

SUIS-JE AU POINT ?

Chapitre 25 : Changements d'état du corps pur

💡 Une notion à bien comprendre, un point à retenir.

♥ Une définition/formule à connaître PAR CŒUR.

📖 Un savoir-faire à acquérir.

TD Un exercice du TD pour s'entraîner.

1 États d'équilibre d'un corps pur

1.1 État solide, liquide, gazeux

♥ Rappeler le nom attribué aux différents changements d'état solide/liquide/gaz.

1.2 Notion de phase et de transition de phase

💡 Certains corps pur présentent, pour un même état de la matière, des variétés ayant des propriétés physiques différentes (exemple : carbone graphite et carbone diamant). On élargit la notion d'état à celle de phase. On parle de transition de phase quand au moins une grandeur intensive subit une discontinuité (par exemple l'enthalpie massique ou l'entropie massique).

1.3 Diagramme (P, T)

♥ Représenter l'allure du diagramme (P, T) d'un corps pur, attribuer les zones. Indiquer le sens des zones 2D (équilibre **monophasé**), des frontières (deux phases **coexistent** à l'équilibre, on parle d'équilibre **diphasé**), des points particuliers (point **triple** : coexistence de trois phases à l'équilibre (équilibre **triphasé**) et point **critique** : extrémité de la frontière L/V, au-delà de ce point on parle de **fluide supercritique**).

Rappeler l'une des particularités du diagramme (P, T) de l'eau (la pente de la frontière L/S est **négative**). Connaître quelques valeurs classiques (température de fusion et température de vaporisation à pression ambiante (1 bar), représenter les points correspondants), température du point triple (273,16 K).

💡 La pression d'équilibre d'un système diphasé liquide/vapeur s'appelle la **pression de vapeur saturante**, notée $P_{\text{sat}}(T)$. La frontière L/V sur le diagramme (P, T) donne l'allure des variations de la pression de vapeur saturante avec la température. $P_{\text{sat}}(T)$ est une fonction croissante de la température.

2 Équilibre liquide-vapeur

2.1 Variable de composition

♥ Définir la fraction massique en phase vapeur/en phase liquide dans un mélange diphasé L/V.

💡 Pour caractériser entièrement l'état d'équilibre diphasé d'un corps pur, il suffit de connaître **deux variables d'état intensives** :

• Une variable **physique** : P ou T (connaissant l'une, on en déduit l'autre par la relation $P = P_{\text{sat}}(T)$).

• Une variable **de composition** : x_V ou x_L (connaissant l'une, on en déduit l'autre par la relation $x_V + x_L = 1$).

2.2 Compression isotherme d'un corps pur

♥ Décrire les différentes étapes de la compression d'un corps pur initialement en phase vapeur. Représenter le chemin suivi sur un diagramme de Clapeyron et un diagramme (P, T) . Justifier qualitativement l'existence d'un **palier de changement d'état** (La pression et la température d'équilibre diphasé ne sont pas indépendantes l'une de l'autre (relation $P = P_{\text{sat}}(T)$). Si le changement d'état est isotherme alors il est nécessairement isobare, et vice-versa).

2.3 Diagramme de Clapeyron (P, v) d'un corps pur

- ♥ Tracer l'allure du diagramme de Clapeyron (P, v) d'un corps pur. Indiquer les zones (liquide, vapeur, équilibre diphasé, fluide supercritique), situer le point critique, attribuer un nom aux deux parties de la courbe de saturation (courbe de rosée côté vapeur et courbe d'ébullition côté liquide). Tracer l'allure d'une isotherme sous-critique, critique, supercritique.

2.4 Composition d'un mélange diphasé à l'équilibre : théorème des moments

- ♥ Énoncer le théorème des moments (*les deux versions : $v = x_v v_v + x_\ell v_\ell$ ainsi que $x_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell}$*). En donner une interprétation géométrique (*situer trois états d'équilibre M, V et L sur le diagramme de Clapeyron puis justifier que $x_v = \frac{ML}{LV}$*).
- ✍ Démontrer le théorème des moments.
- TD Théorème des moments : exercices 1 et 5.

2.5 Équilibre liquide-vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte

- 💡 Dans le cas où la vapeur d'eau est mélangée à une atmosphère inerte, cette dernière n'a pas d'influence sur le critère d'équilibre liquide/vapeur de l'eau.
- ♥ Énoncer dans quelle condition, à T fixée, la vapeur d'eau se liquéfie spontanément ($P_{\text{H}_2\text{O}} > P_{\text{sat}}(T)$), à quelle condition l'eau liquide se vaporise spontanément ($P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{sat}}(T)$), à quelle condition l'eau liquide et la vapeur peuvent demeurer en équilibre thermodynamique ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{sat}}(T)$).
- ♥ Définir l'**humidité relative** d'une atmosphère humide. Que vaut-il pour une atmosphère sèche ? humide ? saturée en vapeur d'eau ?
- ✍ Citer un ou plusieurs exemples de situations mettant en évidence le changement d'état liquide/vapeur de l'eau en contact avec l'atmosphère (linge qui sèche, eau dans une bouteille fermée, rosée sur les végétaux, aération d'une pièce en hiver, etc).
- TD Équilibre liquide/vapeur de l'eau avec une atmosphère inerte : exercice 4.

3 Bilan thermodynamique d'un changement d'état isobare et isotherme

3.1 Enthalpie de changement d'état

- ♥ Définir l'**enthalpie de changement d'état** d'un corps pur et donner son unité SI.
- 💡 L'enthalpie de changement d'état **varie avec la température**.
- ✍ En appliquant le premier principe au changement d'état isobare et isotherme d'un corps pur, justifier que l'enthalpie de changement d'état correspond au transfert thermique algébriquement reçu par une unité de masse de corps pur au cours du changement d'état complet.
- ♥ Rappeler les relations simples que l'on peut écrire entre les enthalpies de changement d'état suivantes : enthalpies de vaporisation et de liquéfaction, enthalpies de fusion et de solidification, enthalpies de sublimation et de condensation. Donner le signe de chacune d'entre elles.
- TD Bilan enthalpique d'un changement d'état : exercice 2, 3, 5, 6, 7, 8.

3.2 Entropie de changement d'état

- ♥ Définir l'**entropie de changement d'état** d'un corps pur et donner son unité SI. Rappeler sans démonstration quelle relation simple on peut écrire entre l'entropie et l'enthalpie de changement d'état ($\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{L_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$).
- 💡 Le changement d'état isobare et isotherme d'un corps pur est réversible à condition qu'il soit réalisé **de manière quasi-statique, en contact thermique avec un thermostat qui est à la même température que le corps pur**.
- TD Bilan entropique d'un changement d'état : exercice 2, 3, 5, 6, 7.

3.3 Changement d'état partiel isobare isotherme

- ♥ Donner l'expression de la variation d'enthalpie massique et la variation d'entropie massique d'un corps pur au cours d'un changement d'état partiel isobare et isotherme (*illustration dans le cas d'un changement d'état* $L/V : \Delta h = (x_{v_2} - x_{v_1})L_{\text{vap}}(T)$ et $\Delta s = (x_{v_2} - x_{v_1})\frac{L_{\text{vap}}(T)}{T}$).