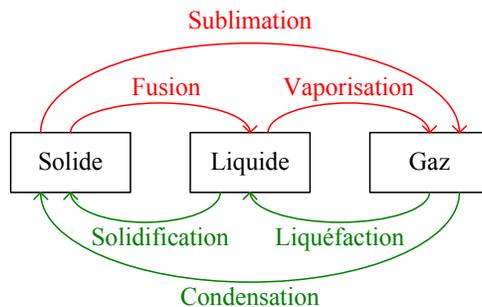


Chapitre 12 : Changement d'état du corps pur

I Définitions

A) Nomenclature (rappel)



B) Variance – règle des phases

Phase : système caractérisé par la continuité des paramètres intensifs T, P, μ, s, \dots

Phase homogène : les paramètres intensifs sont uniformes dans tout le système (ils ne dépendent pas de la position dans le système)

Définition : la variance d'un système est le nombre de paramètres intensifs indépendants.

Exemples :

- Pour un gaz, $\nu = 2$ (P et T peuvent varier indépendamment)
- Pour un mélange eau(l) – eau(g), $\nu = 1$ (si P est fixé, par exemple 1Atm, T est parfaitement déterminé, ici 0°C)
- Pour un mélange de deux gaz : P_1, P_2, T sont indépendants ; $\nu = 3$

Règle des phases : $\nu = c + 2 - \varphi$

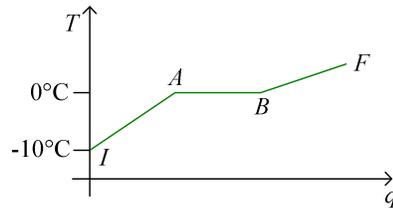
(φ est le nombre de phases distinctes, c le nombre de corps purs)

II Corps pur en équilibre sous deux phases

A) Equilibre monovariant

On a $c = 1$, $\varphi = 2$, donc $\nu = 1$

Exemple : chauffage isobare ($P = 1\text{Atm}$) d'un glaçon ($T_{\text{initiale}} = -10^\circ\text{C}$)



$I-A$: augmentation de T : l'eau est en phase (s)

A : 1^{ère} goutte d'eau liquide

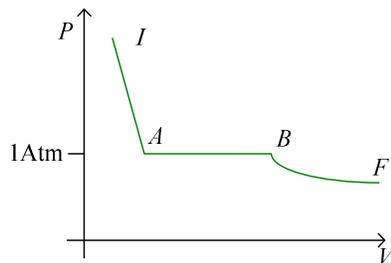
$A-B$: $T = \text{cte}$, changement d'état (s) \rightarrow (l)

B : disparition du dernier cristal de glace

$B-F$: augmentation de la température de l'eau (l)

A chaque instant, la température du mélange eau(l) – eau(s) est parfaitement déterminée (transformation quasi-statique)

Exemple : isotherme d'un fluide, eau à $T = 100^\circ\text{C}$



$I-A$: eau liquide

A : 1^{ère} bulle de vapeur

$A-B$: changement de phase (l) – (v) à $P = 1\text{Atm}$

B : disparition de la dernière goutte d'eau liquide

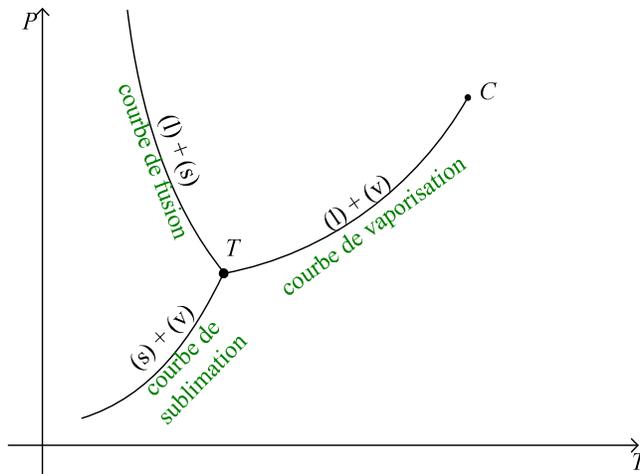
$B-F$: portion ressemblant à une hyperbole (isotherme ; exactement hyperbole si le gaz est parfait)

A chaque instant, sous les phases (l) – (v), la pression est parfaitement déterminée par la température.

B) Courbes d'équilibre de l'eau

A l'équilibre sous deux phases $\left\{ \begin{array}{l} (l) - (v) \\ (v) - (s) \\ (l) - (s) \end{array} \right.$, il existe une relation entre P et T .

Courbe d'équilibre dans le diagramme P, T :

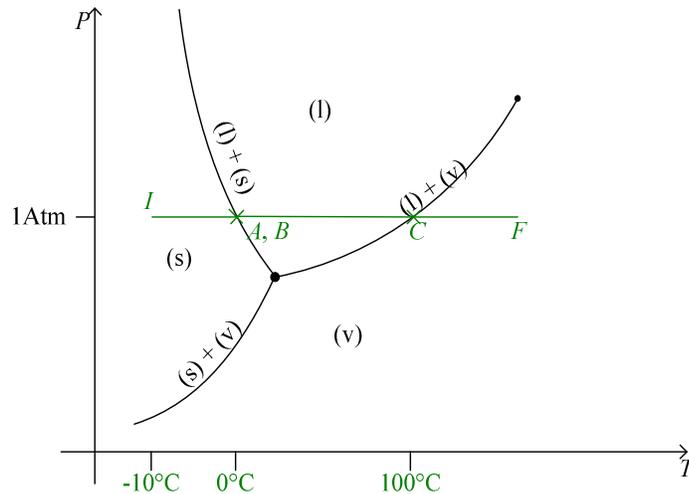


Point critique : limite au-delà de laquelle il n'y a plus de changement d'état (l)-(v)
 $T_c(\text{eau}) = 647\text{K}$ et $P_c(\text{eau}) = 221\text{bar}$

Point triple : $T_T(\text{eau}) = 273,16\text{K}$ ($0,01^\circ\text{C}$) et $P_T(\text{eau}) = 611\text{Pa}$. Au point triple, on a alors $v = 0$

P et T sont parfaitement définis quand un mélange d'eau liquide, solide et gazeuse est en équilibre thermodynamique.

Lecture du diagramme :



Le diagramme donne la phase la plus stable à T, P fixés.

Chauffage isobare d'un glaçon à $P = 1\text{Atm}$, $T_{\text{initiale}} = 0^\circ\text{C}$ (I)

I-A : T augmente, l'eau est en phase solide

A-B : changement d'état à P, T constantes

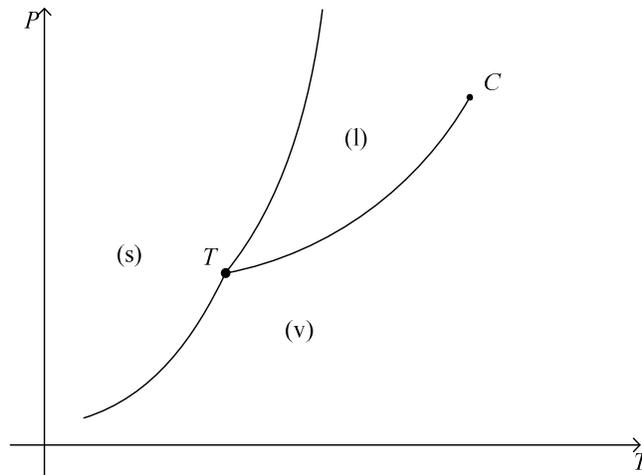
B-C : T augmente, l'eau est en phase liquide

C : changement d'état à P, T constantes

C-F : T augmente, l'eau est en phase gazeuse

Si $P < P_T = 611\text{Pa}$, le changement d'état est (s)-(v), il n'y a pas de phase liquide stable sous cette pression.

C) Courbes d'équilibre des autres corps purs



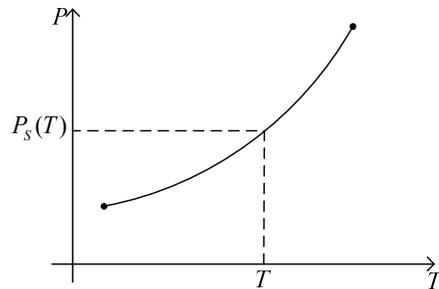
Courbe de fusion : pente très élevée et positive (si $\rho_s > \rho_l$)

Au point triple, la pente de sublimation est supérieure à celle de vaporisation (démonstration à la fin du cours)

III Equilibre liquide vapeur

A) Pression de vapeur saturante

Courbe de vaporisation équilibre (v)-(p)



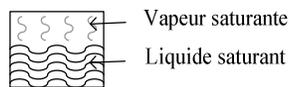
A la température T , la pression d'équilibre du mélange (l)-(v) est $P_s(T)$, pression de vapeur saturante à T .

Corps pur à la température T :

Si $P < P_s(T)$, le corps pur existe en phase gazeuse (vapeur sèche) 

Si $P > P_s(T)$, le corps pur existe en phase liquide 

Si il y a coexistence de (l) et (v), $P = P_s(T)$



$P_s(T)$: pression maximale d'une phase vapeur et minimale d'une phase liquide à la température T .

B) Pression de vapeur saturante pour l'eau

Température d'ébullition $T_{\text{éb}}$ du corps pur sous P_{ext} définie par $P_{\text{ext}} = P_S(T_{\text{éb}})$.

T	$P_S(T)$
$T_T = 0,01^\circ\text{C}$	611Pa
10°C	1,227kPa
20°C	2,337kPa
50°C	12,335kPa
100°C	101,32kPa = 1Atm
200°C	1555kPa
$T_C = 374^\circ\text{C}$	22100kPa

Formule empirique (non démontrée, fondée sur l'expérience) de Duperray :

$$P_{S(\text{Atm})}(T) = \left(\frac{T(^{\circ}\text{C})}{100} \right)^4 \text{ entre } 70^\circ\text{C et } 200^\circ\text{C}$$

Formule semi-empirique de Dupré :

$$\ln P_S = \alpha - \frac{\beta}{T} + \gamma \ln T$$

Exemple : $T_{\text{ébullition}}$ au sommet du Mont Blanc :

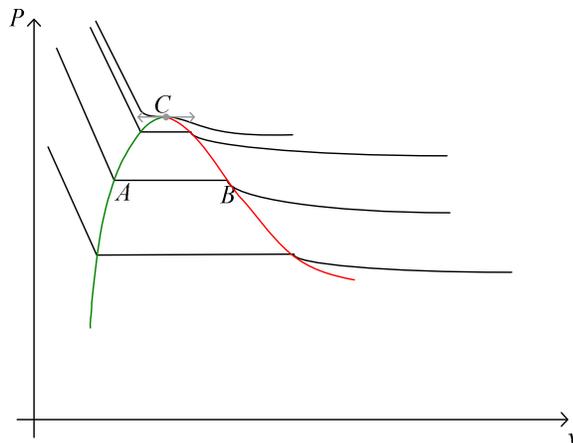
$$h = 4810\text{m}$$

$$P(h) \approx P_0 e^{-h/H} = 0,55\text{Atm}$$

$$\text{Donc } T_{\text{ébullition}} = 100 \times (0,55)^{1/4} = 86^\circ\text{C}$$

C) Isothermes d'Andrews

Ce sont les isothermes du corps en coordonnées de Clapeyron (P, v) (où v est le volume massique)



Pour $T_T < T < T_C$

A : première bulle de vapeur

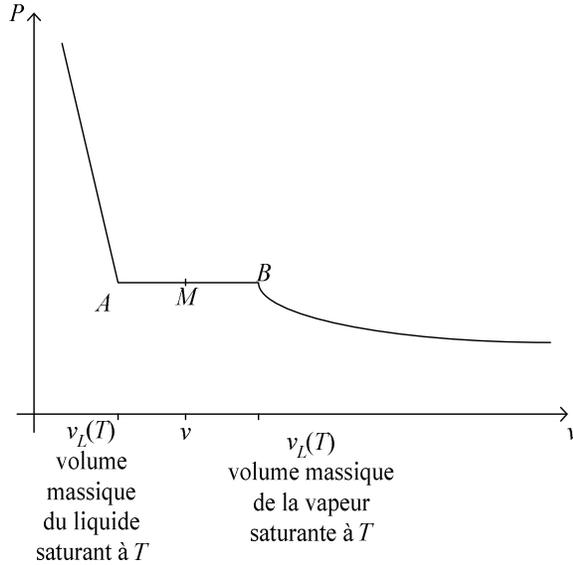
B : dernière goutte de liquide

Courbe d'ébullition — : lieu des points A sur les différents isothermes

Courbe de rosée — : lieu des points B sur les différents isothermes

Les deux courbes se rejoignent en C ; — + — : courbe de saturation

Théorème des moments. On considère une isotherme $T \in [T_T; T_C]$



Sur le palier AB : T , $P_S = P_S(T)$ sont constantes. Donc le volume massique du liquide et de la vapeur sont constants sur le palier de vaporisation ($v = \frac{nRT}{mP} = \frac{RT}{MP}$)

En M : mélange (l) + (v)

Masse du liquide : m_l

Masse de vapeur : m_v

Masse totale du corps pur : $m = m_l + m_v$

Donc $x_l + x_v = 1$ (x : fraction massique)

On note V le volume occupé par la masse m du corps pur en M :

$$V = V_L + V_V = m_l v_L(T) + m_v v_V(T)$$

$$\text{Donc } v = \frac{V}{m} = x_l v_L(T) + x_v v_V(T) = v_V(T) + x_l (v_L(T) - v_V(T))$$

$$\Leftrightarrow x_l = \frac{v - v_V(T)}{v_L(T) - v_V(T)} = \frac{v_V(T) - v_L(T)}{v_V(T) - v} = \frac{MB}{AB}$$

$$\text{et } x_v = \frac{MA}{AB}$$

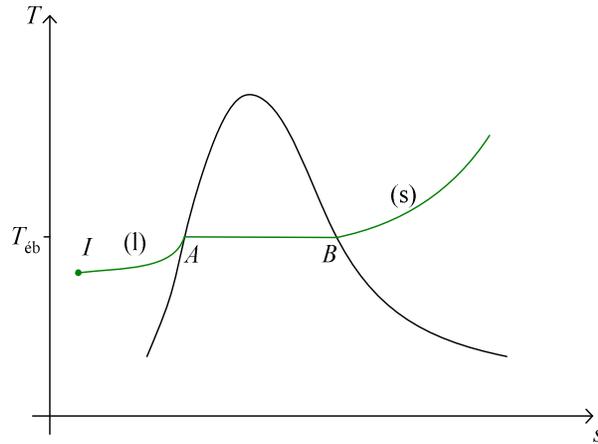
D) Diagramme 3D

On considère 1kg de corps pur, son équation d'état $f(P, v, T) = 0$

On a alors l'équation d'une surface dans un espace 3D (v, T, P)

E) Diagramme $T-s$

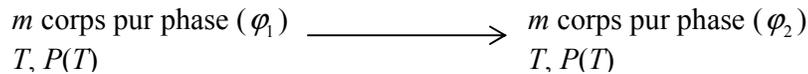
On considère une transformation isobare, l'entropie massique s du corps pur



en I : phase liquide, T augmente. On a $\underbrace{dH}_{>0} = Tds + \underbrace{vdp}_{=0}$ donc $ds > 0$

IV Variation des fonctions d'état au cours du changement de phase

On considère une transformation monotherme et monobare pour $m = 1\text{kg}$ de corps pur :



A) Enthalpie de changement d'état

Définition : $l(T)$ ou $\Delta h(T)$: enthalpie massique de changement de phase

$$= h(CP(\varphi_2), T, P(T)) - h(CP(\varphi_1), T, P(T))$$

La transformation est monobare, donc $l(T)$ est la chaleur reçue par le corps pur pendant le changement d'état = chaleur latente (massique) de changement d'état.

On a : $l_{\text{fus}}(T), l_{\text{vap}}(T), l_{\text{sub}}(T) > 0$

B) Entropie de changement d'état

Définition : $\Delta s(T)$: entropie massique de changement d'état

$$\Delta s(T) = s(CP(\varphi_2), T, P(T)) - s(CP(\varphi_1), T, P(T))$$

On considère un changement d'état quasi-statique isobare, isotherme.

Identité thermodynamique : $dh = Tds + cdP$. Donc $\Delta h = \int_{\tau_{OS}} Tds = T\Delta s$

$$\text{Donc } \Delta s = \frac{\Delta h}{T} = \frac{l(T)}{T}$$

$\Delta s_{\text{fus}}, \Delta s_{\text{vap}}, \Delta s_{\text{sub}} > 0$ (évolution vers un état plus désordonné)

C) Energie interne de changement d'état

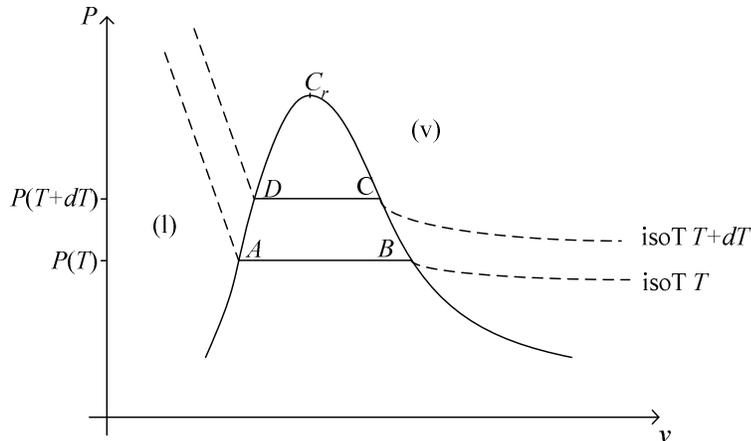
Définition : $\Delta u(T)$: énergie interne massique de changement d'état

$$\Delta u(T) = u(CP(\varphi_2), T, P(T)) - u(CP(\varphi_1), T, P(T))$$

$$h = u + Pv$$

$$\text{Donc } \Delta h = l(T) = \Delta u(T) + \Delta(Pv) = \Delta u(T) + P(T)\Delta(v)$$

D) Formule de Clapeyron



Cycle $ABCD A$ pour $m = 1\text{kg}$ de corps pur

Bilan enthalpique :

$$\Delta h_{ABCD A} = 0 \quad (\text{cycle})$$

$$\Leftrightarrow l(T) + \Delta h_{BC} - l(T+dT) + \Delta h_{DA} = 0$$

Bilan entropique :

$$\Delta s_{ABCD A} = 0 \quad (\text{cycle})$$

$$\frac{l(T)}{T} + \Delta s_{BC} - \frac{l(T+dT)}{T+dT} + \Delta s_{DA} = 0$$

$$\Delta h_{BC} = T\Delta s_{BC} + v_V(T)dP_S \quad \text{où } dP_S = P_S(T+dT) - P_S(T) \quad (\tau \text{ infinitésimale donc } \Delta h = dh)$$

$$\Delta h_{DA} = T\Delta s_{DA} + v_L(T)(-dP_S)$$

$$\text{Donc } \Delta h_{BC} + \Delta h_{DA} = T(\Delta s_{BC} + \Delta s_{DA}) + (v_V(T) - v_L(T))dP_S$$

$$\Rightarrow l(T+dT) - l(T) = T\left(\frac{-l(T)}{T} + \frac{l(T+dT)}{T+dT}\right) + (v_V(T) - v_L(T))dP_S$$

$$\Rightarrow l(T+dT) - l(T) = -l(T) + \frac{l(T+dT)}{T+dT}T + (v_V(T) - v_L(T))dP_S$$

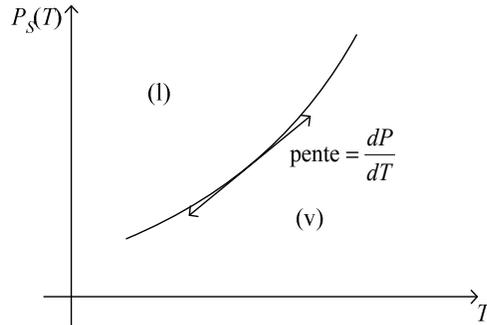
$$\Rightarrow l(T+dT)\left(1 - \frac{T}{T+dT}\right) = (v_V(T) - v_L(T))dP_S$$

$$\Rightarrow \frac{l(T)}{T} = (v_V(T) - v_L(T))\frac{dP_S}{dT} \quad (\text{DL ordre 0 en } T : l(T+dT) = l(T) \text{ et } T+dT = T)$$

$$\text{Donc } l_{\text{vap}}(T) = T(v_V(T) - v_L(T))\frac{dP_S}{dT}$$

Généralisation : $l_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}(T) = T(v_{\varphi_2}(T) - v_{\varphi_1}(T)) \frac{dP}{dT}$

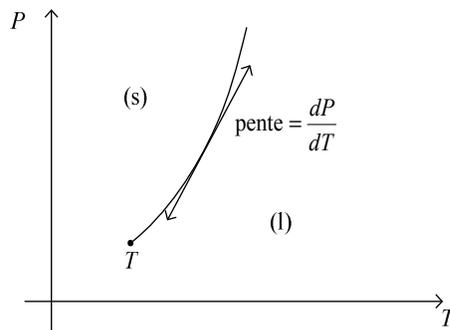
Application : estimation de $l_{\text{vap}}(100^\circ\text{C})$ pour l'eau



$$l_{\text{vap}} \approx 373 \times \left(\underbrace{v_V(373)}_{\approx \frac{R \times 373}{1 \text{Atm} \times M_{H_2O}}} - \underbrace{v_L(373)}_{\approx 0} \right) \times \frac{dP_s}{dT} \approx 2550 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (l_{\text{exp}} = 2260 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$\approx 4 \cdot 10^3 \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$

Courbe de fusion :

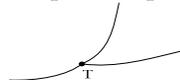


$$l_{\text{fus}}(T) = T(v_L(T) - v_S(T)) \frac{dP}{dT}$$

Si le solide est plus dense que le liquide, $v_L > v_S$ donc $\frac{dP}{dT} > 0$

Inversement, pour l'eau, $v_L < v_S$ donc $\frac{dP}{dT} < 0$

Au point triple :



$$(s) \rightarrow (v) \Leftrightarrow (s) \rightarrow (l) \rightarrow (v)$$

$$\text{Donc } l_{\text{sub}} = l_{\text{fus}} + l_{\text{vap}} \text{ donc } l_{\text{sub}} > l_{\text{vap}}$$

$$l_{\text{sub}} \approx T \times v_V \times \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{courbe de sublimation}} \quad \text{et} \quad l_{\text{vap}} \approx T \times v_V \times \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{courbe de vaporisation}}$$

$$\text{Donc } \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{courbe de sublimation}} > \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{courbe de vaporisation}} \quad (\text{au niveau du point triple})$$