

|  φ 6 : Changements d'état du corps pur | | <i>Thermodynamique physique</i> |
|---|---|--|
| ☰ Plan | | 📄 Documents |
| I | Description des changements d'état. 2 Nomenclature des changements d'état • Changement d'état d'un corps pur isobare : courbe de solidification • Changement d'état d'un corps pur isotherme : courbe de liquéfaction • Pression de vapeur saturante • Évaporation et ébullition | TD-φ06 |
| II | Diagrammes de phases (P, T) 6 Courbe de fusion : équilibre solide \rightleftharpoons liquide • Courbe de vaporisation : équilibre liquide \rightleftharpoons gaz • Courbe de sublimation : équilibre solide \rightleftharpoons gaz • Allure du diagramme de phases pression - température • Notion de variance, application aux diagrammes de $P = f(T)$ • Allotropie ou polymorphisme |  Exercices |
| III | Diagrammes de phases (P, V) : le diagramme de Clapeyron 8 Allure du diagramme (P, V) • Lecture du diagramme • Composition d'un mélange gaz-liquide : théorème des moments | |
| IV | Diagrammes de phases (P, T, V) 11 | |
| 🎓 Capacités exigibles | | |
| <p>Interpréter le diagramme (P, V) selon la variance.</p> <p>Interpréter qualitativement le palier de température associé au changement d'état isobare.</p> <p>Calculer à partir d'un diagramme la composition d'un mélange liquide-vapeur à l'équilibre.</p> <p>Approche documentaire : illustrer des applications des changements d'état dans les domaines biologiques, géologiques ou dans l'industrie.</p> | | |

I Description des changements d'état.

A) Nomenclature des changements d'état

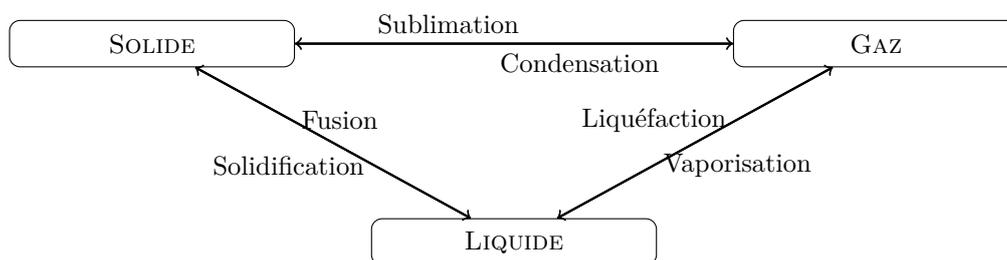


Figure 1 – Les différents changements d'état

B) Changement d'état d'un corps pur isobare : courbe de solidification

Soit un liquide à la température T_1 telle que $T_1 > T_{fus}$ placé dans un environnement à la température $T_2 < T_{fus}$.

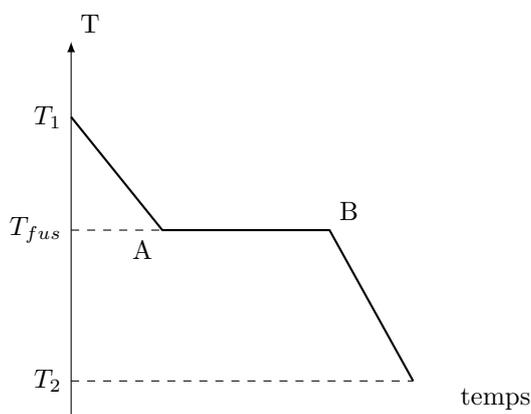


Figure 2 – Courbe de refroidissement isobare

Analyse de la courbe :

💡 Remarque

- On utilise indifféremment les termes de température de fusion ou température de solidification car, à une pression donnée, elles sont égales.
- Pour une pression fixée, quand deux états coexistent (ici liquide et gazeux) la température est constante.

— La température de changement d'état dépend de la pression lors du changement d'état.

Sur la courbe ci-dessous (Figure 3), on observe la présence de liquide dans un domaine où il ne devrait pas exister. C'est le phénomène de **surfusion** : équilibre métastable du liquide dû à un retard à la cristallisation.

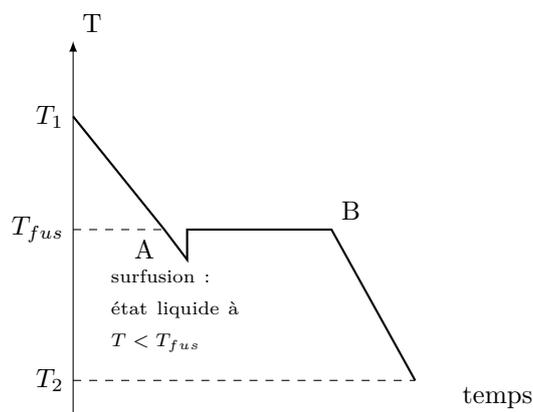


Figure 3 – Courbe de refroidissement isobare et phénomène de surfusion

C) Changement d'état d'un corps pur isotherme : courbe de liquéfaction

Soit un gaz à la pression P_1 telle que $P_1 < P_{vap}$ placé dans un environnement à la pression $P_2 > P_{vap}$.

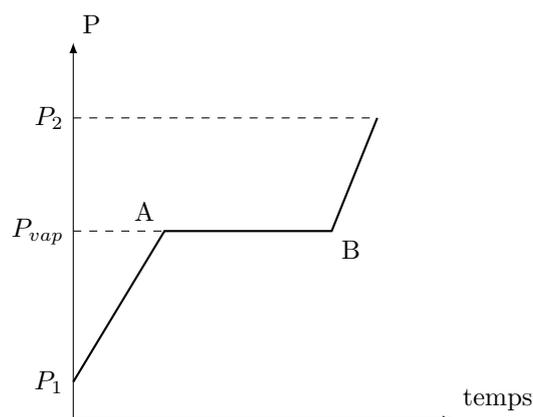


Figure 4 – Courbe de compression isotherme

Analyse de la courbe :

💡 Remarque

- On utilise indifféremment les termes de température d'ébullition et température de liquéfaction car, à une pression donnée, elles sont égales.
- Pour une température fixée, quand deux états coexistent (ici liquide et gazeux) la pression est constante.
- La pression de changement d'état dépend de la température lors du changement d'état.
- La courbe de vaporisation isotherme serait similaire mais avec l'évolution opposée.

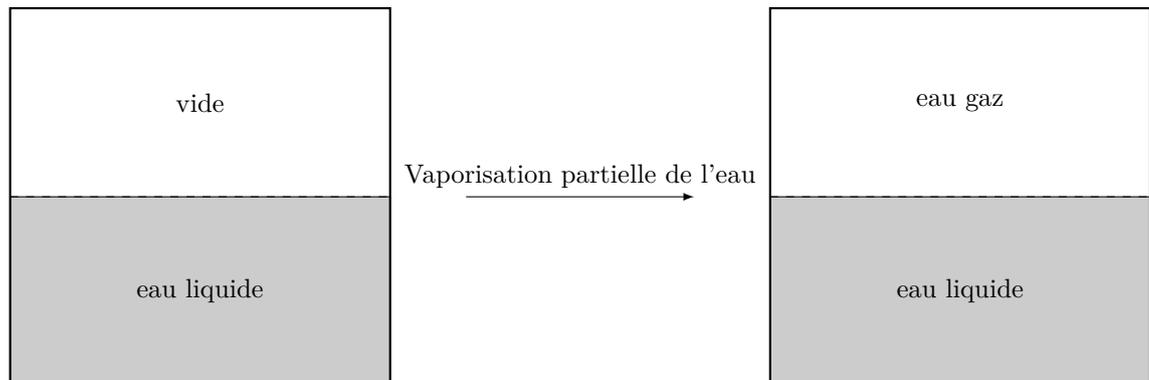
D) Pression de vapeur saturante

Définition 1 : Pression de vapeur saturante P_{sat}^*



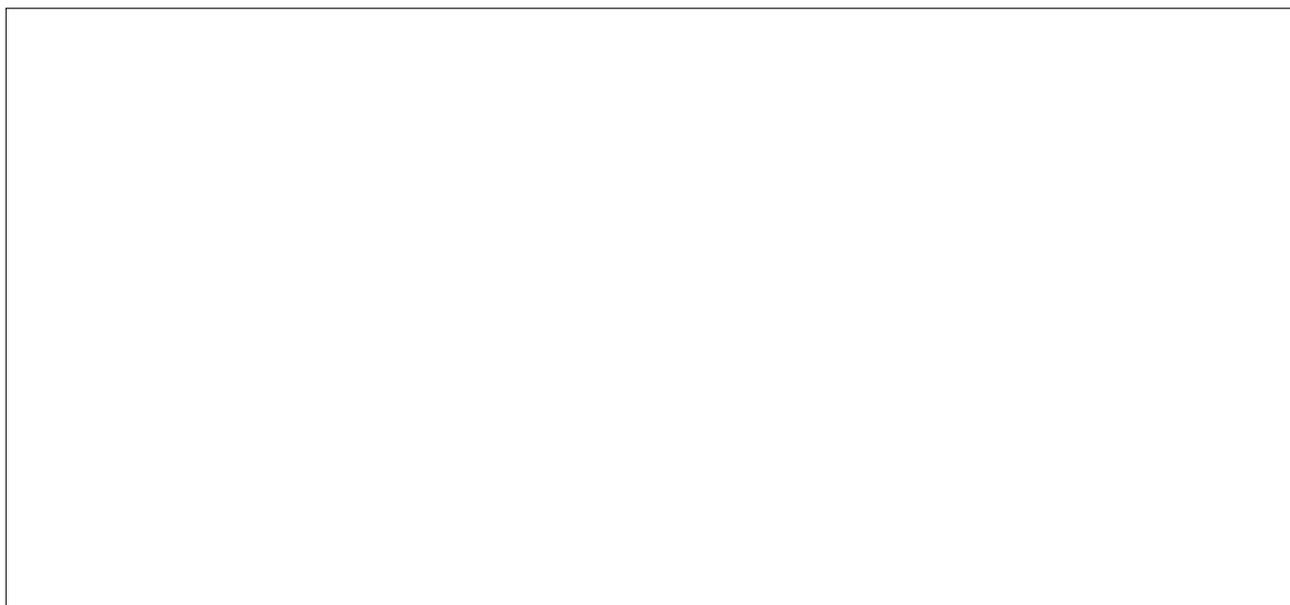
✓ Exemple

Considérons un système fermé (Σ_1) composé d'eau liquide dans une enceinte comprenant du vide. Comme la pression de vapeur saturante de l'eau n'est pas atteinte, l'eau va se vaporiser partiellement jusqu'à ce que règne la pression $P_{sat}^*(\text{eau})$ dans la phase gazeuse.



$$P(\text{eau}(g)) = P_{sat}^*(T)$$

Ce qu'il faut retenir :



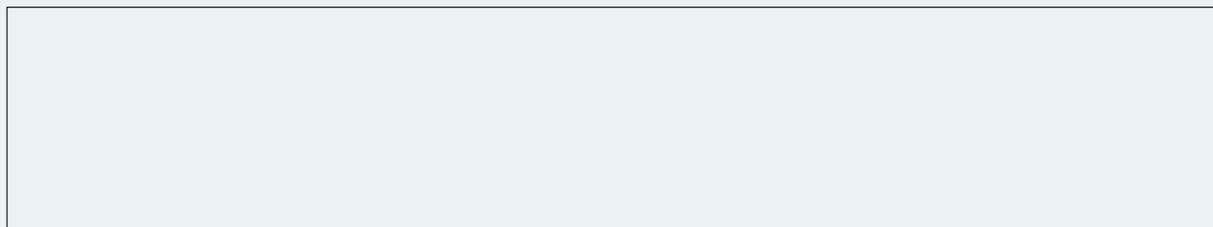
E) Évaporation et ébullition

Définition 2 : Évaporation

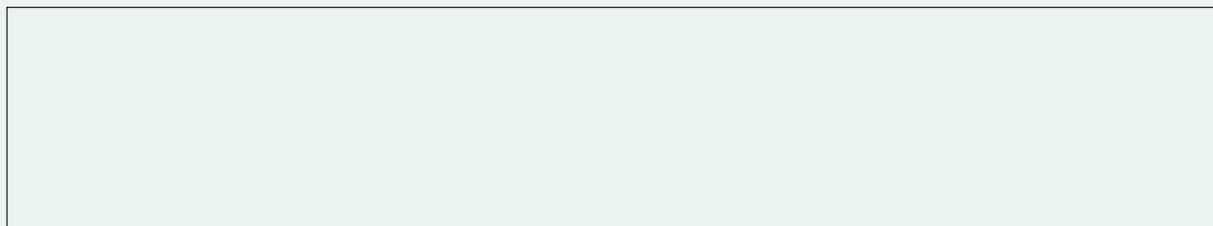
On appelle **évaporation**, la vaporisation partielle du liquide a lieu jusqu'à ce que la pression partielle du corps pur dans la phase gaz atteigne la pression de vapeur saturante P_{sat}^* .

À noter que l'atmosphère étant illimitée (on parle de réservoir), les molécules de gaz diffusent et l'équilibre est rompu car la pression partielle du corps pur devient inférieure à P_{sat}^* . Il s'ensuit qu'une nouvelle vaporisation a lieu jusqu'à vaporisation complète du liquide.

Définition 3 : Ébullition



Définition 4 : Température d'ébullition $T_{\text{éb}}$



III Diagrammes de phases (P, T)

A) Courbe de fusion : équilibre solide \rightleftharpoons liquide

Pour établir un diagramme de phase pression-température, c'est-à-dire pour obtenir les courbes d'évolution de P en fonction de T , on réitère les manipulation de refroidissement isobare à différentes pressions. Comme on a 2 phases incompressibles, la pression a peu d'influence et les courbes $P(T)$ de séparation solide-liquide seront très verticales.

B) Courbe de vaporisation : équilibre liquide \rightleftharpoons gaz

On établit la courbe de variation de la température en fonction du temps lors du l'échauffement d'un liquide. Pour obtenir les courbes d'évolution de P en fonction de T , on réitère la manipulation à différentes pressions.

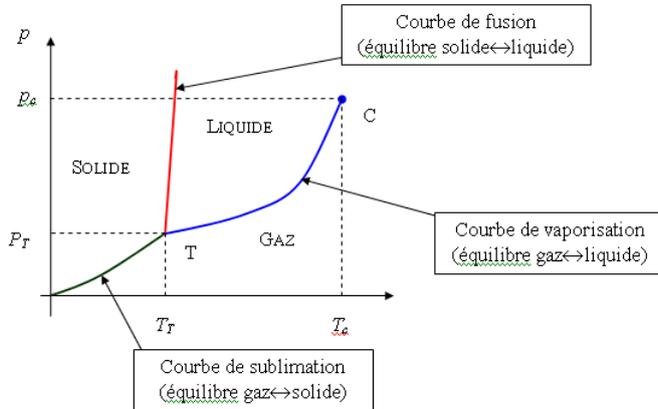
Ces courbes $P(T)$ sont limitées vers hautes pressions par le point critique et par le point triple aux basses pressions. Il n'y a donc pas une infinité d'isothermes (P, V_m) possibles et on constate que quand la température augmente, la longueur du palier de changement d'état diminue jusqu'à n'être plus qu'un point à la température du **point critique**.

C) Courbe de sublimation : équilibre solide \rightleftharpoons gaz

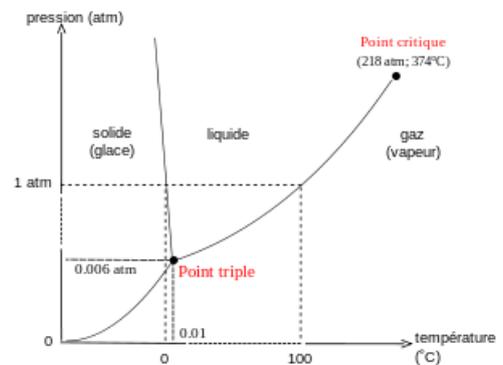
On établit la courbe de variation de la température en fonction du temps lors du l'échauffement d'un solide. Pour obtenir les courbes d'évolution de p en fonction de T , on réitère la manipulation à différentes pressions.

Ces courbes $P(T)$ sont limitées vers hautes pressions par le point triple, mais ne sont pas limitées aux basses pressions. Dans le diagramme $P(T)$, la pente de la courbe de sublimation est toujours plus grande que celle de la courbe de vaporisation

D) Allure du diagramme de phases pression - température

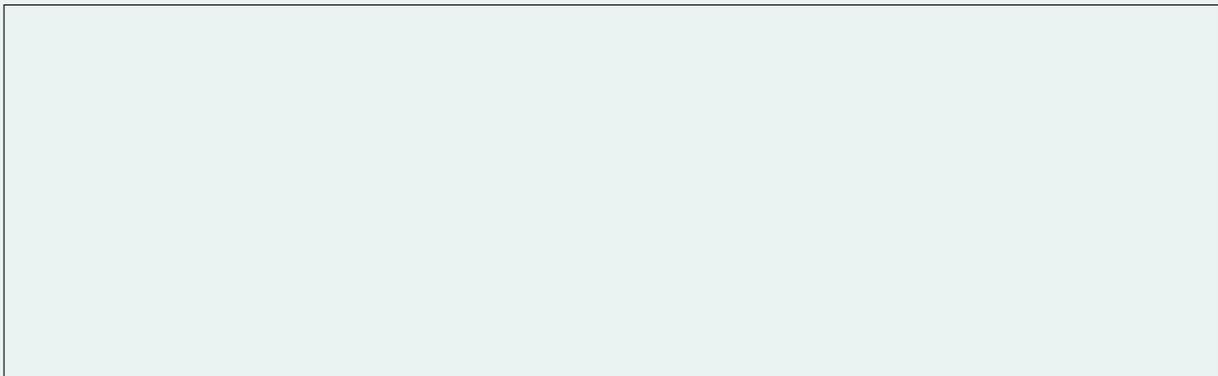


Cas général



Cas de l'eau

Définition 5 : Points remarquables du diagramme $P = f(T)$



E) Notion de variance, application aux diagrammes de $P = f(T)$ **Définition 6 : Variance****Règle des phases**

La variance peut se calculer grâce à la règles des phases :

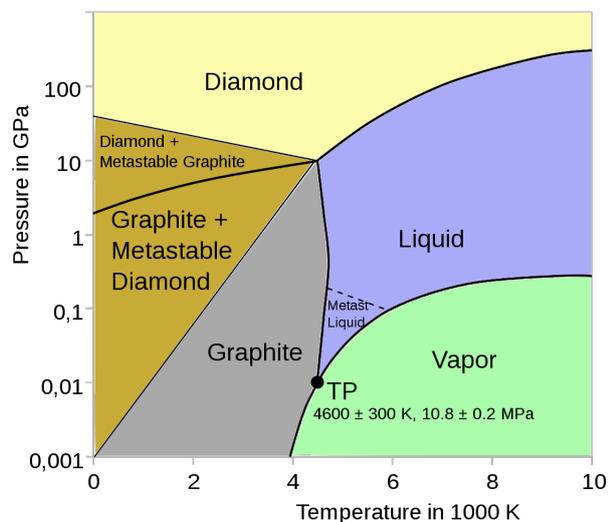
💡 Remarque

Dans un équilibre de changement d'état d'un corps pur, le nombre de constituants indépendants est donc égal à 1 !

Quelle conclusion tirer ?

F) Allotropie ou polymorphisme

On appelle **allotropie**, le fait qu'une espèce puisse exister sous plusieurs formes solides cristallines (le terme préféré en géologie est **polymorphisme**). Ainsi, le carbone peut exister selon deux variétés cristallines : le carbone graphite et le carbone diamant.



Quelle variété allotropique du carbone est stable thermodynamiquement à $P = P^\circ$ et $T = 298 \text{ K}$?

III Diagrammes de phases (P, V) : le diagramme de Clapeyron

A) Allure du diagramme (P, V)

Si on trace sur le même graphique $P(V)$ toutes les isothermes (nommées isothermes d'ANDREWS), on obtient le schéma suivant :

Figure 5 – Allures des isothermes lors d'un changement d'état $\ell \rightleftharpoons g$ en coordonnées de CLAPEYRON

💡 Remarque

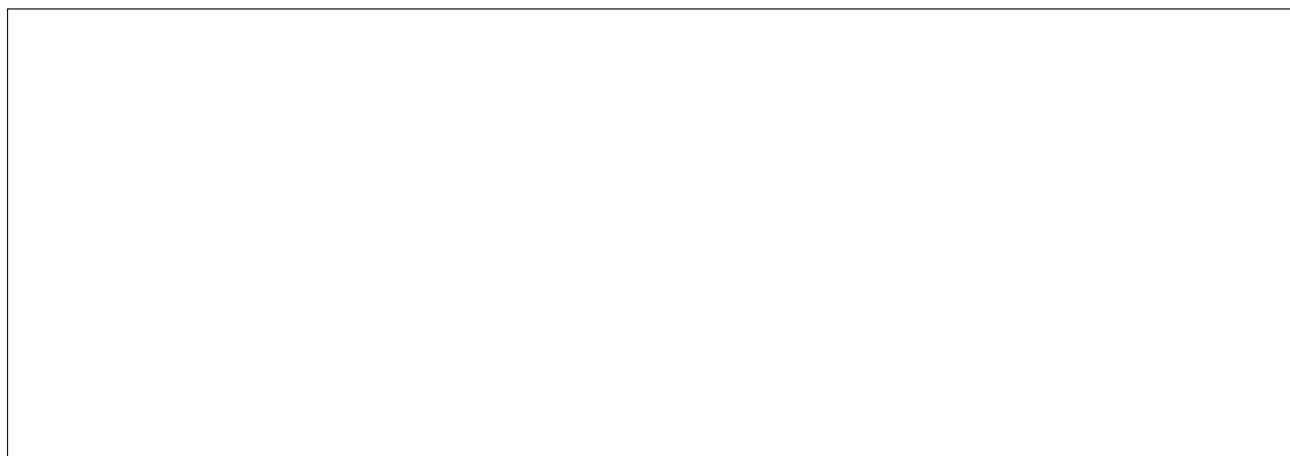
Afin de s'affranchir de la quantité de matière, on peut tracer P en fonction du volume molaire V_m ou du volume massique v .

Définition 7 : Courbe de saturation

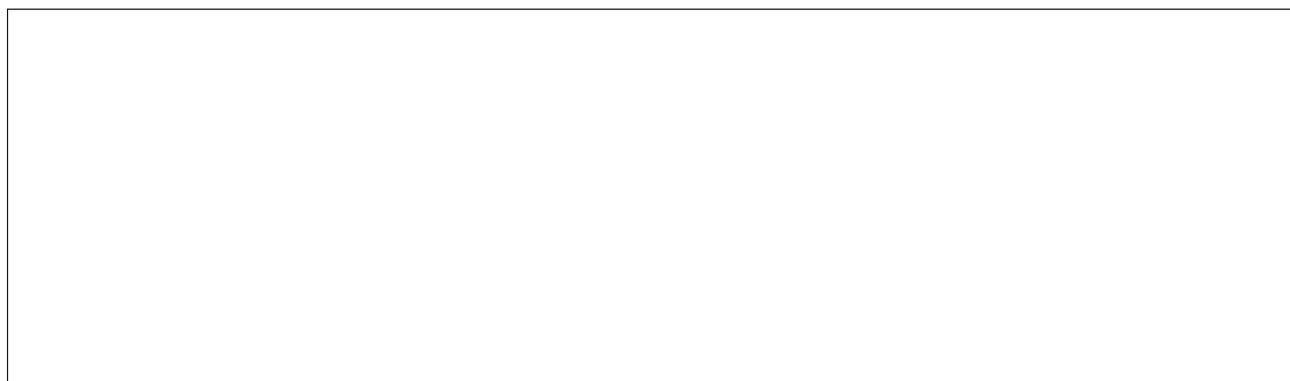
- **Courbe de rosée** : la courbe $P = f(V)$ pour laquelle apparaît la **première goutte de liquide** lorsque la pression du gaz augmente à température constante.
- **Courbe d'ébullition** : la courbe $P = f(V)$ pour laquelle apparaît la **première bulle de gaz** lorsque la pression du gaz diminue à température constante.
- Les deux courbes de saturation se rejoignent au **point critique**.

B) Lecture du diagramme

— De droite à gauche pour $T < T_C$:



— Pour $T \geq T_C$:



C) Composition d'un mélange gaz-liquide : théorème des moments

Théorème 1 : Théorème des moments

À l'aide du diagramme de CLAPEYRON ci-dessous, on pose :

- M : le point d'état du système mélange liquide/vapeur saturante de volume massique v .
- L : le point d'état d'un système constitué de liquide tout juste saturé à la pression de vapeur saturante de volume massique de liquide v_ℓ .
- V : le point d'état du système constitué uniquement de vapeur saturante à la pression de vapeur saturante de volume massique en vapeur v_v .

$$\omega_v \times MV = \omega_\ell \times LM \quad (1)$$

avec : ω_ℓ la fraction massique en liquide ;
 ω_v la fraction massique en vapeur.

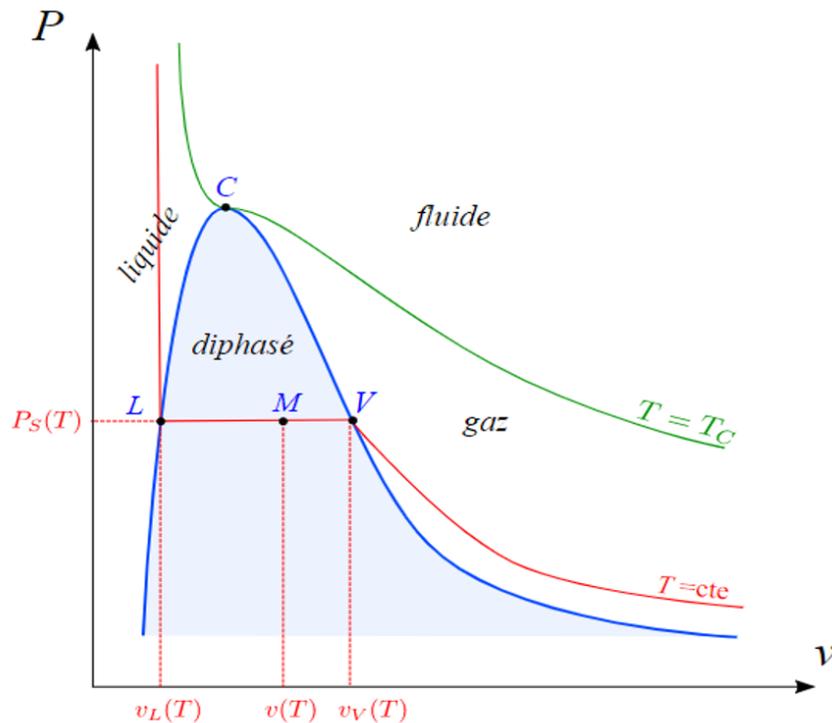
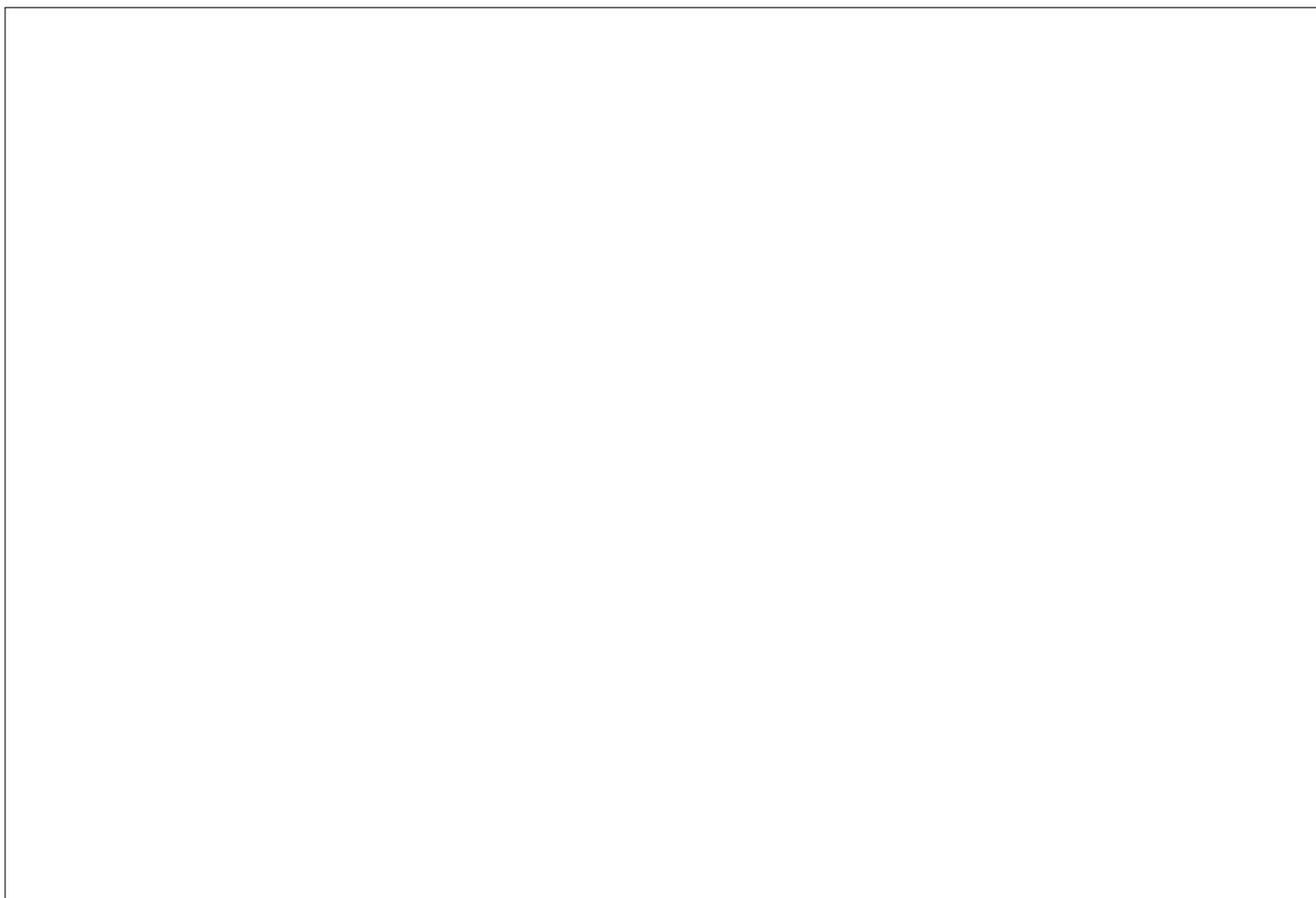


Figure 6 – Diagramme de CLAPEYRON (P, v)

Démonstration :

À partir de ce diagramme, on peut déterminer le titre massique ou molaire, en vapeur, d'un mélange liquide-vapeur, à l'aide du théorème des moments.

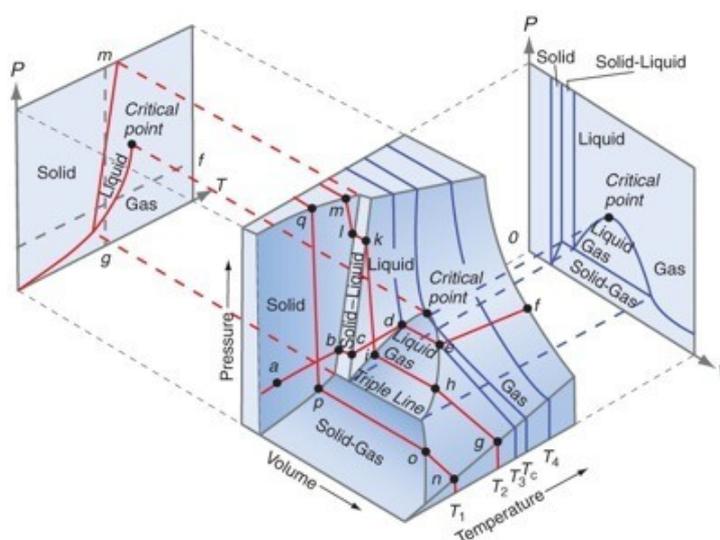
Soit le point M représentatif du mélange de volume V sur le palier de changement d'état dans le diagramme (P, V). Le mélange a une masse $m = m_\ell + m_v$ telle que :



💡 Remarque

Ces formule et démonstration sont aussi valables en volume molaire, il suffit de remplacer la masse par la quantité de matière.

IV Diagrammes de phases (P, T, V)



Copyright © 2006 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

Figure 7 – Allures du diagramme $P = f(V, T)$