

Changement d'état du corps pur

Table des matières

1	Équilibre d'un corps pur sous deux phases	1
1.1	Définitions	1
1.2	Variance	1
1.3	Diagramme (p,T)	2
1.4	Diagramme (p,V) pour l'équilibre liquide-gaz	3
1.4.1	Isothermes d'Andrews	3
1.4.2	Courbe de saturation	3
1.4.3	Théorème des moments	3
2	Fonctions d'état du corps pur sous deux phases	4
2.1	Expressions générales	4
2.2	Enthalpie et entropie de transition de phase	4
2.3	Calcul des variations des fonctions d'état d'un mélange diphasé liquide-gaz	4

1 Équilibre d'un corps pur sous deux phases

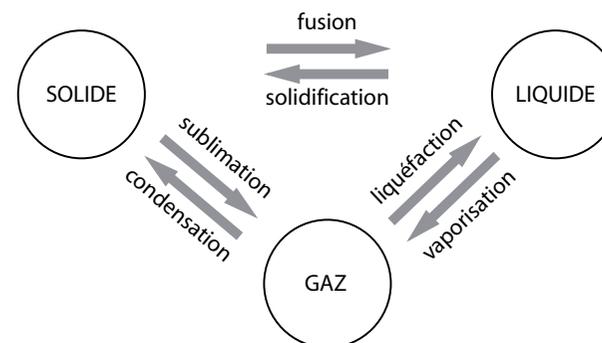
1.1 Définitions

Un corps pur peut exister sous trois phases différentes : solide, liquide ou vapeur.

Lorsqu'elles existent, ces phases se distinguent par des masses volumiques différentes et des indices lumineux différents; elles sont donc séparées sous l'effet de la pesanteur et le dioptré entre les deux phases est visible.

Nous nous intéressons dans ce chapitre aux propriétés thermo d'un corps pur sous deux phases.

On parle indifféremment de **transition de phase** ou de **changement d'état** pour l'évolution conduisant tout ou partie d'un système à évoluer d'une phase à une autre :

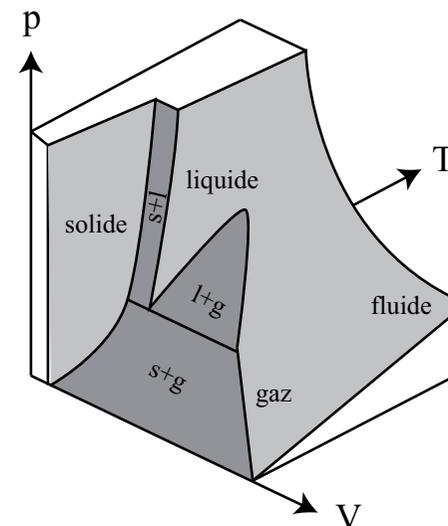


Un système comportant une seule phase est **monophasé**.

Un système comportant deux phases est **diphasé**.

1.2 Variance

Rappelons que l'état d'équilibre d'un corps pur est déterminé par le triplet (p, V, T) ou encore un point dans l'espace; l'ensemble des états d'équilibre forme alors une surface.



Un corps pur sous une phase est un système **divariant** : deux paramètres intensifs, par exemple T et p , suffisent pour caractériser l'état d'équilibre d'un système monophasé puisque le troisième est donné par l'équation d'état $V = f(T, p)$.

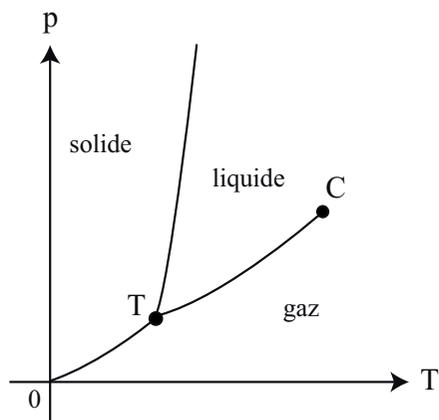
On constate expérimentalement que pour un corps pur sous deux phases en équilibre thermo, p et T sont liées par une relation caractéristique du corps pur $p = \Pi(T)$; le système est donc **monovariant**. Pour une température donnée T , $p = \Pi(T)$ est fixée et $V = f(T, p)$ est fixé.

Le volume V est le volume total et il est nécessaire d'introduire en plus un paramètre décrivant la répartition de la matière entre les deux phases (1) et (2) qui coexistent; on utilise souvent le titre massique :

$$x_1 = \frac{m_1}{m} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{m_2}{m} = 1 - x_1$$

1.3 Diagramme (p,T)

Attention, sur le diagramme seules les projections des points de la surface correspondent à un état d'équilibre; il pourrait donc y avoir des couples (p, T) qui ne correspondent à rien; remarque aussi valable pour le diagramme de Clapeyron.



Les 3 courbes issues du même point T correspondent à l'équilibre monovariant du corps pur diphasé et traduisent la relation $p = \Pi(T)$.

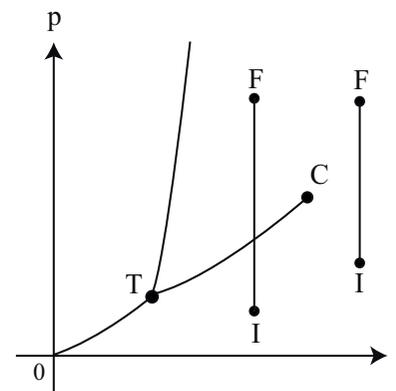
Elles séparent des domaines correspondant à l'équilibre divariant du corps pur monophasé.

Au **point triple** T, les 3 phases coexistent pour un triplet (p, V, T) qui dépend du corps considéré; la variance est donc nulle au point triple.

La courbe d'équilibre liquide-vapeur se termine au **point critique** C.

Pour une compression isotherme $T < T_C$ et réversible (p et T sont définies entre l'état initial et l'état final et on peut représenter les couples qui forment une droite sur le diagramme), lorsque l'on traverse la courbe, les deux phases coexistent et on observe une transition liquide-vapeur.

Pour une compression isotherme $T > T_C$ et réversible, à aucun moment on peut voir les deux phases coexister, aucune transition de phase apparente.



Id pour une compression isobare $p > p_C$ réversible.

Insistons encore :

Pour un nombre de moles ou une masse donnée, un point situé dans un domaine monophasé décrit un unique état du corps pur caractérisé par (p, V, T) ; en effet, l'équation d'état du corps pur dans la phase considérée donne le volume V connaissant la pression p et la température T .

En revanche, un point situé sur $p = \Pi(T)$ décrit en général une infinité d'états du corps pur. Ces états ont en commun p et T mais diffèrent par V qui prend des valeurs différentes suivant la répartition du corps pur entre les 2 phases.

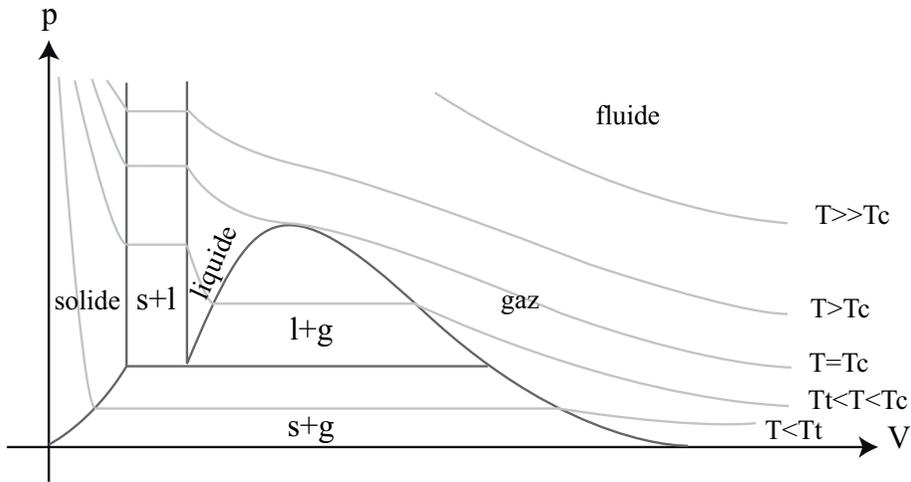
1.4 Diagramme (p,V) pour l'équilibre liquide-gaz

appelé aussi **diagramme de Clapeyron**.

1.4.1 Isothermes d'Andrews

L'intersection de la surface et d'un plan $T = cte$ donne dans le diagramme de Clapeyron une courbe appelée **isotherme d'Andrews**.

On peut représenter plusieurs isothermes sur le même diagramme.



Ces courbes correspondent à des détentes isotherme ($T = cte$) réversible (puisque passant par des états d'équilibres du corps pur).

1.4.2 Courbe de saturation

Le système est monophasé : liquide pur ; la pression diminue, au point L apparaît la première bulle.

L'ensemble des points L pour les différentes isothermes s'appelle **courbe d'ébullition**.

De L à G, la pression est constante, le système est monovariant et diphasé : mélange liquide-vapeur aussi appelé **vapeur saturante** ; $\Pi(T)$ est alors appelé **pression de vapeur saturante**. Au point G, disparaît la dernière goutte de

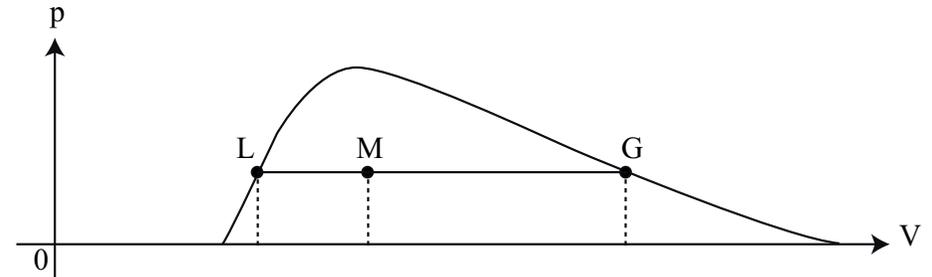
liquide (ou apparaît la première goutte de liquide pour l'évolution inverse).

L'ensemble des points G s'appelle **courbe de rosée**.

La réunion courbe d'ébullition et courbe de rosée s'appelle **courbe de saturation**.

1.4.3 Théorème des moments

À une température donnée et une pression donnée, les différents états d'équilibre M du corps pur diphasé sont situés sur le segment LG.



Au point L, $V = V_L$ et le système est entièrement sous forme liquide nous pouvons donc exprimer le volume massique de la phase liquide sachant que toute la masse m est liquide :

$$v_l = \frac{V_L}{m}$$

de même

$$v_g = \frac{V_G}{m}$$

Au point M

$$V = m_l v_l + m_g v_g = \frac{m_l}{m} V_L + \frac{m_g}{m} V_G = x_l V_L + x_g V_G$$

$$V = x_l V_L + (1 - x_l) V_G \Rightarrow x_l = \frac{V_G - V}{V_G - V_L}$$

$$V = (1 - x_g) V_L + x_g V_G \Rightarrow x_g = \frac{V - V_L}{V_G - V_L}$$

Pour un point M appartenant à la zone de changement d'état liquide-gaz, les fractions massiques de liquide x_l et de gaz x_g s'obtiennent graphiquement à partir des points L et G qui limitent le palier de changement d'état par

$$x_l = \frac{MG}{LG} \quad \text{et} \quad x_g = \frac{LM}{LG}$$

2 Fonctions d'état du corps pur sous deux phases

2.1 Expressions générales

Les deux phases d'un corps pur diphasé peuvent être considérées comme deux sous-systèmes disjoints ; U , H et S étant des grandeurs extensives :

$$U = x_1U_1 + x_2U_2$$

$$H = x_1H_1 + x_2H_2$$

$$S = x_1S_1 + x_2S_2$$

2.2 Enthalpie et entropie de transition de phase

Pour une transition de phase $1 \rightarrow 2$, on appelle **enthalpie de transition de phase** $h_{1 \rightarrow 2}(T)$ à la température T , la différence des enthalpies du corps pur dans la phase 2 et dans la phase 1 à la même température T et à la pression d'équilibre des deux phases $p = \Pi(T)$:

$$H_{1 \rightarrow 2}(T) = H_2(T) - H_1(T)$$

Les enthalpies de fusion, de vaporisation et de sublimation sont positives, négatives pour les transitions inverses.

Interprétation : l'enthalpie de transition de phase $1 \rightarrow 2$ est égale au transfert thermique Q nécessaire pour faire passer réversiblement le corps pur de la phase 1 à la phase 2 en maintenant T et $p = \Pi(T)$ constantes.

En effet l'évolution étant réversible

$$dU = \delta W + \delta Q = -pdV + \delta Q$$

et isobare

$$\Delta H = Q$$

En appliquant maintenant le deuxième principe, l'évolution étant réversible

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

et isotherme

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Finalement, l'**entropie de transition de phase**

$$S_{1 \rightarrow 2}(T) = S_2(T) - S_1(T) = \frac{H_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

2.3 Calcul des variations des fonctions d'état d'un mélange diphasé liquide-gaz

On utilise couramment des tables thermo pour accéder aux fonctions d'état du mélange liquide-gaz d'un corps pur.

Dans certains cas, on ne dispose pas de tables complètes donnant H_L , S_L , H_G et S_G en fonction de la température mais seulement de tables donnant la pression de vapeur saturante $\Pi(T)$ et l'enthalpie de vaporisation $H_{L \rightarrow G}$ en fonction de la température.

Dans ce cas, on utilise le fait que les variations des fonctions d'état entre deux états I et F donnés ne dépendent pas du chemin suivi entre I et F. On peut donc choisir un chemin qui permet de calculer les variations :

i) l'enthalpie de vaporisation permet d'accéder aux variations de H et S en fonction de x_g à température fixée :

$$H = x_g H_G + (1 - x_g) H_L = H_L + x_g (H_G - H_L) = H_L + x_g H_{L \rightarrow G}$$

$$dH = H_{L \rightarrow G} dx_g$$

de même

$$dS = S_{L \rightarrow G} dx_g = \frac{H_{L \rightarrow G}}{T} dx_g$$

ii) pour accéder aux variations de H et S en fonction de la température on choisit en général un chemin situé sur la courbe d'ébullition (système entièrement liquide); des tables fournissent la capacité thermique C souvent supposée indépendante de la température et on fait l'approximation du fluide incompressible de volume négligeable :

$$dH_L \simeq C dT \quad \text{et} \quad dS_L \simeq C \frac{dT}{T}$$