Changement d’état du corps pur

* 1. Définitions
     1. Nomenclature (rappel)



* + 1. Variance – règle des phases

Phase : système caractérisé par la continuité des paramètres intensifs 

Phase homogène : les paramètres intensifs sont uniformes dans tout le système (ils de 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,  (*P* et *T* peuvent varier indépendamment)
* Pour un mélange eau(l) – eau(g),  (si *P* est fixé, par exemple 1Atm, *T* est parfaitement déterminé, ici 0°C)
* Pour un mélange de deux gaz :  sont indépendants ; 

Règle des phases : 

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

* 1. Corps pur en équilibre sous deux phases
     1. Equilibre monovariant

On a , , donc 

Exemple : chauffage isobare (*P* = 1Atm) d’un glaçon (*T*initiale = -10°C)



*I*–*A* : augmentation de *T* : l’eau est en phase (s)

*A* : 1ère goutte d’eau liquide

*A*–*B* : *T* = cte, changement d’état (s) 🡪 (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°C



*I*–*A* : eau liquide

*A* : 1ère bulle de vapeur

*A*–*B* : changement de phase (l) – (v) à *P* = 1Atm

*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.

* + 1. Courbes d’équilibre de l’eau

A l’équilibre sous deux phases, 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)

 et 

Point triple :  (0,01°C) et . Au point triple, on a alors 

*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 , *T*initiale = 0°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 , le changement d’état est (s)-(v), il n’y a pas de phase liquide stable sous cette pression.

* + 1. Courbes d’équilibre des autres corps purs



Courbe de fusion : pente très élevée et positive (si  )

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

* 1. Equilibre liquide vapeur
     1. Pression de vapeur saturante

Courbe de vaporisation équilibre (v)-(p)



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

Corps pur à la température *T* :

Si , le corps pur existe en phase gazeuse (vapeur sèche) 

Si , le corps pur existe en phase liquide 

Si il y a coexistence de (l) et (v), 



 : pression maximale d’une phase vapeur et minimale d’une phase liquide à la température *T*.

* + 1. Pression de vapeur saturante pour l’eau

Température d’ébullition *T*éb du corps pur sous *P*ext définie par .

|  |  |
| --- | --- |
| *T* |  |
| *TT* = 0,01°C | 611Pa |
| 10°C | 1,227kPa |
| 20°C | 2,337kPa |
| 50°C | 12,335kPa |
| 100°C | 101,32kPa = 1Atm |
| 200°C | 1555kPa |
| *TC* = 374°C | 22100kPa |

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

 entre 70°C et 200°C

Formule semi-empirique de Dupré :



Exemple : *T*ébullition au sommet du Mont Blanc :



* + 1. Isothermes d’Andrews

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



Pour 

*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 



Sur le palier *AB* : *T*,  sont constantes. Donc le volume massique du liquide et de la vapeur sont constants sur le palier de vaporisation ()

En *M* : mélange (l) + (v)

Masse du liquide : 

Masse de vapeur : 

Masse totale du corps pur : 

Donc  (*x* : fraction massique)

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



* + 1. Diagramme 3D

On considère 1kg de corps pur, son équation d’état 

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

* + 1. Diagramme *T*–*s*

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



en *I* : phase liquide, *T* augmente. On a 

* 1. Variation des fonctions d’état au cours du changement de phase

On considère une transformation monotherme et monobare pour *m* = 1kg de corps pur :

*m* corps pur phase ()

*T*, *P*(*T*)

*m* corps pur phase ()

*T*, *P*(*T*)

* + 1. Enthalpie de changement d’état

Définition :  ou  : enthalpie massique de changement de phase



La transformation est monobare, donc  est la chaleur reçue par le corps pur pendant le changement d’état = chaleur latente (massique) de changement d’état.

On a : 

* + 1. Entropie de changement d’état

Définition :  : entropie massique de changement d’état



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

Identité thermodynamique : . Donc 

Donc 

 (évolution vers un état plus désordonné)

* + 1. Energie interne de changement d’état

Définition :  : énergie interne massique de changement d’état



* + 1. Formule de Clapeyron



Cycle *ABCDA* pour *m* = 1kg de corps pur

Bilan enthalpique :



Bilan entropique :





Généralisation : 

Application : estimation de *l*vap(100°C) pour l’eau





Courbe de fusion :





Si le solide est plus dense que le liquide, 

Inversement, pour l’eau, 

Au point triple :



