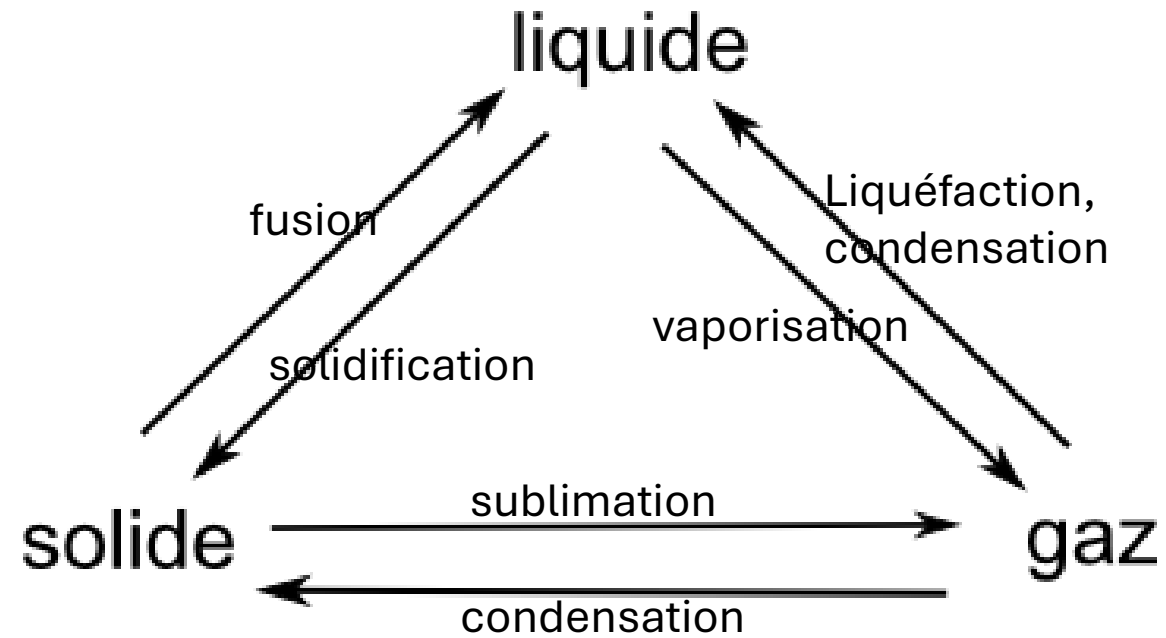


5 Changements d'état du corps pur

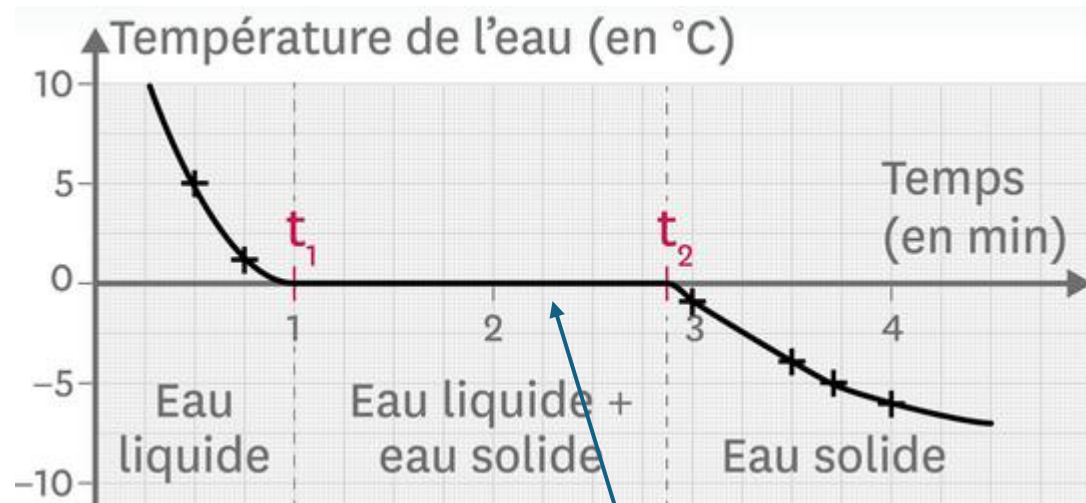
5.1 Les différents changements d'état



5.2 Palier de changement d'état

Une bouteille d'eau est placée au congélateur, sans bouchon, à la pression atmosphérique $P_0 = 1$ bar.

Allure de la courbe de refroidissement :



Pendant le changement d'état isobare, la température est fixée : c'est le palier de changement d'état.

Palier de changement d'état
isotherme isobare

5.3 Enthalpie de changement d'état

Pour une transformation isobare, le premier principe s'écrit

$$\Delta H = Q$$

On appelle enthalpie massique de changement d'état d'un corps pur à la température T le transfert thermique reçu par 1 kg de corps pur lorsqu'il change d'état à la température T .

Notation $\Delta h_{l \rightarrow v}(T)$ pour une vaporisation par exemple, ou $l_{vaporisation}$. l signifie *latent* : le transfert thermique a lieu sans variation de température.

Lorsqu'une masse m de corps pur se vaporise, $\Delta H = m\Delta h_{l \rightarrow v}$.

$$\Delta h_{v \rightarrow l} = -\Delta h_{l \rightarrow v}$$

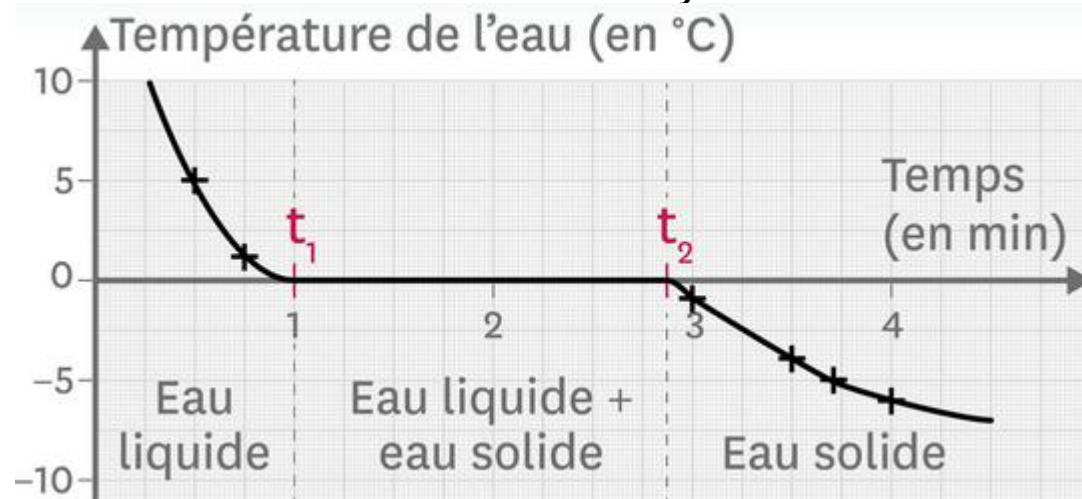
$\Delta h_{l \rightarrow v} > 0$: la vaporisation absorbe de la chaleur, séparation des molécules.

Exercice

Déterminer le transfert thermique reçu par l'eau contenue dans la bouteille placée dans le congélateur. Sa température initiale est $T_i = 20^\circ\text{C}$. Le volume d'eau est $V_0 = 1,2 \text{ L}$.

Données à la pression atmosphérique :

- masse volumique de l'eau liquide $\rho_0 = 1,00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- capacité thermique de l'eau liquide $c_l = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- capacité thermique de l'eau solide $c_s = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- enthalpie de fusion de la glace $\Delta h_{fus} = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$



Réponse

La masse m d'eau se conserve au cours du refroidissement.

$$m = \rho_0 V_0 = 1,2 \text{ kg}$$

Premier principe pour une transformation isobare :

$$\Delta H = Q$$

On décompose ΔH suivant les 3 étapes :

$$\Delta H = mc_l(T(t_1) - T_i) + m(-\Delta h_{fusion}) + mc_s(T_f - T(t_2))$$

Donc finalement

$$Q = 1,2 \cdot 4,18 \cdot (0 - 20) + 1,2 \cdot (-333) + 1,2 \cdot 2,1 \cdot (-7 - 0)$$
$$Q = -518 \text{ kJ dont } 77\% \text{ dû au changement d'état}$$

5.4 Entropie de changement d'état. Réversibilité.

L'identité thermodynamique qui définit l'entropie est :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \Rightarrow dU = TdS - PdV$$

On peut la réécrire en fonction de l'enthalpie $H = U + PV$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

Pour une masse m de corps pur qui change d'état à T et P constants

$$dP = 0 \text{ donc } dH = TdS \Rightarrow \Delta H = T\Delta S.$$

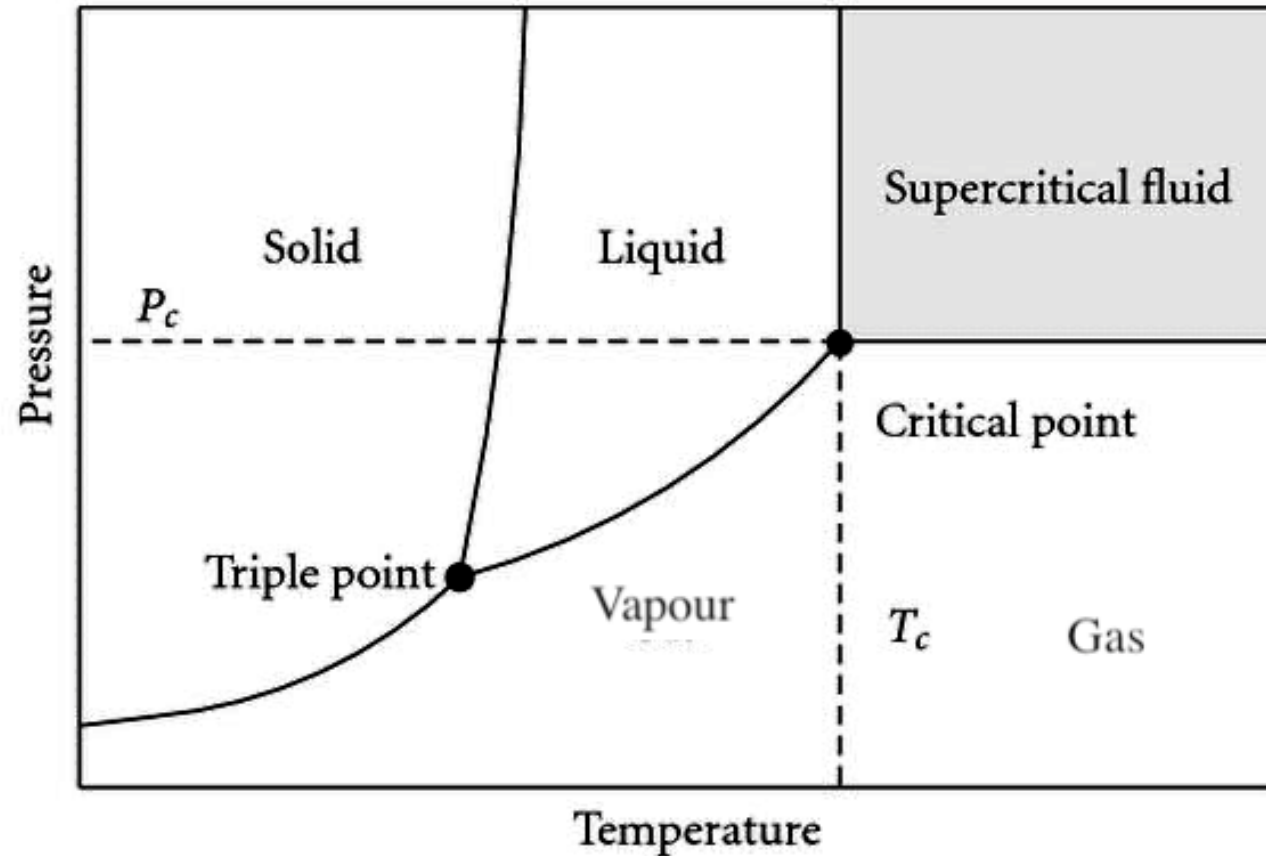
Entropie massique de changement d'état (exemple de la vaporisation) $\Delta s_{l \rightarrow v} = \frac{\Delta h_{l \rightarrow v}}{T}$

Le deuxième principe donne alors

$$S_c = \Delta S - S_e = \frac{\Delta H}{T} - \frac{Q}{T} = 0 \text{ car le premier principe s'écrit } \Delta H = Q \text{ pour cette transformation.}$$

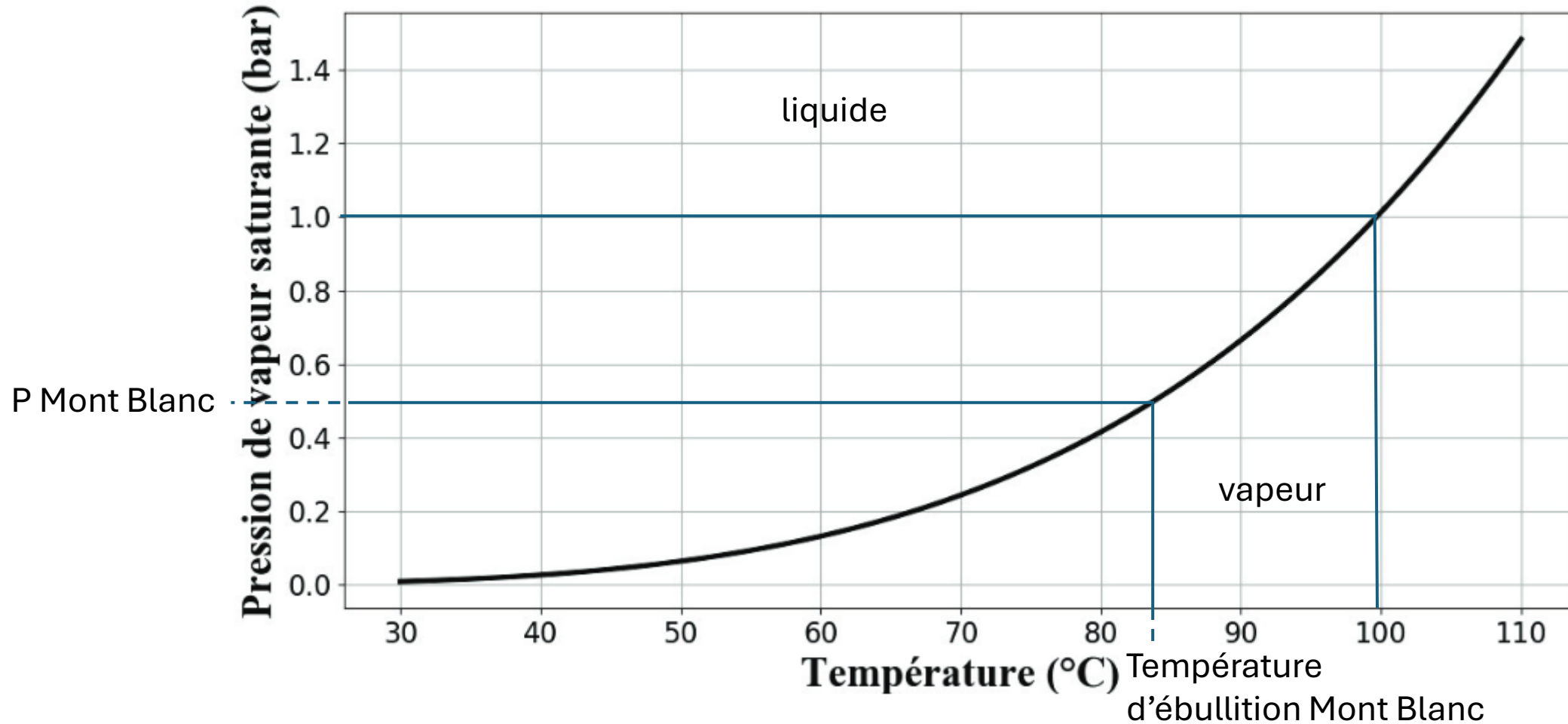
Le changement d'état isotherme et isobare est donc une transformation réversible.

5.5 Diagramme P,T



Remarque : pour l'eau la pente entre solide et liquide est négative. C'est lié à la particularité $\rho_{liquide} > \rho_{solide}$

Zoom sur liquide-vapeur pour de l'eau



5.6 Titre en vapeur. Théorème des moments.

Considérons un système diphasé liquide-vapeur. Notations :

- Masse totale m , masse de la partie vapeur m_v , masse de la partie liquide m_l .
- Volumes associés V, V_l, V_v
- Volumes massiques

$$v = \frac{V}{m}; v_l = \frac{V_l}{m_l}; v_v = \frac{V_v}{m_v}$$

- Titre en vapeur $x_v = \frac{m_v}{m}$ et titre en liquide $x_l = \frac{m_l}{m}$

La masse et le volume sont des grandeurs extensives donc

$$m = m_v + m_l \text{ et } V = V_v + V_l$$

En divisant par m on obtient

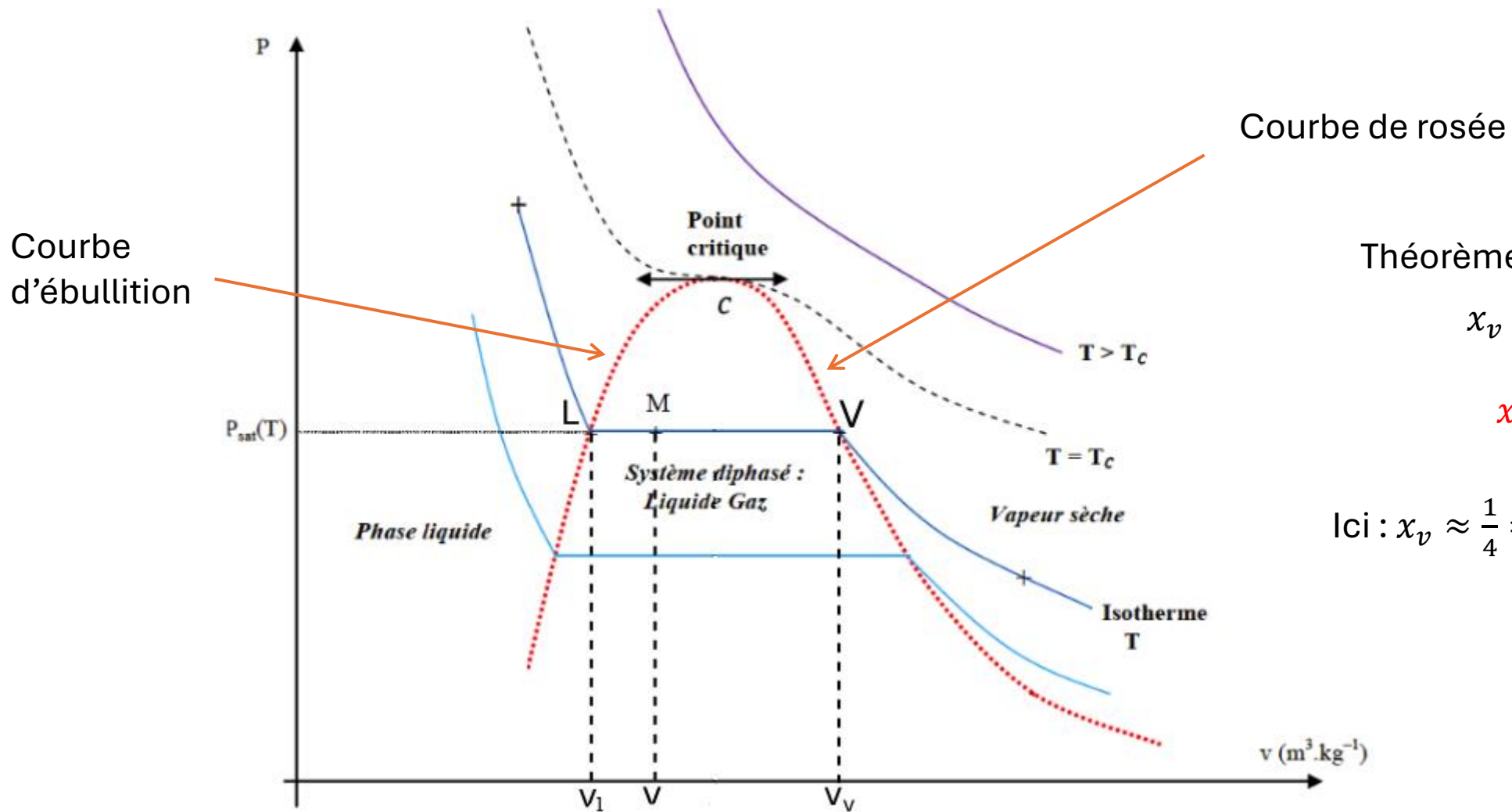
$$1 = x_v + x_l \text{ et } v = \frac{V_v}{m} + \frac{V_l}{m} = \frac{m_l v_l}{m} + \frac{m_v v_v}{m} = x_l v_l + x_v v_v = (1 - x_v) v_l + x_v v_v = v$$

$$\text{On en déduit } x_v(v_v - v_l) = v - v_l$$

Théorème des moments :

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$

5.7 Diagramme de Clapeyron P,v



Théorème des moments :

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$

$$x_v = \frac{LM}{LV}$$

$$\text{Ici : } x_v \approx \frac{1}{4} = 0,25$$