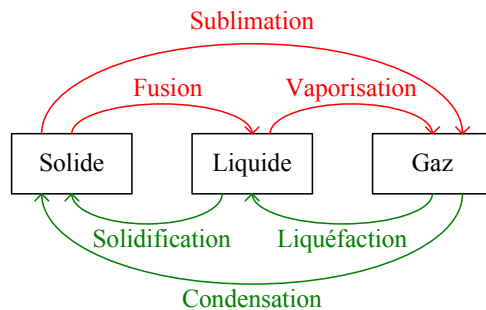


# Chapitre 12 : Changement d'état du corps pur

## I Définitions

### A) Nomenclature (rappel)



### B) Variance – règle des phases

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

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  $0^\circ\text{C}$ )
- Pour un mélange de deux gaz :  $P_1, P_2, T$  sont indépendants ;  $\nu = 3$

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

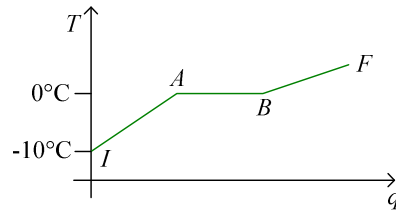
( $\varphi$  est le nombre de phases distinctes,  $c$  le nombre de corps purs)

## 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<sup>ère</sup> goutte d'eau liquide

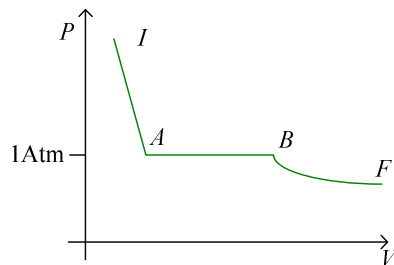
$A-B$  :  $T = \text{cte}$ , changement d'état (s)  $\rightarrow$  (l)

$B$  : 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<sup>ère</sup> bulle de vapeur

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

$B$  : disparition de la dernière goutte d'eau liquide

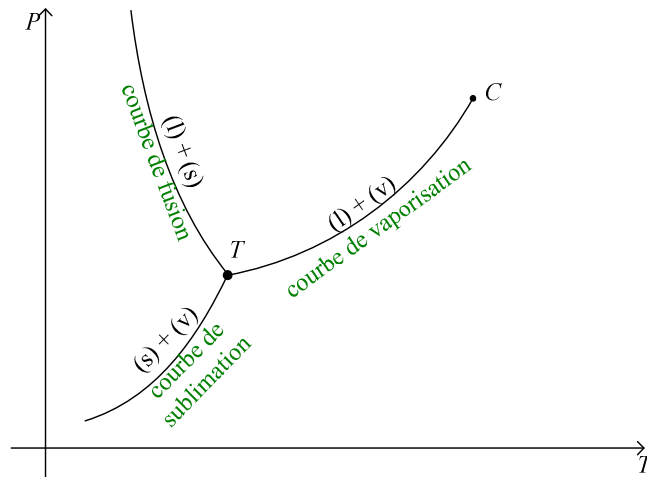
$B-F$  : portion ressemblant à une hyperbole (isotherme ; exactement hyperbole si le gaz est parfait)

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  $P, T$  :

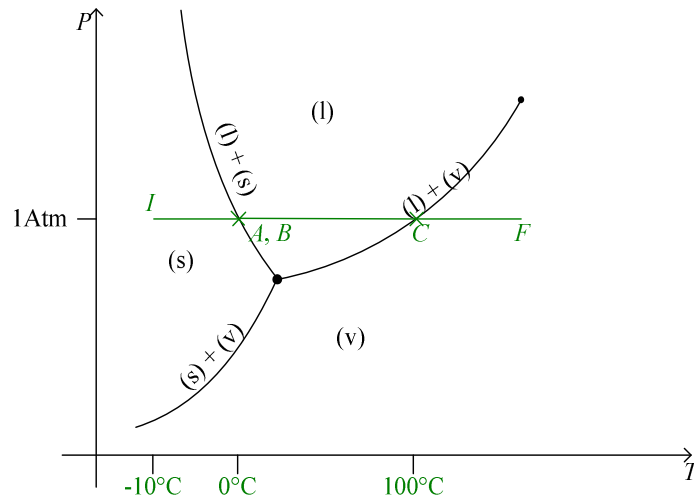


Point critique : limite au-delà de laquelle il n'y a plus de changement d'état (l)-(v)  
 $T_c(\text{eau}) = 647\text{K}$  et  $P_c(\text{eau}) = 221\text{bar}$

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

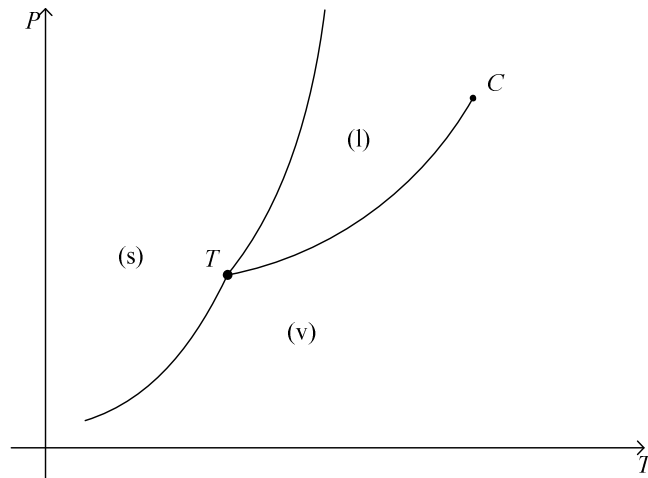
B-C :  $T$  augmente, l'eau est en phase liquide

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



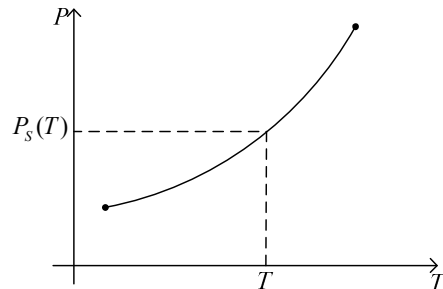
Courbe de fusion : pente très élevée et positive (si  $\rho_s > \rho_l$ )

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)



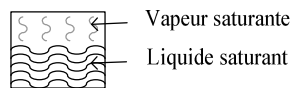
A la température  $T$ , la pression d'équilibre du mélange (l)-(v) est  $P_s(T)$ , pression de vapeur saturante à  $T$ .

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  $P_{\text{ext}}$  définie par  $P_{\text{ext}} = P_S(T_{\text{éb}})$ .

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

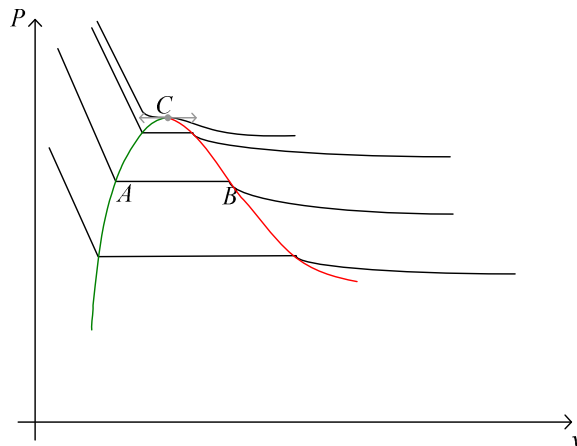
$$h = 4810\text{m}$$

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

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

## 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

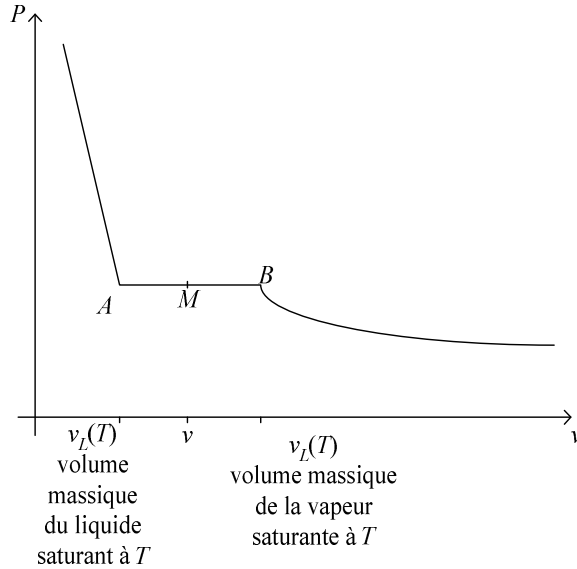
$B$  : dernière goutte de liquide

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  $M$  :

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

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

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

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

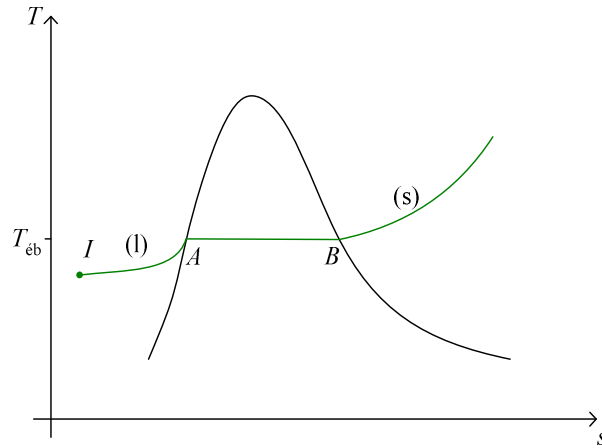
### D) Diagramme 3D

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 $T-s$

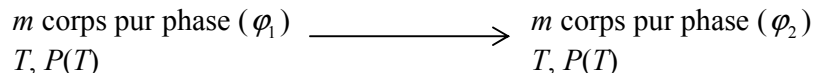
On considère une transformation isobare, l'entropie massique  $s$  du corps pur



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  $\Delta h = \int_{\tau_{OS}} Tds = T\Delta s$

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

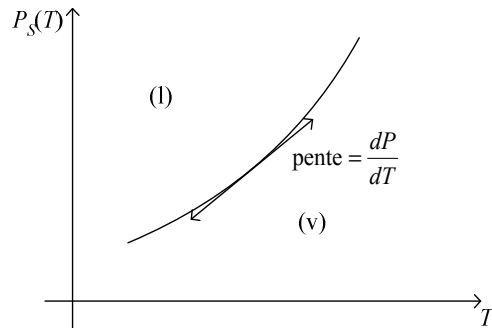
$\Delta s_{\text{fus}}, \Delta s_{\text{vap}}, \Delta s_{\text{sub}} > 0$  (évolution vers un état plus désordonné)





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

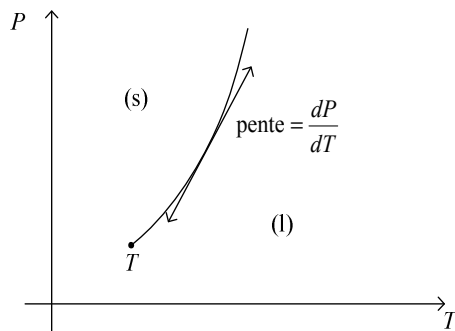
Application : estimation de  $l_{\text{vap}}(100^\circ\text{C})$  pour l'eau



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

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

Courbe de fusion :

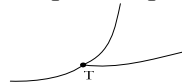


$$l_{\text{fus}}(T) = T(v_L(T) - v_S(T)) \frac{dP}{dT}$$

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 :



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

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

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

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