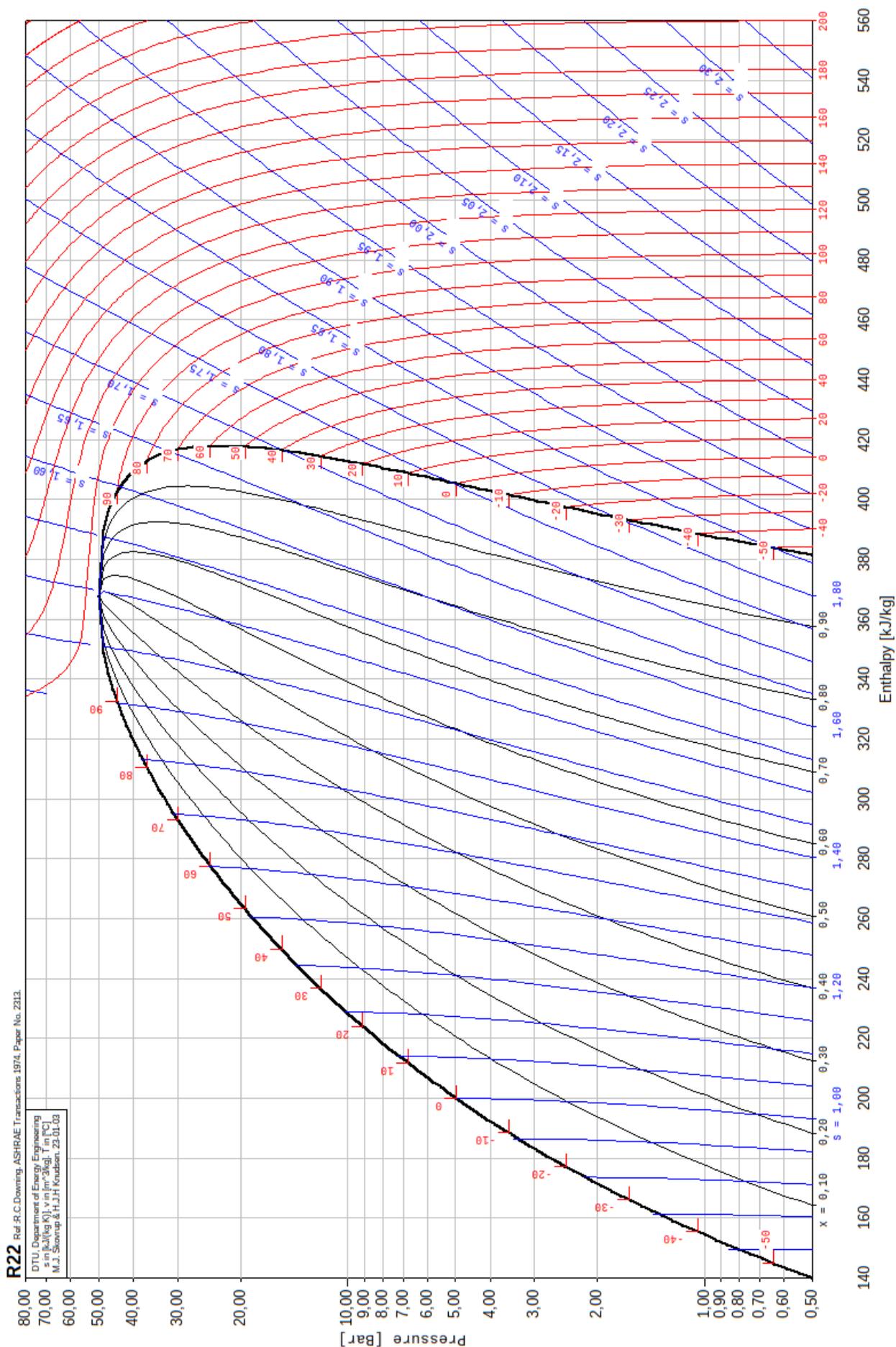
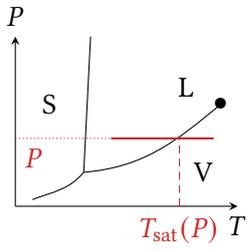
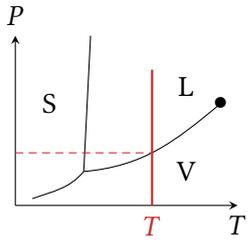
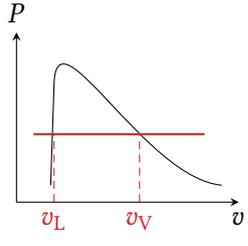
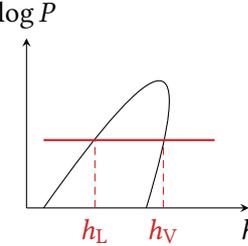


Figure 5 – Diagramme des frigoristes du R22. Le cadre en haut à gauche indique les grandeurs représentées et leur unité : « s in kJ/(kgK), T in °C, v in m³/kg »

II.D - Bilan : diphasé ou monophasé ?

Certains exercices s'appuient sur des **tables thermodynamiques**, c'est-à-dire des tableaux de valeur, plutôt que sur des diagrammes. Cependant, il est toujours recommandé de s'appuyer sur des raisonnements graphiques pour retrouver les critères permettant de savoir si un système est diphasé ou non.

Grandeurs connues	Schéma	Liquide	Diphasé	Vapeur
P et $T_{\text{sat}}(P)$		$T < T_{\text{sat}}(P)$	$T = T_{\text{sat}}(P)$	$T > T_{\text{sat}}(P)$
T et $P_{\text{sat}}(T)$		$P > P_{\text{sat}}(T)$	$P = P_{\text{sat}}(T)$	$P < P_{\text{sat}}(T)$
v (moyenne), v_L et v_V (sous-entendu à la même pression ou température)		$v < v_L$ (en pratique égal)	$v_L < v < v_V$	$v > v_V$
h (moyenne), h_L et h_V (sous-entendu à la même pression ou température)		$h < h_L$	$h_L < h < h_V$	$h > h_V$

Application 4 : Identification des phases présentes à l'équilibre

Une masse $m = 100$ g d'eau est introduite dans une enceinte de volume V que l'on suppose initialement vide (c'est un exercice théorique ...). Cette enceinte est maintenue à $T = 150$ °C = 423 K.

Données :

- ▷ Pression de vapeur saturante de l'eau à 423 K : $P_{\text{sat}} = 4,8$ bar ;
- ▷ Masse molaire de l'eau : $M = 18$ g · mol⁻¹.

- 1 - En utilisant une valeur que vous connaissez, déterminer le volume massique v_L de l'eau liquide.
- 2 - Estimer le volume massique de la vapeur d'eau saturante en la modélisant par un gaz parfait¹.
- 3 - En déduire la ou les phase(s) en présence à l'équilibre pour $V_1 = 1$ L et $V_2 = 50$ L.

1. Bien que cette approximation soit la seule à notre portée, elle en fait assez peu pertinente : le modèle du gaz parfait décrit mal le comportement d'une vapeur sur le point de se liquéfier.

III - Bilans thermodynamiques et changements d'état

III.A - Enthalpie et entropie de changement d'état

• Enthalpie de changement d'état

Raisonnons pour être concret sur la vaporisation, c'est-à-dire le changement d'état liquide \rightarrow vapeur. Des définitions analogues existent pour tous les changements d'état.

R



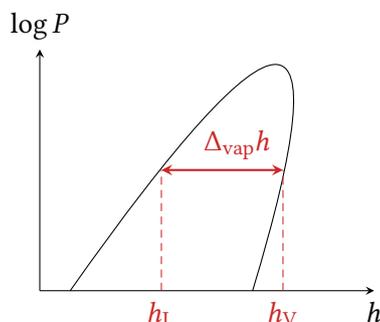
On appelle **enthalpie (massique) de vaporisation**

la différence entre les enthalpies massiques de la vapeur saturante et du liquide saturant, ces valeurs étant prises à la même pression P et donc à la température de saturation $T_{\text{sat}}(P)$,

$$\Delta_{\text{vap}}h(P) = h_V(P, T_{\text{sat}}(P)) - h_L(P, T_{\text{sat}}(P)).$$

On parle aussi parfois de **chaleur latente de vaporisation**, alors notée ℓ_{vap} .

- ▷ Comme la pression et la température sont liées de façon univoque lorsqu'il y a coexistence, on peut indifféremment écrire que l'enthalpie de changement d'état dépend de la température ou de la pression ... en revanche, dire qu'elle dépend des deux n'a pas vraiment de sens.
- ▷ *Interprétation graphique dans le diagramme des frigoristes :*



Largueur sous la courbe de saturation à une pression donnée.

Espace 19

On constate que $\Delta_{\text{vap}}h$ dépend de la pression, et s'annule au point critique.

- ▷ La définition montre immédiatement que pour la liquéfaction $\Delta_{\text{liq}}h = h_L - h_V = -\Delta_{\text{vap}}h$.

R



Les enthalpies de deux changements d'état réciproques sont opposées.

Q

- ▷ Il n'est pas possible de prévoir théoriquement les valeurs des enthalpies de changement d'état, mais leur signe peut s'anticiper. L'état gazeux étant moins organisé que l'état liquide, lui-même moins organisé que l'état solide, alors les changements d'état solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz nécessitent de briser des liaisons intermoléculaires, et donc de fournir de l'énergie. On en déduit

$$\Delta_{\text{fus}}h > 0 \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{vap}}h > 0.$$

- ▷ *Variation d'enthalpie lors d'un changement d'état isobare et isotherme :* si une masse m de corps pur passe de la phase liquide à la phase gazeuse sous pression constante (et donc à température constante!).

$$\Delta H = H_F - H_L = mh_V - mh_L = m\Delta_{\text{vap}}h$$

Espace 20

R



Au cours d'une transformation isobare isotherme où une masse m de corps pur se vaporise,

$$\Delta H = m \Delta_{\text{vap}}h$$

▷ *Ordres de grandeur :*

→ L'enthalpie de vaporisation des fluides utilisés en thermodynamique industrielle est typiquement de l'ordre de quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

→ L'eau est un cas particulier : ses enthalpies de changement d'état sont très élevées à cause des liaisons hydrogènes particulièrement fortes entre molécules d'eau.

$$\Delta_{\text{fus}}h(1 \text{ bar}) = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{vap}}h(1 \text{ bar}) = 2265 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} .$$

↪ un changement d'état met en jeu beaucoup plus d'énergie qu'une variation de température :

$$m \Delta_{\text{vap}}h = mc \Delta T \text{ soit } \Delta T = \frac{\Delta_{\text{vap}}h}{c} = 539 \text{ }^\circ\text{C} \text{ ce qui n'a bien sûr même pas de sens}$$

Espace 21

• **Entropie de changement d'état**

Au cours d'un changement d'état isotherme d'une masse m , par exemple une vaporisation,

$$\Delta S = m(s_V(P, T_{\text{sat}}(P)) - s_L(P, T_{\text{sat}}(P))) = m \Delta_{\text{vap}}s$$

où l'entropie de vaporisation est reliée à l'enthalpie de vaporisation et à la température de saturation par

$$\Delta_{\text{vap}}s = \frac{\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{sat}}} .$$

Les entropies de changement d'état ne sont donc en pratique jamais données par les énoncés.

Démonstration : l'enthalpie et l'entropie étant deux fonctions d'état, on raisonne sur une transformation « pratique » et les relations entre leurs variations se généralisent à toute transformation.

↪ vaporisation isotherme, isobare et réversible d'une masse m

Espace 22

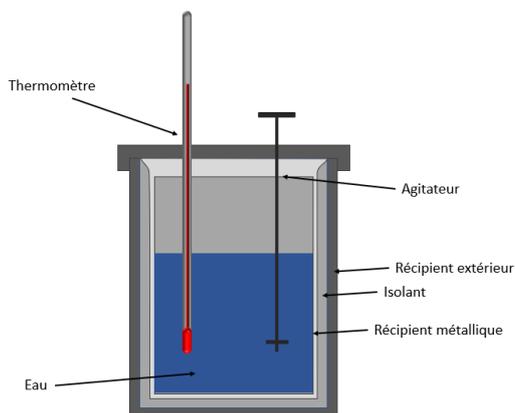
La transformation étant réversible, on a forcément $T = T_{\text{ext}} = T_{\text{sat}}(P)$ Principes thermodynamiques :

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} \cancel{W_{\neq p}} + Q \underset{\substack{\uparrow \\ \text{vaporisation}}}{=} m \Delta_{\text{vap}}h \quad \text{et} \quad \Delta S \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{=} \frac{Q}{T_{\text{sat}}} + \cancel{S_{\text{cr}}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{vaporisation}}}{=} m \Delta_{\text{vap}}s$$

d'où le résultat en identifiant les deux expressions de Q .

Espace 23

III.B - Exemple : mesure calorimétrique



La **calorimétrie** est une technique expérimentale qui permet la mesure de grandeurs thermodynamiques. Un **calorimètre** est un récipient isolé thermiquement en plusieurs couches et fermé par un couvercle simplement posé.

Les transformations qui ont lieu dans un calorimètre sont adiabatiques et monobares.

Attention ! Le calorimètre a une capacité thermique non négligeable, qu'il faut prendre en compte car lui aussi doit atteindre l'équilibre thermique avec son contenu.

On appelle **valeur en eau** ou **masse équivalente en eau** d'un calorimètre la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique.

$$\mu = \frac{C_{\text{cal}}}{c_{\text{eau}}} \iff C_{\text{calo}} = \mu c_{\text{eau}}$$

Attention ! Dans cette expression, C_{calo} est la capacité thermique « tout court » et c_{eau} la capacité thermique massique de l'eau.

Ordre de grandeur : pour un calorimètre de TP, μ est de l'ordre de quelques dizaines de grammes.

Application 5 : Méthode des mélanges

Dans un calorimètre de valeur en eau $\mu = 25$ g, on verse une masse $m_0 = 100$ g d'eau chaude. Après quelques minutes, on mesure une température $T_0 = 32$ °C. On ajoute alors un glaçon de masse $m = 15$ g et de température $T_{\text{fus}} = 0$ °C. Au bout d'un temps suffisant, le glaçon est totalement fondu.

Donnée : $\Delta_{\text{fus}}h = 334$ kJ · kg⁻¹.

- 1 - Pourquoi faut-il attendre avant de mesurer la température T_0 ?
- 2 - Déterminer la température finale T_F .
- 3 - Calculer l'entropie créée au cours de la transformation. Quelle est la cause d'irréversibilité mise en jeu ?

Remarque : en pratique, cette expérience sert plutôt à obtenir une mesure expérimentale de $\Delta_{\text{fus}}h$.

L'enthalpie (et l'entropie) étant des fonctions d'état, leurs variations peuvent se calculer en raisonnant sur des transformations fictives au cours desquelles les variations de température et les changements d'état ont lieu successivement.

III.C - Exemple : pompe à chaleur air-eau

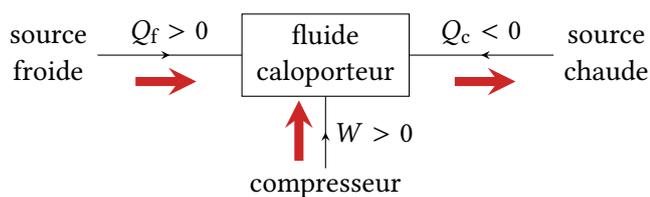


Source image : réseau ProEcoÉnergie

Une pompe à chaleur (PAC) est une machine thermique à écoulement, dans laquelle un **fluide caloporteur** parcourt un circuit hydraulique où il subit notamment des changements d'état. On s'intéresse à une pompe à chaleur au R32, qui est le fluide caloporteur « moderne » de par son impact écologique raisonnable² et ses conditions d'utilisation accessibles en installation domestique.

Ce type de pompe à chaleur est appelé « PAC air-eau » : la source froide est l'air extérieur, et la source chaude l'eau du circuit de chauffage (stockée en l'occurrence dans un ballon tampon intermédiaire).

• Fonctionnement qualitatif



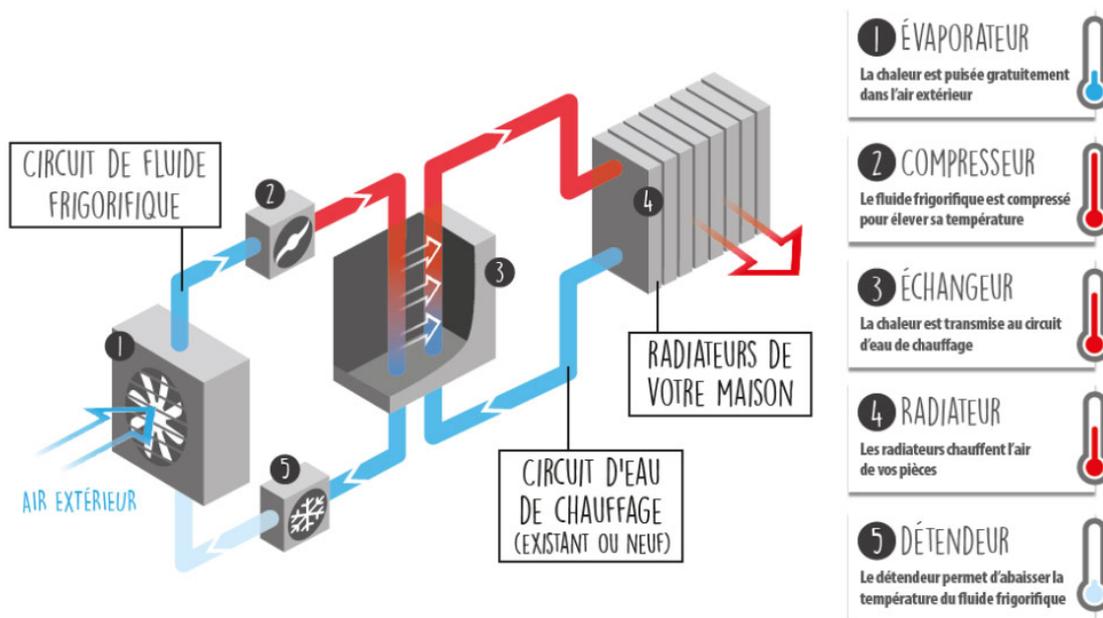
Au cours de son cycle, le fluide reçoit de l'énergie de la part de la source froide et en cède à la source chaude. Cependant, les « vrais » échanges thermiques entre le fluide caloporteur et les thermostats ne peuvent se faire que dans le sens naturel, du plus chaud vers le plus froid.

~> lorsque le fluide est en contact avec la source froide, il doit être plus froid qu'elle ($T < T_f$), et réciproquement, lorsqu'il est en contact avec la source chaude il doit être plus chaud qu'elle ($T > T_c$).

Conséquence : la température du fluide doit être modifiée lors du passage d'une source à l'autre, et ce sans transfert thermique.

possible par compression ou détente adiabatique, mais cela requiert du travail $W > 0$.

Espace 24



Source image : www.s2e-enr.fr

Figure 6 – Schéma explicatif du principe d'une PAC air-eau. Dans une PAC air-eau, la source froide est l'air extérieur, et la source chaude l'eau du circuit de chauffage. Dans le principe, un climatiseur fonctionne à l'identique, en inversant « l'intérieur » et « l'extérieur » de la maison. Schéma issu d'un site de fabricant.

2. Son pouvoir de réchauffement est tout même de 675, c'est-à-dire que 1 kg de R32 contribue au réchauffement climatique 675 fois plus que 1 kg de CO₂ ... mais c'est toujours mieux que les fluides « concurrents » !

La figure 6 représente le schéma de principe du circuit suivi par le fluide caloporteur.

- ▷ **Évaporateur ❶** : c'est un échangeur thermique, qui permet de vaporiser le fluide caloporteur au contact de l'air extérieur.
- ▷ **Compresseur ❷** : il augmente la pression au sein du gaz, ce qui permet également d'augmenter sa température ... mais aussi de mettre en circulation le fluide.
- ▷ **Échangeur ❸**, aussi appelé **condenseur** : c'est un autre échangeur thermique, qui permet cette fois de liquéfier le fluide caloporteur.
- ▷ **Détendeur ❹** : il abaisse la pression et la température du fluide caloporteur, et le prépare à un nouveau changement d'état dans l'évaporateur.
- ▷ *Au contact de la source froide :*



le fluide reçoit de l'énergie de la part de l'environnement, il y a donc une vaporisation : évaporateur.

Espace 25

- ▷ *Au contact de la source chaude :*

le fluide cède de l'énergie, c'est donc une liquéfaction (= condensation) : condenseur.

Espace 26

↪ la vaporisation a lieu à une température *plus faible* que la liquéfaction!

oui mais pression différente donc pas de contradiction

Espace 27

Remarque culturelle : Cette structure à quatre éléments se retrouve dans la majorité des machines thermiques réceptrices.

• Étude du cycle

Application 6 : Rendement de la pompe à chaleur

Le cycle suivi³ par le fluide caloporteur R32 de la PAC étudiée est représenté figure 7 dans le diagramme des frigoristes.

- 1 - Identifier le composant thermodynamique correspondant aux différentes étapes du cycle.
- 2 - Représenter qualitativement le même cycle dans un diagramme de Clapeyron.
- 3 - Déterminer le COP (synonyme d'efficacité) de la pompe à chaleur étudiée en exploitant le diagramme des frigoristes.

Remarque culturelle :

Le COP utilisé dans les documentations techniques des PAC est défini dans des conditions normalisées $T_c = 35\text{ °C}$ (température d'un circuit de chauffage au sol) et $T_f = 7\text{ °C}$ (température de l'air extérieur). Le COP est défini à partir de la consommation électrique totale (incluant circuits de ventilation, de commande, etc.) et pas seulement du travail fourni par le compresseur. En ordre de grandeur, le COP d'une pompe à chaleur du commerce varie entre 3 et 6.

En pratique, ces conditions sont optimales, et le COP ne reflète donc pas le fonctionnement moyen de la pompe à chaleur : pour les systèmes actuels, l'efficacité moyenne d'une pompe à chaleur sur une année varie de 1,5 (région très froide, PAC de qualité moyenne) à 4 (région moins froide, PAC très performante). Les documentations techniques évoquent ces chiffres sous le nom de « COP annuel ».

3. Approximativement, car le circuit réel d'une PAC est un peu plus complexe, avec la présence d'un composant supplémentaire appelé économiseur.

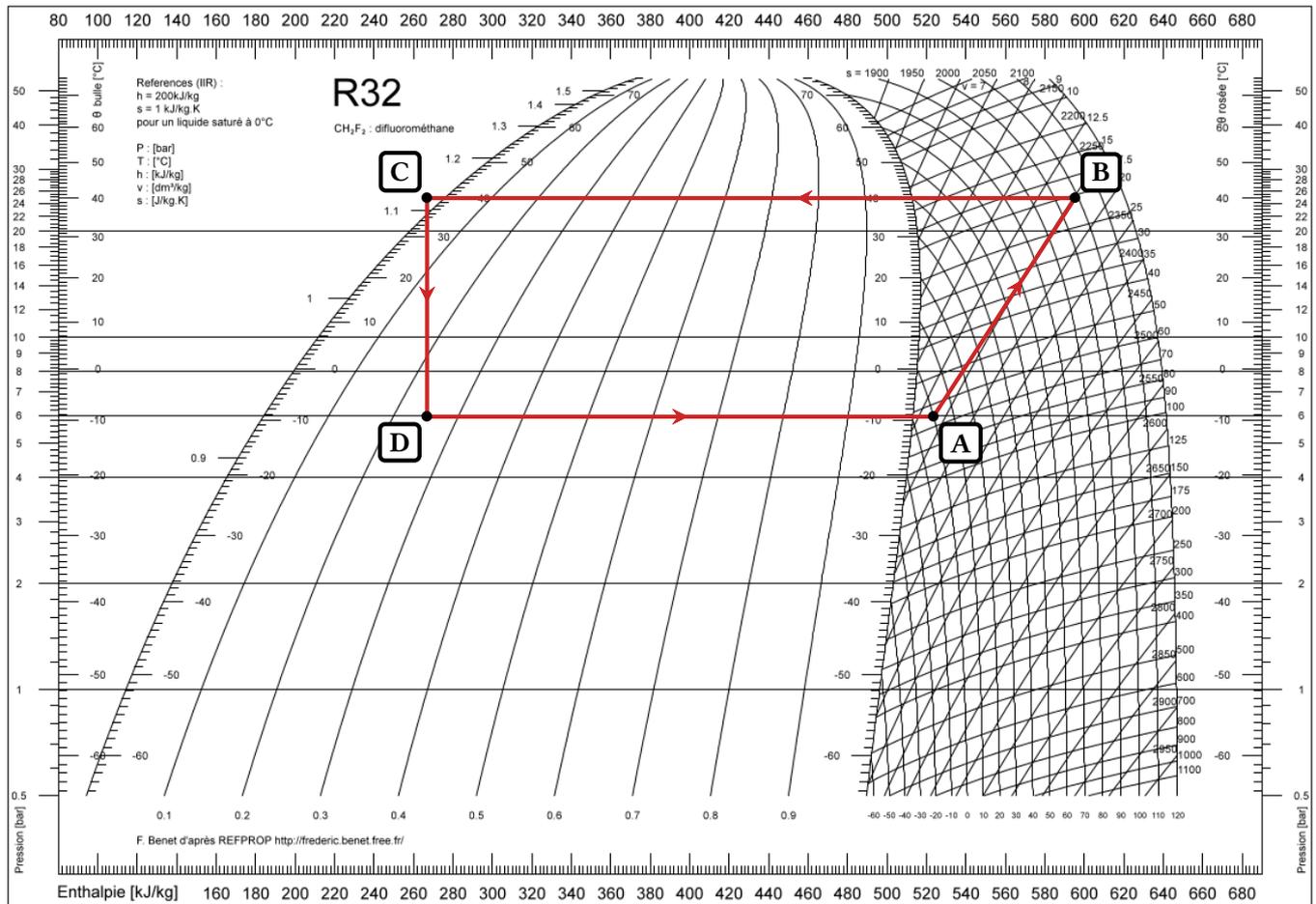


Figure 7 – Cycle de la PAC représenté dans le diagramme des frigoristes du R32. On remarque que le cycle est parcouru en sens trigonométrique, ce qui est caractéristique d'une machine réceptrice dans tous les diagrammes et pas seulement dans le diagramme de Watt.

Correction des applications de cours

Application 4 : Nature des phases à l'équilibre

1 $v_L = \frac{1}{\rho} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

2 Équation d'état sous forme massique : $Pv = \frac{RT}{M}$ d'où

$$v_V = \frac{RT}{MP_{\text{sat}}} = 0,4 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

3 $v_1 = 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ donc diphasé, $v_2 = 0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ donc vapeur sèche.

Application 5 : Mesure de l'enthalpie de fusion de l'eau

1 Échanges thermiques entre le calorimètre et l'eau, pas encore à l'équilibre thermique.

2 Projeter le schéma bilan de la fiche résumé T2, et faire un diagramme des échanges pour insister sur les échanges internes.

► On raisonne sur un système composé de la masse équivalente d'eau $m_0 + \mu$ initialement à la température T_0 et du glaçon de masse m

► La transformation étant isobare, on réalise un bilan d'enthalpie.

- ▷ On ne s'intéresse qu'aux états initial et final, donc on raisonne sur l'ensemble de la transformation.
- ▷ La transformation est adiabatique et sans travail, donc

$$\Delta H = 0.$$

↑
1er P

- ▷ L'eau initialement liquide ne fait que se refroidir, alors que le glaçon fond puis se réchauffe. Par additivité de l'enthalpie,

$$\Delta H = \underbrace{(m_0 + \mu)c(T_F - T_0)}_{\text{eau+calo}} + \underbrace{m \Delta_{\text{fus}}h + mc(T_F - T_{\text{fus}})}_{\text{glaçon}}$$

- ▷ Conclusion : par identification,

$$(m_0 + \mu)c(T_F - T_0) + m \Delta_{\text{fus}}h + mc(T_F - T_{\text{fus}}) = 0$$

ce qui conduit à

$$T_F = \frac{mc T_{\text{fus}} + (m_0 + \mu)cT_0 - m\Delta_{\text{fus}}h}{(m + m_0 + \mu)c} = 20^\circ\text{C}.$$

- 3 Bilan d'entropie :

$$\Delta S = \underbrace{S_{\text{éch}}}_{\text{2nd P}} + \underbrace{S_{\text{cr}}}_{\text{transf}} = (m_0 + \mu)c \ln \frac{T_F}{T_0} + m \frac{\Delta_{\text{fus}}h}{T_{\text{fus}}} + mc \ln \frac{T_F}{T_f}$$

Si on remplaçait l'expression de T_F en fonction des autres paramètres (T_0 et T_{fus} notamment), on pourrait montrer à partir du second principe que $\Delta_{\text{fus}}h > 0 \dots$ mais le calcul est un peu fastidieux.

Application 6 : Étude d'une PAC

- 1 $A \rightarrow B$: augmentation de pression (et de température), donc compresseur
- $B \rightarrow C$: liquéfaction, donc condenseur
- $C \rightarrow D$: baisse de pression (et de température) donc détendeur
- $D \rightarrow A$: évaporation, donc évaporteur

- 2 Voir figure 8.

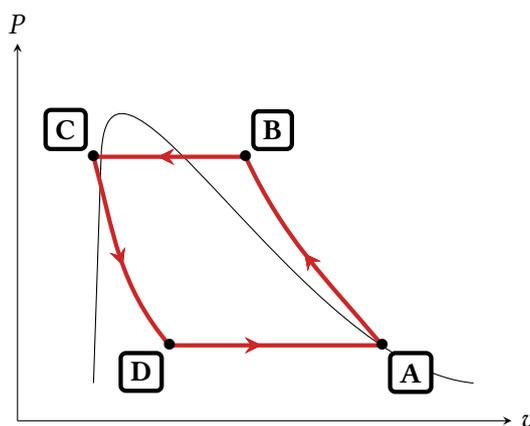


Figure 8 – Cycle suivi par le R32 représenté dans le diagramme de Clapeyron.

- 3 Transfert thermique échangé avec la source chaude : d'après le 1er P appliqué à l'étape B-C,

$$q_{BC} + w_{BC} = h_C - h_B \approx 265 - 595 = -330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Travail reçu : d'après le 1er P appliqué à l'étape A-B, la compression étant supposée adiabatique,

$$w_{AB} + q_{AB} = h_B - h_A \approx 595 - 525 = 70 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Conclusion :

$$\text{COP} = -\frac{q_c}{w} = 4,7.$$