

# Thermodynamique

## Chapitre 5

### Le corps pur sous plusieurs phases

# Le corps pur sous plusieurs phases

Nous avons rencontré jusqu'à présent des dispositifs et des transformations dans lesquels les évolutions se faisaient à constitution constante. Or l'expérience montre que les effets thermiques peuvent se traduire par des changements d'état : c'est ainsi que très tôt, tout le monde apprend que « l'eau se transforme en glace à 0 °C » et « l'eau bout à 100 °C », affirmations que, au passage, nous remettrons en cause.

Dans la première partie nous verrons une *description* des différents états d'un corps pur de manière à, dans une deuxième partie, s'intéresser davantage aux changements d'état et à l'aspect énergétique associé.

## I – États d'un corps pur

### I.1 – Notion de phase

#### I.1.i – définition restreinte

Un *corps pur* est un corps composé d'une seule espèce chimique.

- ◇ Par exemple : l'eau, le fréon, la paraffine.
- ◇ L'air n'est pas un corps pur.

Un corps pur peut se présenter sous les *phases* solide, liquide et gaz (ou vapeur).

Les deux phases solide et liquide sont appelées *phases condensées*.

- ◇ Au niveau microscopique, ce qui différencie les phases solides des phases liquides est le fait que les molécules peuvent bouger les unes par rapport aux autres dans les fluides, alors qu'elles sont « rigidement » liées dans un solide.
- ◇ La manière précise dont s'organisent les molécules dans un solide est appelée *cristallisation* et sera développée en chimie.

Les deux phases vapeur et liquide sont appelées *phases fluides*.

- ◇ La différence entre les deux phases au niveau microscopique est dans la distance moyenne entre une molécule et ses plus proches voisines : cette distance est « faible » pour un fluide et « grande » pour un gaz.
- ◇ Nous sentons qu'il pourra apparaître une certaine difficulté lorsque la distance entre une molécule et sa plus proche voisine ne sera ni vraiment grande, ni vraiment petite ...
- ◇ Lorsque deux phases d'un même corps pur sont présentes en même temps, nous pouvons aisément constater qu'elles sont distinguables l'une de l'autre.

Les différentes phases d'un corps pur ne se mélangent pas entre elles.

### I.1.ii – définition générale

- ◇ La notion de phase peut en fait être plus étendue que la simple distinction entre liquide, solide et gaz.

Dans une phase, **tous** les paramètres intensifs varient continument.

- ◇ Autrement dit, pour distinguer deux phases différentes, il faut qu'au moins un des paramètres intensifs subisse une discontinuité.
- ◇ Par exemple, pour les phases usuelles, il y a des discontinuités de l'indice optique (pour les milieux transparents), de la masse volumique, ...
- ◇ Dans ces conditions, il est possible de distinguer autant de phases différentes que de cristallisation possible pour un solide car à chaque type d'arrangement moléculaire correspond une masse volumique différente.

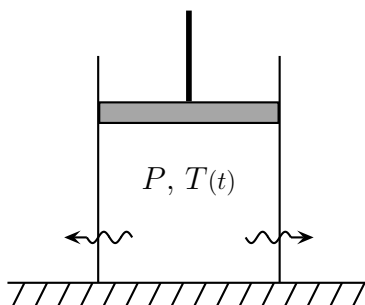
Les différentes manières qu'a un corps de cristalliser sont appelées *variétés allotropiques*.

- ◇ L'exemple le plus connu est celui du fer  $\alpha$  et du fer  $\beta$  car nous l'observerons expérimentalement, mais il y a aussi le carbone avec ses deux variétés allotropique que sont le graphite et le diamant.
- ◇ Ceci dit l'eau solide, la « glace » présente de très nombreuses variétés allotropiques.

## I.2 – Phénoménologie

### I.2.i – courbes de refroidissement isobare

- ◇ Dans une enceinte fermée et déformable, mettons une certaine quantité d'un corps pur.

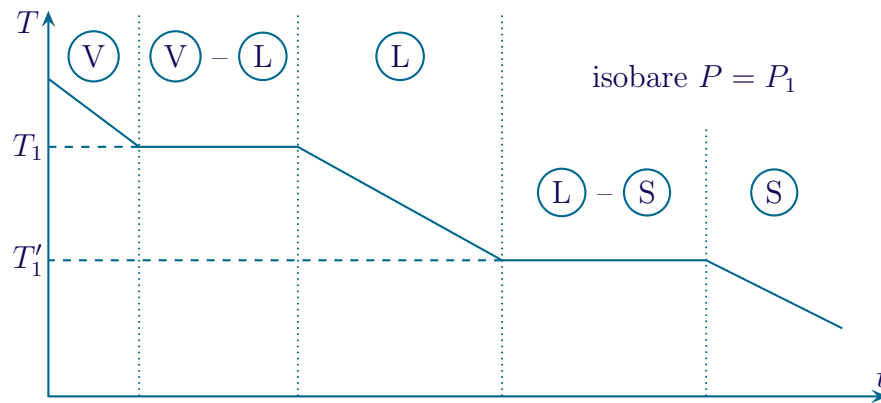


- ◇ La pression à laquelle est soumise le corps pur est donc contrôlable.
- ◇ Chauffons la préparation et laissons-la ensuite refroidir.
- ◇ Nous pouvons constater que suivant la valeur de la pression, les résultats obtenus sont qualitativement différents.
- ◇ Il existe pour chaque corps pur deux valeurs particulières de la pression  $P_{III}$  et  $P_C$  qui changent fondamentalement la phénoménologie.

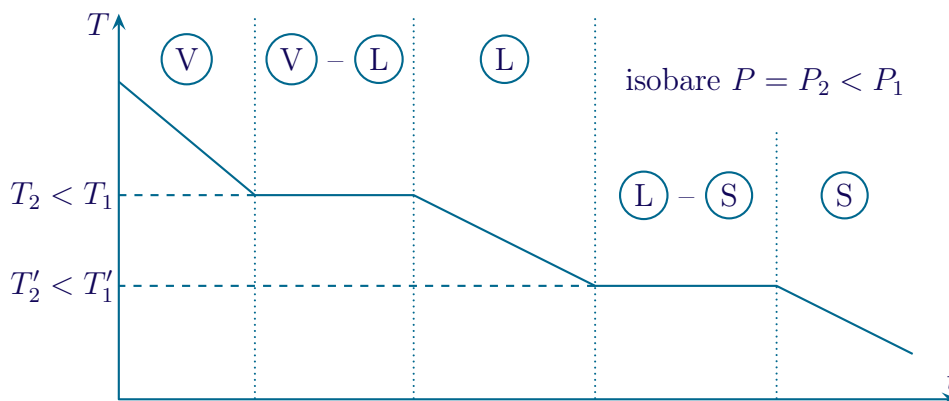
### I.2.ii – résultats expérimentaux

★ pour  $P_{III} < P < P_C$

- ◇ C'est la situation la plus connue.
- ◇ Sur les courbes de refroidissement suivantes, nous avons noté (V) (L) (S) les domaines où nous pouvons observer respectivement la phase vapeur, liquide et solide.



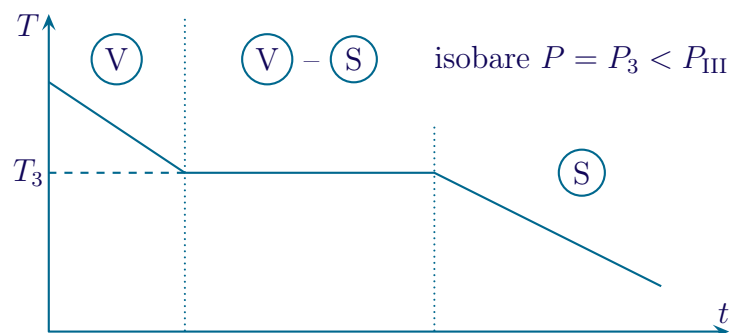
- ◇ Lors du refroidissement, nous pouvons constater un certain nombre d'étapes :
- tout d'abord le corps pur est entièrement sous forme vapeur
  - lorsque la température atteint  $T_1$ , le corps pur est à la fois sous forme vapeur et sous forme liquide : **il y a coexistence de deux phases** et tant qu'il y a coexistence, **la température reste constante**
  - quand tout le corps pur est sous forme liquide, la température continue de descendre
  - au moment où la température atteint  $T'_1$ , des morceaux de solide font leur apparition : il y a **coexistence de liquide et de solide** et là aussi la température reste constante
  - enfin, quand le corps est entièrement sous forme solide, la température diminue
- ◇ Si nous réalisons un autre refroidissement isobare à une pression  $P_2 < P_1$  mais encore telle que  $P_{III} < P_2 < P_C$  nous observons qualitativement la même chose.



- ◇ La différence avec l'expérience précédente c'est que les températures de coexistence sont différentes.

★ pour  $P < P_{III}$

- ◇ La courbe de refroidissement isobare permet d'observer le résultat suivant.

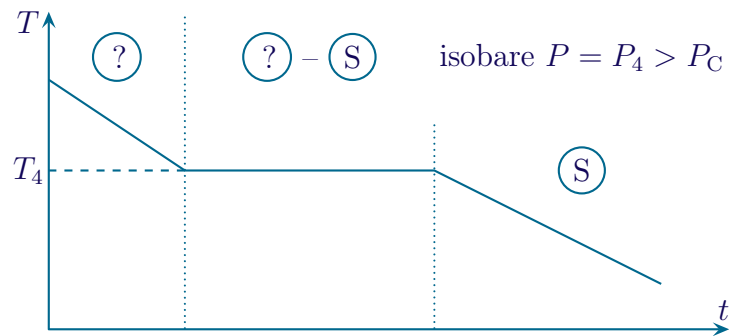


- ◇ Lors du refroidissement, nous observons moins d'étapes que précédemment :

- tout d'abord le corps pur est entièrement sous forme vapeur
- lorsque la température atteint  $T_3$ , le corps pur est à la fois sous forme vapeur et sous forme solide : **il y a coexistence de deux phases** et tant qu'il y a coexistence, **la température reste constante**
- quand le corps est entièrement sous forme solide, la température diminue

★ pour  $P > P_C$

- ◇ Lorsque la pression imposée par l'opérateur est supérieure à la pression  $P_C$ , nous observons quelque chose de tout à fait particulier



- ◇ Lors de ce refroidissement :

- le corps pur est dans une phase indéterminé, ni vraiment vapeur ni vraiment liquide
- lorsque la température atteint  $T_4$ , le corps pur est à la fois sous forme fluide et sous forme solide : **il y a coexistence de deux phases** et tant qu'il y a coexistence, **la température reste constante**
- quand le corps est entièrement sous forme solide, la température diminue

### I.2.iii – morale

- ◇ De ces observations, valables pour tous les corps pur, nous pouvons en déduire les deux lois suivantes.

La température où peuvent coexister plusieurs phases dépend de la pression.

À pression fixée, la coexistence de deux phases d'un corps pur se fait à une température thermodynamiquement imposée.

## I.3 – Diagramme $(P,T)$

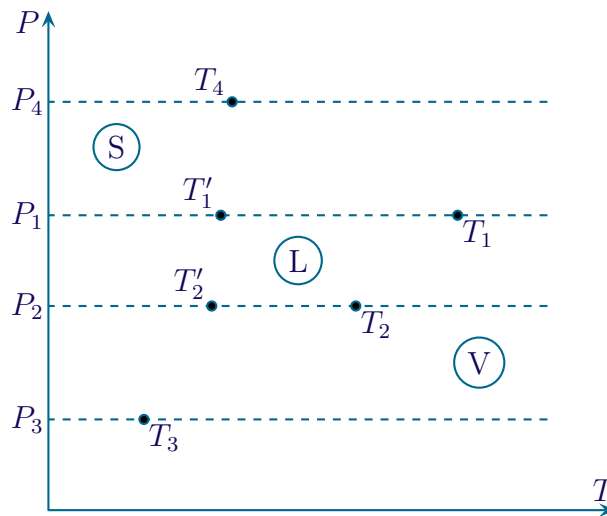
### I.3.i – objectif – construction

Le diagramme  $(P,T)$  d'un corps pur représente la phase la plus stable d'un corps pur en fonction de la pression et de la température.

- ◇ Pour construire ce diagramme, nous nous servons des courbes de refroidissement isobares :

- aux pressions  $P_1$  et  $P_2$  nous pouvons repérer à chaque fois deux température  $(T_1, T'_1)$  et  $(T_2, T'_2)$  délimitant les zones où existent la vapeur, le liquide et le solide

- à la pression  $P_3$  nous pouvons repérer une température  $T_3$  délimitant les zones où existent la vapeur et le solide
- à la pression  $P_4$  nous pouvons repérer une température  $T_4$  délimitant les zones où existent le fluide et le solide

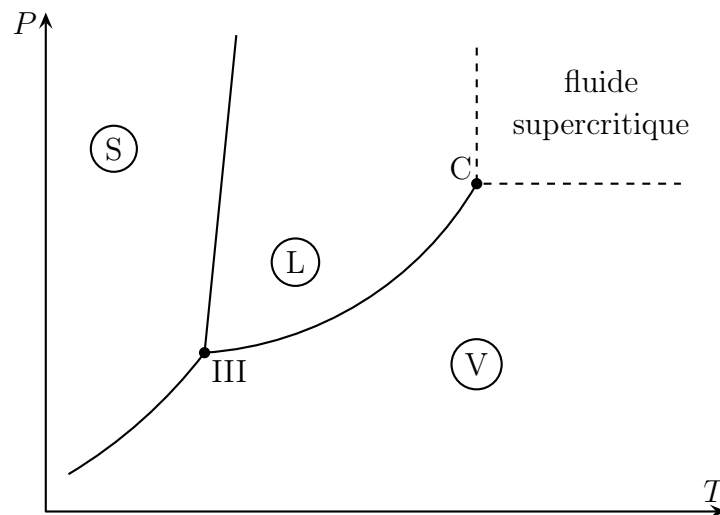


- ◇ En multipliant les courbes de refroidissement isobare, nous pouvons construire le diagramme  $(P,T)$  complet.

### I.3.ii – description

#### ★ pour un corps pur usuel

- ◇ Le diagramme  $(P,T)$  pour un corps pur usuel est représenté ci-dessous.



- ◇ Remarquons quelques caractéristiques de ce diagramme :
  - les courbes représentant les états  $(P,T)$  où peuvent coexister différentes phases d'un corps pur sont de pente positive
  - la courbe séparant les domaines (S) et (L) est quasi-verticale
  - les trois domaines (S), (L) et (V) ont un point commun : le *point triple* III.
  - seule la courbe séparant (L) et (V) s'arrête en un point C, le *point critique*, les autres courbes délimitant deux domaines ne s'arrêtent que pour des raisons de faisabilité expérimentale

### 🕒 le point triple

Le *point triple* d'un corps pur est l'unique pression et l'unique température pour lesquelles le corps pur peut se trouver dans les trois phases simultanément.

| corps          | $T_{\text{III}}$ | $P_{\text{III}}$         |
|----------------|------------------|--------------------------|
| H <sub>2</sub> | 13,81 K          | $70,4 \cdot 10^{-3}$ bar |
| O <sub>2</sub> | 54,36 K          | $1,46 \cdot 10^{-3}$ bar |

◇ Ces points sont expérimentalement très importants pour pouvoir régler des thermomètres car ils constituent des points de repères absolus (*ie.* universels) pour la température.

### 🕒 le point critique

Le *point critique* d'un corps pur est l'unique pression et l'unique température au delà desquelles il n'y a plus de distinction possible entre liquide et solide.

Lorsqu'un corps pur est dans un état tel que  $P > P_C$  et  $T > T_C$  alors il est dit être en phase *fluide supercritique*.

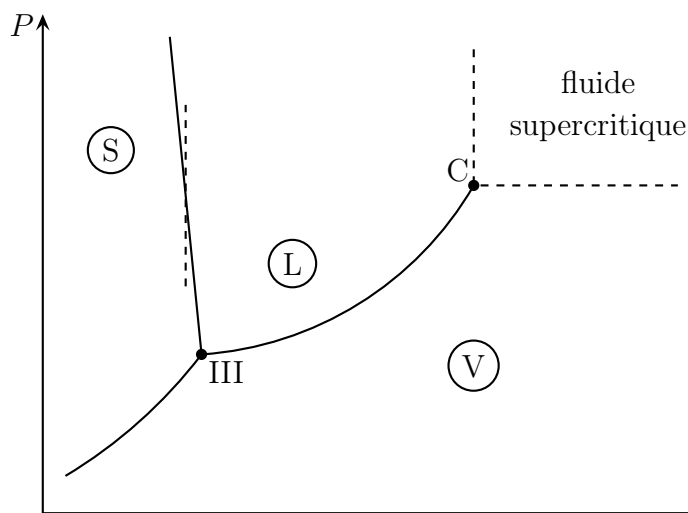
| corps          | $T_C$    | $P_C$      |
|----------------|----------|------------|
| H <sub>2</sub> | 33,24 K  | 12,80 bar  |
| O <sub>2</sub> | 154,33 K | 49,713 bar |

◇ Nous pouvons constater que le dioxygène et le dihydrogène ne sont pas des fluides supercritiques à des températures et pressions usuelles.

◇ Expérimentalement ces fluides sont intéressants car ils ont d'excellentes propriétés de solvation.

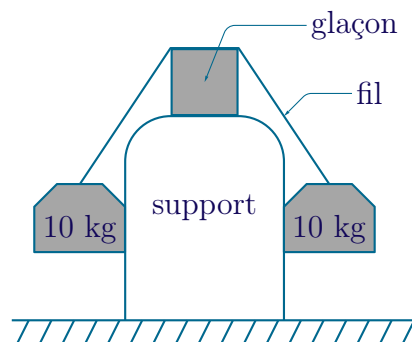
### ★ une exception de taille : l'eau

◇ L'eau étant un corps pur très utilisé, nous ne pouvons pas faire l'impasse sur la description de son diagramme ( $P,T$ ) car il présente une différence notable vis-à-vis des corps purs usuels.



La courbe séparant les domaines (S) et (L) de l'eau a une pente négative.

- ◇ Cela change le comportement qualitatif de l'eau car celle-ci peut passer de la phase solide à la phase liquide en augmentant la pression à température constante.
- ◇ Une relation vue en 2<sup>e</sup> année permet de montrer que cette caractéristique est liée au fait que les glaçons (et les icebergs) flottent sur l'eau.
- ◇ Le fait que l'augmentation de pression fasse passer l'eau solide à l'état liquide est mis à profit dans le patinage sur glace. La faible surface de contact des patins engendre une pression si grande que l'eau solide a tendance à devenir liquide, diminuant ainsi les frottements. L'expérience montre d'ailleurs que patiner sur des surface même très lisses (comme du carrelage) fonctionne beaucoup moins bien que sur la glace.
- ◇ Une autre expérience consiste à couper un glaçon par un fil.



- ◇ Le fil, par sa faible épaisseur, va exercer une forte pression sur le glaçon ce qui va le faire fondre en surface. Le fil va ainsi descendre un peu et comme il n'appuiera plus sur l'eau au-dessus de lui, celle-ci redeviendra solide.
- ◇ Finalement le fil va passer au travers du glaçon sans le couper.

### I-3.iii – interprétation

- ◇ Comment interpréter un point dans un diagramme  $(P,T)$  ?

#### ★ un point placé dans le diagramme

- ◇ Lorsque les conditions de pression et de températures sont connues, *ie.* imposées expérimentalement, alors considérerons, sauf précision contraire que le corps pur est dans son état le plus stable.

#### ★ placer un point dans le diagramme

- ◇ Il y a deux cas possible.
- ◇ Si nous voulons imposer placer un point « en plein milieu » d'une zone (S), (V) ou (L), aucune difficulté : il suffit de prendre le thermostat idoine et d'imposer la pression voulue par l'intermédiaire d'un récipient déformable.
- ◇ En revanche si nous voulons placer un point juste sur une courbe de coexistence de deux phases, là il n'est pas possible d'imposer **à la fois** la température et la pression.
- ◇ En effet aucun des appareils utilisés ne peut ni avoir une précision extrême ni une parfaite stabilité. Ainsi, même en supposant que nous arrivions à régler  $P = P_0$  et  $T = T_0$  tel que le point  $(T_0, P_0)$  soit sur la courbe de coexistence (L) – (V), alors une variation d'une fraction de kelvin de la température ou de quelques millibars de la pression peut faire cesser l'état de coexistence.



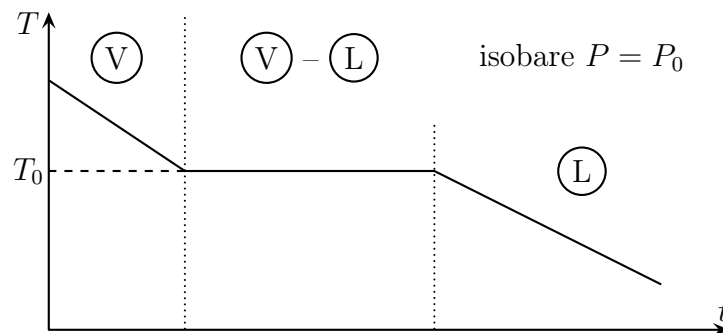
- ◇ Rappelons que la pression atmosphérique varie de l'ordre de quelques millibar quotidiennement.

Si pression et température sont imposées par l'expérimentateur, il n'y a expérimentalement aucune chance pour observer la coexistence de deux phases d'un corps pur.

## I.4 – Description de la coexistence liquide – vapeur

### I.4.i – pression de vapeur saturante

- ◇ Reprenons une courbe de refroidissement isobare permettant d'observer les phases vapeur et liquide.



- ◇ Le palier de température à  $T = T_0$  a permis de définir la température **à pression fixée** pour laquelle il pouvait y avoir coexistence de deux phases.
- ◇ Les diagrammes  $(P,T)$  nous ont montré qu'il existe une correspondance unique entre température et pression pour lesquelles peuvent coexister les deux phases.
- ◇ Si nous regardons les choses « dans l'autre sens », nous pouvons dire que  $P_0$  est la pression **à température fixée** pour laquelle il peut y avoir coexistence de deux phases.

La *pression de vapeur saturante* d'un corps pur est la pression à laquelle il y a coexistence du liquide et de la vapeur.

- ◇ En fait, il est équivalent de dire « L'eau bout à  $100\text{ °C}$  à une pression  $P = 1,0\text{ atm}$  » et « La pression de vapeur saturante de l'eau à  $T = 100\text{ °C}$  est de  $P = 1,0\text{ atm}$ . »
- ◇ Si la 2<sup>e</sup> formulation paraît moins « naturelle », c'est parce que dans la vie « de tous les jours » la température est rarement fixée : (presque) tout ce que nous faisons, nous le faisons « à l'air libre », *ie.* **à pression fixée**, la pression atmosphérique.
- ◇ Toutefois, dans des situations expérimentales où la température est contrôlée par un thermostat (ce qui est loin d'être rare), alors la vision en terme de pression de vapeur saturante possède tout son intérêt.

La pression de vapeur saturante dépend de la température.

- ◇ La formule de DUPERRAY est une bonne approximation de la pression de vapeur saturante pour l'eau dans la plage de température  $100\text{ °C} \leq T \leq 200\text{ °C}$  :

$$P_{\text{sat,eau}}(T) = P_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^4 \quad \text{où :}$$

→  $P_0 = 1,0 \text{ atm}$ ,  $T_0 = 100 \text{ °C}$

→ les températures  $T$  et  $T_0$  sont à exprimer en degrés celsius et pas en kelvins

◇ Il est équivalent de dire : « Au sommet de l'Everest, l'eau bout à  $78 \text{ °C}$  » et « À  $78 \text{ °C}$ , la pression de vapeur saturante correspond à la pression atmosphérique en haut de l'Everest. »

### I-4.ii – du nouveau vocabulaire

◇ Les états de coexistence des deux phases liquide et vapeur sont si important au niveau industriel qu'il est nécessaire d'introduire du nouveau vocabulaire.

| À $T = T_0$ fixé          |           |   |
|---------------------------|-----------|---|
| domaine                   | état      | nom   |
| $P < P_{\text{sat}}(T_0)$ | (V)       | <i>vapeur sèche</i>   |
| $P = P_{\text{sat}}(T_0)$ | (V)       | <i>vapeur juste saturante</i> <b>ou</b> <i>vapeur saturante sèche</i> |
|                           | (V) – (L) | <i>vapeur saturante</i> <b>ou</b> <i>vapeur humide</i>                |
|                           | (L)       | <i>liquide (juste) saturant</i>                                       |
| $P > P_{\text{sat}}(T_0)$ | (L)       | <i>liquide</i>  |

Lorsqu'un liquide ou une vapeur est saturant, alors il est dans un état de pression et de température tel que les deux phases liquide et vapeur puissent coexister (ou coexistent).

### I-4.iii – diagramme de CLAPEYRON

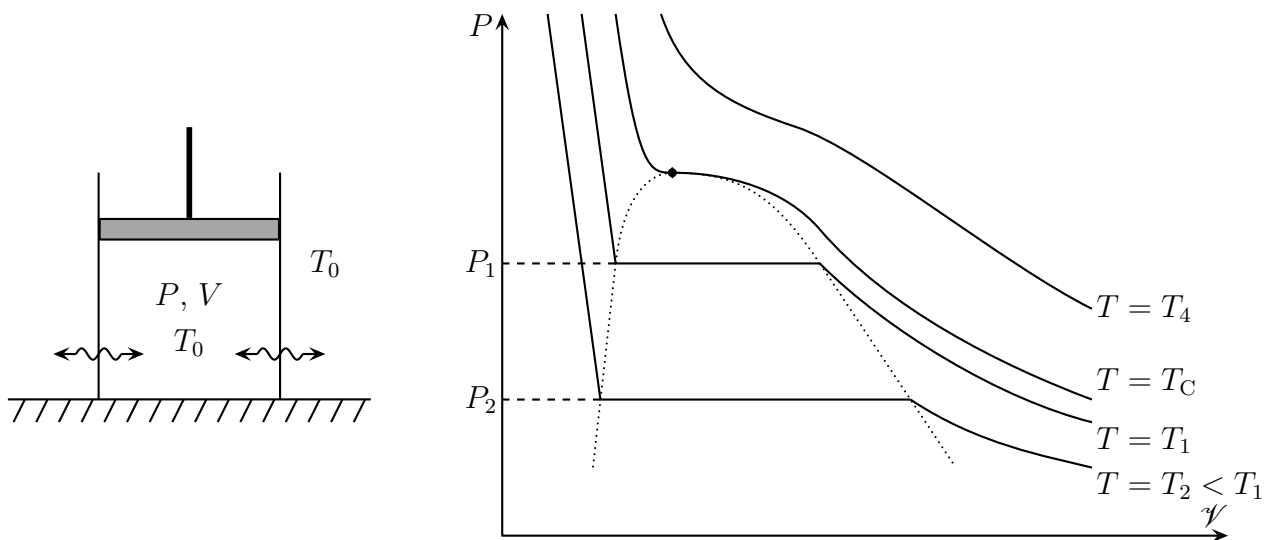
Le *diagramme de CLAPEYRON* est la représentation de l'état dans lequel existe un corps en fonction de la pression et du volume massique.

◇ Il est préférable de tracer l'état du corps en fonction du volume massique  $\mathcal{V}$  plutôt qu'en fonction du volume  $V$  car le volume massique est une grandeur intensive.

#### ★ construction

◇ Prenons un récipient thermostaté de volume réglable et faisons varier le volume tout en mesurant la pression  $P$ .

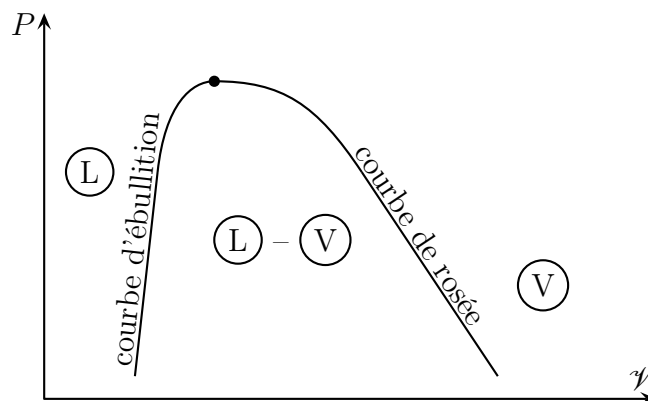
◇ Par un relevé des différents volume nous pouvons représenter dans le plan  $(P, \mathcal{V})$  l'état du corps le long d'une isotherme.



- ◇ Nous pouvons remarquer que la coexistence liquide – vapeur sur une isotherme se traduit par une portion horizontale, *ie.* une isobare.
- ◇ Qu'une isobare soit une isotherme pour un corps pur coexistant sous deux phases, c'est normal et c'est conforme à ce que nous apprend le diagramme  $(P,T)$ .

### ★ description

- ◇ Pour l'ensemble des corps pur, le diagramme de CLAPEYRON a l'allure ci-dessous.



La *courbe d'ébullition* est la courbe dans le diagramme de CLAPEYRON séparant la zone où le corps pur est liquide de la zone où il y a coexistence liquide – vapeur.

La *courbe de rosée* est la courbe dans le diagramme de CLAPEYRON séparant la zone où le corps pur est vapeur de la zone où il y a coexistence liquide – vapeur.

- ◇ Les caractéristiques de ce diagramme sont les suivantes :
  - les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent au point critique.
  - la courbe d'ébullition est très verticale

### I.4.iv – théorème des moments

## ★ titre

Le *titre massique* en vapeur (resp. en liquide) d'un corps pur représente la proportion de masse de vapeur (resp. de liquide) d'un corps et vaut :

$$x_v = \frac{\text{masse de vapeur}}{\text{masse totale}} = \frac{m_v}{m} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{\text{masse de liquide}}{\text{masse totale}} = \frac{m_\ell}{m}$$

Le *titre molaire* en vapeur (resp. en liquide) d'un corps pur représente la proportion de quantité de vapeur (resp. de liquide) d'un corps et vaut :

$$x_v = \frac{\text{quantité de vapeur}}{\text{quantité totale}} = \frac{n_v}{n} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{\text{quantité de liquide}}{\text{quantité totale}} = \frac{n_\ell}{n}$$

Pour un corps pur, titre massique et titre molaire ont la même valeur.

- ◇ Dans la suite nous parlerons donc de « titre » sans autre précision.
- ◇ Notons qu'en chimie il est important de distinguer les deux notions car les corps étudiés sont rarement des corps purs.

La somme des titres en vapeur et en liquide vaut 1 :  $x_v + x_\ell = 1$ .

- ◇ En effet, en utilisant l'extensivité de la masse :

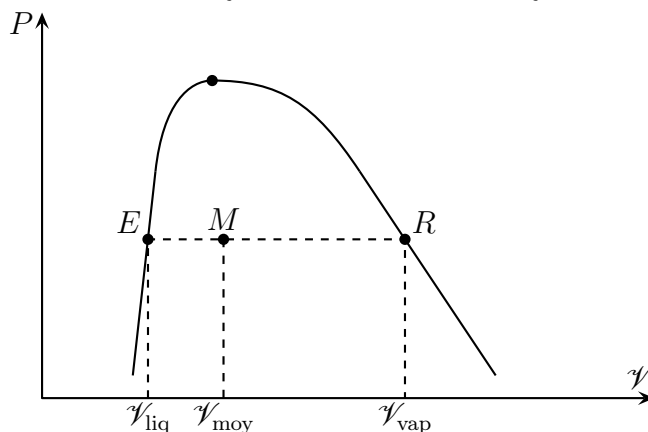
$$m = m_v + m_\ell \quad \rightsquigarrow \quad 1 = \frac{m_v}{m} + \frac{m_\ell}{m} \quad \rightsquigarrow \quad 1 = x_v + x_\ell$$

## ★ théorème

## THÉORÈME DES MOMENTS

En notant  $M$  le point représentatif d'un corps pur,  $E$  et  $R$  les points situés sur les courbes d'ébullition et de rosée à la même pression que  $M$ , alors :

$$x_v = \frac{EM}{ER} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{MR}{ER}$$



- ◇ Pour le démontrer, utilisons l'extensivité du volume :

$$V = V_v + V_\ell \rightsquigarrow m \mathcal{V} = m_v \mathcal{V}_v + m_\ell \mathcal{V}_\ell \rightsquigarrow \mathcal{V} = x_v \mathcal{V}_v + x_\ell \mathcal{V}_\ell \rightsquigarrow$$

◇ Et comme  $x_v + x_\ell = 1$ , nous obtenons :

$$\mathcal{V} = x_v \mathcal{V}_v + (1 - x_v) \mathcal{V}_\ell \rightsquigarrow x_v = \frac{\mathcal{V} - \mathcal{V}_\ell}{\mathcal{V}_v - \mathcal{V}_\ell} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{\mathcal{V}_v - \mathcal{V}}{\mathcal{V}_v - \mathcal{V}_\ell}$$

◇ Il reste maintenant à trouver comment lire  $\mathcal{V}_v$  et  $\mathcal{V}_\ell$ .

◇ Commençons par nous souvenir que le liquide et la vapeur **ne se mélangent pas**, *ie.* tout se passe comme si la vapeur et le liquide étaient « seuls » chacun de leur côté.

◇ Dans ces conditions, les états du liquide et de la vapeur ne dépendent pas de leurs proportions respectives mais **uniquement** de la température et de la pression.

◇ Donc la masse volumique  $\mathcal{V}_v$  de la vapeur **pour le système représenté par le point  $M$**  correspond à la masse volumique de la vapeur du corps pur pour la pression  $P_0$  et la température  $T_0$  du système **et pour n'importe quelle composition**.

◇ Nous pouvons alors regarder le point  $E$  qui est effectivement un état à la même pression  $P_0$  et à la même température  $T_0$  que le système représenté par  $M$  mais composé uniquement de vapeur.

◇ La masse volumique  $\mathcal{V}_v$  du système représenté par le point  $R$  est donc bien la masse volumique de la vapeur du système représenté par le point  $M$ .

◇ Avec un même raisonnement, nous pouvons trouver que la masse volumique  $\mathcal{V}_\ell$  du système représenté par le point  $E$  est la masse volumique du liquide du système représenté par le point  $M$ .

☛ *Remarque* : insistons sur le fait que la raison fondamentale pour laquelle nous pouvons lire les volumes massiques de la vapeur et du liquide aux points  $R$  et  $E$  est que ces deux phases ne sont pas miscibles. Dans le cas de phases miscibles le volume massique dépendra de la proportion de chacun des constituants.

### ★ intérêt

◇ Le théorème permet de voir directement quelle est la composition d'un corps pur en plaçant le point représentatif dans le diagramme de CLAPEYRON.

◇ Nous pouvons remarquer que si le point  $M$  est très proche de la courbe d'ébullition, alors  $ME$  était très petit devant  $ER$  et le titre en vapeur diminuait, ce qui est cohérent avec le fait que le point se rapproche de la zone où le corps est entièrement liquide.

### ★ expérience

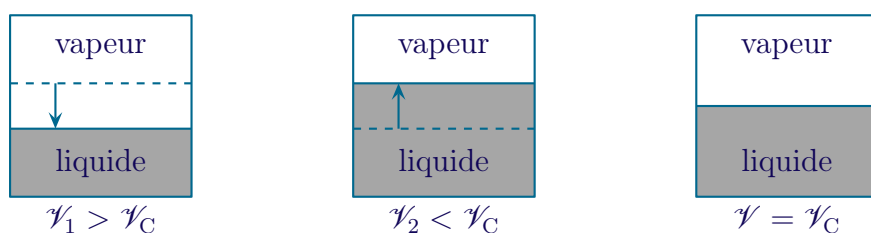
◇ Considérons trois récipients de volume invariables remplis avec trois masses différentes d'un même corps pur :

→ pour le premier,  $\mathcal{V}_1 > \mathcal{V}_C$  où  $\mathcal{V}_C$  est le volume massique correspondant au point critique

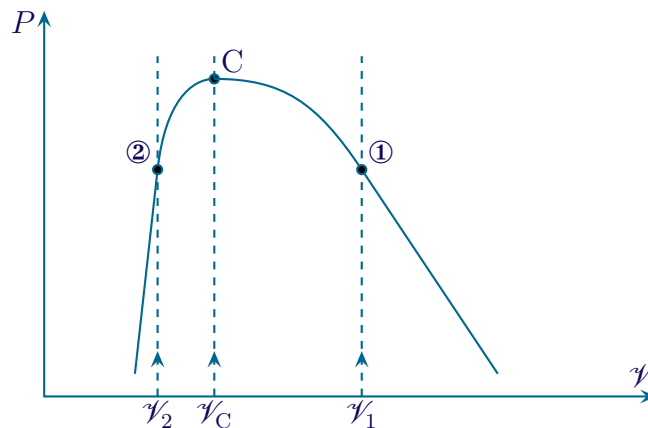
→ pour le deuxième,  $\mathcal{V}_2 < \mathcal{V}_C$

→ pour le troisième,  $\mathcal{V} = \mathcal{V}_C$

◇ Augmentons la température dans ces trois récipients et observons ce qu'il se passe.



- ◇ Dans le premier, celui tel que  $\mathcal{V}_1 > \mathcal{V}_C$ , l'augmentation de température provoque une baisse de la quantité de liquide. Cela se comprend en regardant le diagramme de CLAPEYRON. L'augmentation de la température fait « monter » le point représentatif de l'état du système qui se rapproche alors de plus en plus de la courbe de rosée : la proportion en volume de vapeur augmente et au point ① il n'y a plus que de la vapeur dans le récipient.
- ◇ Dans le deuxième, c'est l'effet inverse qui se passe. En augmentant la température, le niveau de liquide augmente. Cela s'explique en remarquant que le point représentatif dans le diagramme de CLAPEYRON se rapproche de la courbe d'ébullition. Au point ②, le liquide remplit tout le récipient. Notons qu'ici une augmentation de la température a pour conséquence une **liquéfaction** de la vapeur.
- ◇ Enfin, pour le dernier récipient, le niveau du liquide change très peu et disparaît subitement. En effet, le point représentatif reste toujours assez loin des deux courbes de rosée et d'ébullition : il y a toujours sensiblement la même proportion en volume de vapeur et de liquide. Une fois le point critique atteint, il n'y a plus de différence entre liquide et vapeur, la surface de séparation disparaît.



- ◇ Pour que les phénomènes décrits soient visibles, il faut une augmentation lente de la température de sorte que le corps pur contenu à l'intérieur des récipients soit homogène en température. Une montée en température trop rapide pourrait faire « bouillir » le liquide près des parois. C'est pourquoi ces phénomènes sont plutôt observés dans le sens d'un refroidissement, quand la température baisse tout doucement.
- ◇ Lors de la descente en température pour le récipient « critique », le passage par le point critique provoque le phénomène d'opalescence critique : les légères fluctuations de température à l'intérieur du récipient font que le corps est présent soit sous forme liquide, soit sous forme vapeur. Cela provoque un brouillard épais. Lorsque ce brouillard se dissipe, le niveau de liquide est tout de suite au bon endroit.
- ◇ Ce type de comportement est utilisé pour le remplissage des bouteilles de gaz domestiques. Si le corps stocké (du butane) n'est pas sous phase gaz dans la bouteille mais sous phase essentiellement liquide, la bouteille n'en est pour autant pas « remplie » de liquide. Les bouteilles sont remplies de sorte à être supérieur au volume critique du butane. Ainsi, en cas d'accident et d'augmentation intempestive de la température, le butane contenu à l'intérieur de la bouteille deviendrait du gaz, ce qui aurait pour effet une élévation modérée de la pression. Si tout le butane devenait liquide, l'augmentation de la pression suite à l'augmentation de la température serait telle que la bouteille exploserait ce qui ne ferait que « entretenir la cause intempestive d'augmentation de la température ».

## I.5 – Trouver l'état d'un corps pur

### I.5.i – analyse

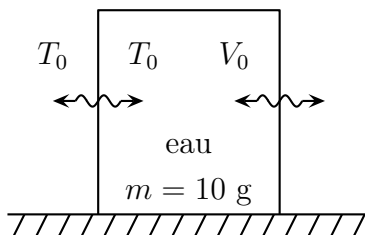
- ◇ L'objectif de trouver l'état d'un corps pur consiste à trouver sous quelle phase il est ou s'il est sous deux phases en équilibre et dans quelle proportion.

- ◇ Pour cela nous devons déjà regarder quelles sont les contraintes imposées par le dispositif.
- ◇ Si le dispositif impose à la fois la température et la pression, alors nous pouvons regarder dans les tables (*ie.* les données) quelles sont les températures de changement de phase à cette pression afin d'en déduire la phase présente.
- ◇ Si un seul des deux paramètres  $P$  et  $T$  est fixé, alors il peut y avoir équilibre. Il faut alors faire une hypothèse et la vérifier.

| hypothèse                          | nous savons   | nous devons vérifier   |
|------------------------------------|---|--|
| il y a équilibre entre deux phases | $P = P_{\text{sat}}(T_0)$<br><b>et</b><br>$T = T_0$ | les quantités de corps dans les deux phases sont compatibles avec la quantité initiale     |
| il n'y a qu'une phase              | <b>soit</b> $P = P_0$<br><b>soit</b> $T = T_0$      | la grandeur $T$ ou $P$ non imposée par le dispositif est compatible avec la phase présente |

### I.5.ii – exemple

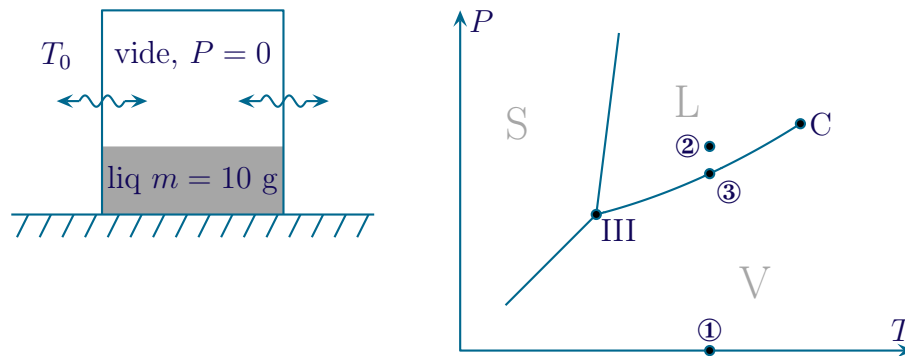
- ◇ Considérons une enceinte de volume  $V_0 = 10$  L dans laquelle est introduite une masse  $m = 10$  g d'eau. Le récipient est thermostaté à la température  $T_0 = 100$  °C.



- ◇ Quel est l'état de l'eau dans le récipient ?
- ◇ Analyse physique :
  - L'eau est seule dans le récipient, il n'y a *rien* avec, en particulier il n'y a pas d'air. C'est donc un problème de corps pur.
  - Deux paramètres intensifs sont imposés par l'expérimentateur ( $T$  et  $\mathcal{V}$ ) donc l'état du corps est parfaitement déterminable
  - les grandeurs pertinentes sont ici :  $V_0$ ,  $m$  et  $T_0$  en tant que paramètres et  $R$  et  $\rho_\ell$  (masse volumique du liquide) pour décrire le comportement thermodynamique de l'eau
- ◇ Notons qu'ici des grandeurs de comportement thermique comme  $\gamma$  ou  $c_\ell$  ne vont pas intervenir puisque nous ne considérons pas une transformation mais « juste » un état d'équilibre.
- ◇ Analyse technique. Comme l'état du corps n'est (pour l'instant) pas connu, nous allons faire des hypothèses.

#### ★ hypothèse : 100 % de liquide

- ◇ Supposons que toute l'eau soit sous forme liquide.
- ◇ Nous connaissons la température et l'état de l'eau, nous devons donc chercher la pression afin de voir si elle est compatible avec l'existence de la phase liquide.
- ◇ En tant que liquide de volume massique  $\mathcal{V}_\ell = 1,0$  L.kg<sup>-1</sup>, le volume occupé par l'eau liquide vaut donc 10 cL et est très inférieur au volume de l'enceinte : il reste du vide au dessus.
- ◇ Le vide exerçant une pression nulle, l'eau est donc sous forme liquide à pression nulle.
- ◇ Ce n'est pas possible conformément au diagramme ( $P,T$ ) (point ①).



### ★ hypothèse : 100 % de vapeur

- ◇ Supposons qu'il y ait 100 % de l'eau qui soit sous phase vapeur.
- ◇ Nous connaissons donc la température et l'état de l'eau, nous devons vérifier que la grandeur non imposée (la pression) est compatible avec l'état de l'eau.
- ◇ Considérons que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait. Alors la pression pour une masse  $m = 10 \text{ g}$  à la température  $T_0$  et dans le volume  $V_0$  vaut :

$$P = \frac{n R T_0}{V_0} = \frac{m}{M_{\text{eau}}} \times \frac{R T_0}{V_0} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ bar}$$

- ◇ Or la pression de vapeur saturante à  $T_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  de l'eau vaut  $P_{\text{sat}}(T_0) = 1,0 \text{ bar}$ .
- ◇ Nous pouvons constater que  $P > p_{\text{sat}}(T_0)$  et que l'eau est entièrement sous forme vapeur : d'après le diagramme  $(P, T)$  diagramme (point ②) c'est contradictoire.
- ◇ L'eau n'est donc pas entièrement sous forme vapeur.

### ★ hypothèse : coexistence liquide – vapeur

- ◇ Faisons l'hypothèse de la coexistence de la vapeur et du liquide.
- ◇ Alors nous connaissons parfaitement la température  $T_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  et la pression qui vaut, parce qu'il y a coexistence du liquide et de la vapeur  $P = P_{\text{sat}}(T_0) = 1,0 \text{ bar}$ .
- ◇ Calculons la quantité de vapeur et de liquide.
- ◇ En négligeant le volume de liquide (au maximum 10 cL) devant celui occupé par la vapeur (environ 10 L), nous pouvons écrire la loi des gaz parfaits pour la vapeur :

$$m_v = M_{\text{eau}} n_v = M_{\text{eau}} \frac{P_{\text{sat}}(T_0) (V_0 - V_\ell)}{R T_0} = 5,8 \text{ g}$$

- ◇ Nous avons alors, par extensivité de la masse :

$$m_\ell = m - m_v = 4,2 \text{ g}$$

- ◇ Les valeurs trouvées sont tout à fait possible, c'est donc bien l'état dans lequel est l'eau.

### ★ morale

- ◇ Nous n'étions pas obligé de faire toutes les hypothèses, notamment celle où toute l'eau est sous forme liquide, nous ne la ferons désormais plus.
- ◇ Lorsque nous « sentirons » du premier coup la bonne hypothèse, nous n'aurons pas besoin de faire les autres pour vérifier qu'elles ne marchent pas car, comme nous l'impose l'analyse physique : lorsque deux grandeurs intensives de description sont imposées, le corps ne peut être que dans un seul état.

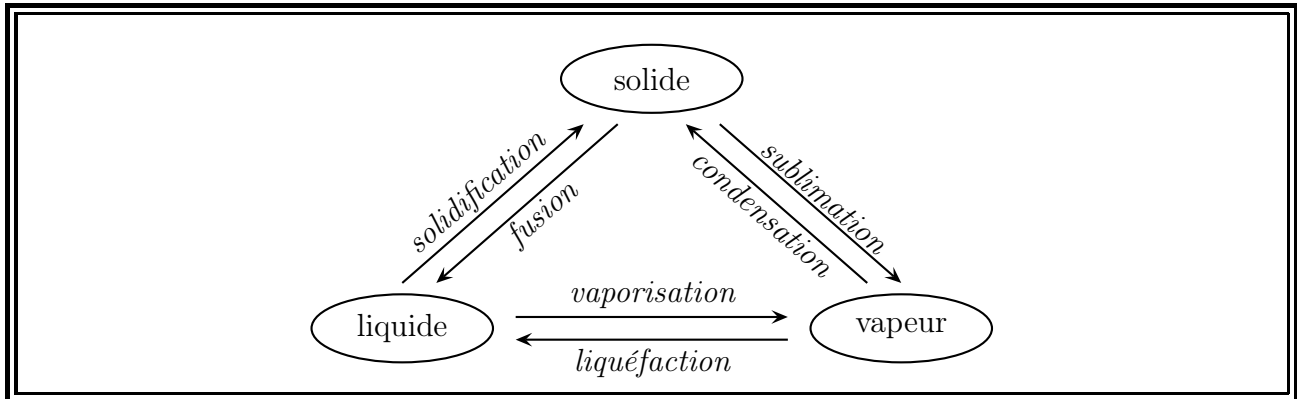


## II – Transitions de phase d'un corps pur

### II.1 – Variations des fonctions d'état

#### II.1.i – définitions

◇ Les changements de phase d'un corps portent des noms différents suivant le changement qui a lieu.



- ◇ Dans la vie courante, nous avons tendance à différencier l'ébullition de l'évaporation alors que physiquement ce sont toutes les deux des vaporisations.
- ◇ Le fait de donner des noms différents signifie seulement que techniquement, au niveau des contraintes imposées par l'expérimentateur, c'est différent : pour l'ébullition il y a augmentation de température, pour l'évaporation il y a évacuation de la vapeur formée (rappelons qu'un liquide enfermé dans un récipient hermétique ne s'évapore pas).
- ◇ Ceci dit, physiquement parlant il se passe la même chose : un liquide passe sous forme vapeur. Nous ne distinguerons donc pas les deux afin de ne pas créer d'ambiguïté supplémentaire.
- ◇ Nous allons maintenant chercher ce qu'il advient des fonctions d'état lors du changement de phase d'un corps pur.

#### II.1.ii – la transformation envisagée : l'isobare

- ◇ Considérons un changement d'état se faisant à pression constante.
- ◇ Comme il s'agit d'un corps, le fait que le changement d'état se fasse à pression donnée implique que la température soit thermodynamiquement imposée.
- ◇ Dans ces conditions la transformation isobare est aussi isotherme.



◇ Déterminons  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta U$  pour cette transformation.

#### II.1.iii – enthalpie de changement de phase

##### ★ définition

Lorsqu'un corps passe de la phase ① à la phase ② à température  $T = T_0$  et pression  $P = P_0$  constante, sa variation d'enthalpie massique vaut :

$$\Delta h_{12} \triangleq \ell_{12}(T_0) \quad \text{où :}$$

$\ell_{12}(T_0)$  est l'enthalpie de changement de phase et s'exprime en  $\text{J.kg}^{-1}$ .

- ◇ Dans le cas d'une vaporisation nous parlerons donc d'enthalpie de vaporisation, pour une fusion, l'enthalpie de fusion, ...
- ◇ Parce que l'enthalpie est une fonction d'état, la variation d'enthalpie entre les phases ① et ② est l'opposé de la variation d'enthalpie entre les phases ② et ① :  $\Delta h_{12} = -\Delta h_{21}$ .
- ◇ L'enthalpie de fusion et l'enthalpie de solidification sont opposées.

L'enthalpie de changement de phase dépend de la température à laquelle se fait le changement de phase.

### ★ interprétation

- ◇ Nous savons que lors des transformations isobares, nous pouvons écrire :  $\Delta H = Q_P$  lorsque seules les forces pressantes apportent de l'énergie par travail.
- ◇ En considérant lors de la transformation envisagée, le système ne reçoive de l'énergie uniquement par transfert thermique, alors nous avons :

$$\Delta H_{12} = m \ell_{12} = Q_P$$

L'enthalpie de changement de phase représente l'énergie à apporter au corps pur pour qu'il change de phase.

- ◇ Expérimentalement, nous savons qu'il faut « chauffer » pour faire bouillir de l'eau ou faire fondre un glaçon.

Les enthalpies de changement de phase de fusion, de vaporisation et de sublimations sont positives.

$$\ell_{s \rightarrow \ell} > 0 ; \quad \ell_{\ell \rightarrow v} > 0 \quad \text{et} \quad \ell_{s \rightarrow v} > 0$$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau à la température  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  vaut :

$$\ell_{\text{vap}}(100 \text{ }^\circ\text{C}) = 2,25 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

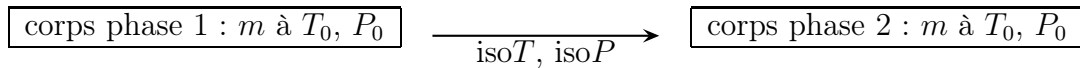
- ◇ Cette énergie à fournir est extrêmement importante. En effet, il faut autant d'énergie  $\mathcal{E} = 2,25 \text{ MJ}$  pour vaporiser une masse  $m = 1,0 \text{ kg}$  d'eau liquide que pour augmenter de  $\Delta T = \frac{\mathcal{E}}{m c_\ell} = 540 \text{ K}$  la température de la même masse d'eau liquide.
- ◇ Cela signifie qu'être « brûlé » par de l'eau vapeur à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  est aussi physiologiquement grave que d'être brûlé par de l'eau liquide à  $T = 640 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ◇ Cette « réserve énergétique » au niveau des changements d'état a donné lieu à une autre dénomination des enthalpies de changement de phase.

Les enthalpies de changement de phase de fusion, vaporisation et sublimation sont aussi appelée *chaleur latente* de fusion, vaporisation et sublimation.

- ◇ Le vocable « latent » fait référence au fait que l'énergie est bien contenue quelque part, prête à servir.

## II.1.iv – entropie de changement de phase

◇ Reprenons la transformation initiale.



◇ Comme le système est homogène en grandeurs intensives (la température et la pression) puisqu'il s'agit d'une transformation isotherme et isobare, nous pouvons utiliser l'identité thermodynamique :

$$dH = T dS + V dP \stackrel{\text{iso}P}{=} T dS \quad \rightsquigarrow \quad dS = \frac{dH}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S = \int \frac{dH}{T} \stackrel{\text{iso}T}{=} \int \frac{dH}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int dH = \frac{\Delta H}{T_0}$$

Lorsqu'un corps passe de la phase ① à la phase ② à température  $T = T_0$  et pression  $P = P_0$  constante, sa variation d'entropie massique vaut :

$$\Delta s_{12} = \frac{\ell_{12}(T_0)}{T_0} \quad \text{où :}$$

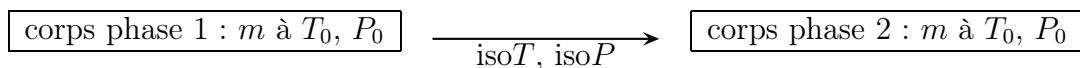
$\ell_{12}(T_0)$  est l'enthalpie de changement de phase à la température  $T_0$  du changement de phase.

◇ Étant donné les signes des enthalpies de changement de phase, nous avons :

- pour une fusion :  $\Delta s_{s \rightarrow \ell} > 0$
- pour une solidification :  $\Delta s_{\ell \rightarrow s} < 0$
- pour une vaporisation :  $\Delta s_{\ell \rightarrow v} > 0$
- pour une liquéfaction :  $\Delta s_{v \rightarrow \ell} < 0$

## II.1.v – variation d'énergie interne

◇ Reprenons la transformation initiale.



◇ Par définition même de l'enthalpie, nous pouvons écrire :

$$U = H - PV \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$

◇ Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre sur le premier principe, le produit  $PV$  est non négligeable uniquement pour la phase vapeur.

◇ Nous obtenons donc :

$$\Delta U_{\text{fusion}} = \Delta H_{\text{fusion}} \quad \text{et} \quad \Delta U_{\text{solidification}} = \Delta H_{\text{solidification}}$$

◇ Lorsqu'il y a une phase vapeur, cela donne, en considérant que la vapeur se comporte comme un gaz parfait :

$$\Delta U_{\text{vaporisation}} = \Delta H_{\text{vaporisation}} - \left( (PV)_{\text{vapeur}} - \cancel{(PV)_{\text{liq}}} \right) = m \ell_{\text{vaporisation}} - n R T_0$$

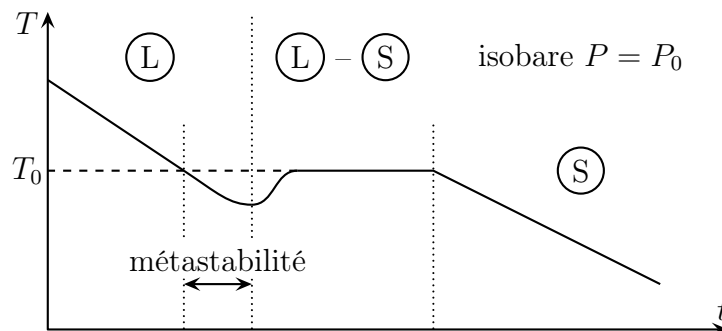


Pour la variation d'énergie interne, il faut retrouver l'expression à chaque fois, contrairement aux variations d'enthalpie et d'entropie qui peuvent être données directement.

## II.2 – Retard à la transition de phase

### II.2.i – résultats

- ◇ Lorsque le refroidissement est lent, en regardant de près l'évolution de la température, nous pouvons constater qu'elle ressemble plutôt à ce qui est représenté ci-dessous.



- ◇ Nous pouvons constater qu'il existe un domaine dans lequel du liquide *ne devrait* pas exister car il est à une température où seul le solide devrait être présent.
- ◇ Dans ces conditions, le liquide est dit *métastable*.

Une phase est dite *métastable* lorsqu'elle n'est pas thermodynamiquement la plus stable mais que des raisons cinétiques empêchent d'évoluer.

### II.2.ii – interprétation

- ◇ Il est très coûteux énergétiquement parlant de **faire apparaître** une interface de type solide / liquide.
- ◇ Il est en revanche beaucoup plus facile au niveau énergétique de faire grossir un solide déjà existant.
- ◇ Il en est de même pour la vaporisation où la formation de la première bulle est énergétiquement défavorisée.

Un corps est dit *surfondu* lorsqu'il est en phase liquide métastable au lieu d'être en phase solide.

Un liquide est dit *surchauffé* lorsqu'il est en phase liquide métastable au lieu d'être en phase vapeur.

### II.2.iii – effets cinétiques célèbres

#### ★ le four à micro-onde

- ◇ Dans la vie de tous les jours, il faut faire attention à la surchauffe de l'eau dans un four à micro-onde.
- ◇ Il peut en effet arriver que suite à un chauffage un peu trop long dans le four, de l'eau dans une tasse soit à  $120\text{ }^\circ\text{C}$  mais n'ait pas commencé à bouillir.
- ◇ Tout ajout d'un élément extérieur (cuillère, sucre en poudre, sachet de thé, ...) fait cesser cette surchauffe et provoque l'ébullition immédiate de l'eau qui peut alors être projetée et provoquer de sérieuses brûlures.

### ★ le diamant

- ◇ Le diamant n'est qu'une variété allotropique du carbone et ce n'est pas la variété la plus stable à pression et température ambiante : le graphite est plus stable.
- ◇ Autrement dit, au bout d'un « certain temps », tous les diamants doivent redevenir des mines de crayons.
- ◇ Cela ne se produit pas car, cinétiquement, cette transformation prend quelques milliards d'années.
- ◇ Ainsi s'il n'est pas thermodynamiquement vrai que le diamant soit éternel, cette affirmation est juste à l'échelle humaine.

### ★ Effet MPEMBA

- ◇ L'expérience montre que de l'eau initialement chaude se solidifie plus vite que de l'eau initialement froide.
- ◇ Cet effet n'est pas pour l'instant entièrement expliqué.
- ◇ Une des pistes est que la convection de l'eau initialement chaude faciliterait les transferts thermiques entre le congélateur et l'eau.

## II.3 – Transformation avec un changement d'état

### II.3.i – méthode

- ◇ Comment calculer une variation de fonction d'état pour une transformation quelconque durant laquelle il y a un changement de phase ?
- ◇ Pour ce faire, nous allons utiliser systématiquement la même méthode :
  - nous allons utiliser le pouvoir des fonctions d'état et donc déterminer la variation des fonctions d'état non sur la transformation réelle mais sur une transformation fictive
  - chaque transformation fictive verra **soit**  $T$  ou  $P$  changer, **soit** un changement de phase se réaliser à  $T$  et  $P$  constant.
  - Le but étant que l'étape « changement de phase » se fasse à la température et pression de référence, celle pour laquelle nous disposerons de données numériques

### II.3.ii – exemple

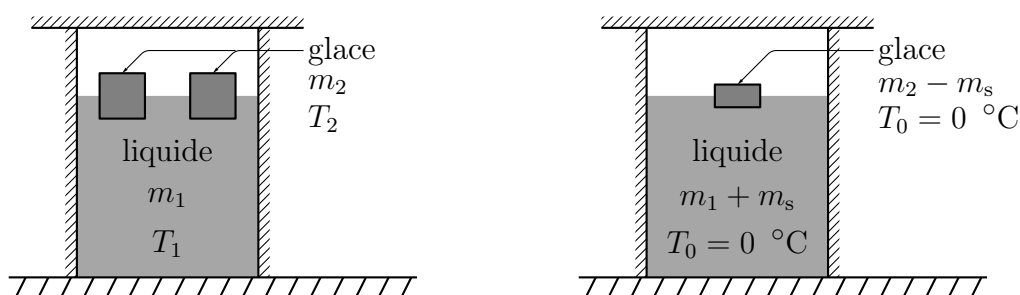
#### ★ expérience – analyse

- ◇ Considérons un calorimètre dans lequel nous mélangeons une masse  $m_1 = 100$  g d'eau liquide à la température  $T_1 = 40$  °C avec une masse  $m_2 = 10$  g d'eau solide à la température  $T_2 = -10$  °C.
- ◇ Sachant que les capacités thermiques massiques de l'eau liquide et solide sont  $c_\ell = 4,18$  J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> et  $c_s = 2,1$  J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> et que l'enthalpie de fusion de l'eau à  $T_0 = 0$  °C vaut  $\ell_{\text{fus}} = 327$  J.g<sup>-1</sup>, cherchons quel est l'état final de l'eau.
- ◇ Analyse physique :
  - étant donné qu'il n'y a pas équilibre thermique initialement entre la glace et l'eau liquide, nous voyons qu'il va y avoir des échanges thermique jusqu'à atteindre l'équilibre, la glace a toute les chances de fondre, au moins en partie
  - l'évolution se passe dans un calorimètre (que nous supposons idéal) donc de manière isobare et sans réaliser de transfert thermique avec l'atmosphère ambiante
  - la transformation de l'ensemble de l'eau est donc adiabatique et sans travail (la dilatation est négligée)
  - les grandeurs pertinentes sont :  $m_1$  et  $m_2$  pour l'extensivité,  $c_\ell$ ,  $c_s$ ,  $\ell_{\text{fus}}$  et  $T_0$  pour le comportement thermique et  $T_1$  et  $T_2$  pour les conditions initiales

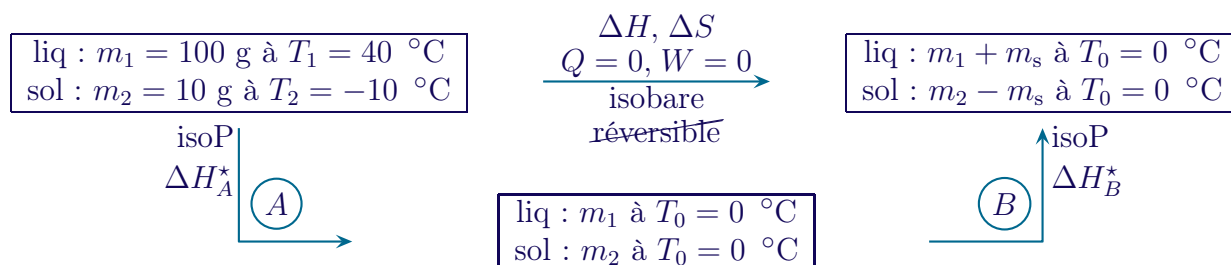
- la transformation n'est *a priori* pas quasistatique et n'est certainement pas réversible
- ◇ Analyse technique :
  - ici nous allons prendre comme système l'ensemble de l'eau
  - chacune des sous partie sera décrite par un seul paramètre intensif : la température
  - comme il s'agit d'une évolution dans un calorimètre, nous utiliserons plutôt l'enthalpie que l'énergie interne
  - ici comme nous ne connaissons pas *a priori* l'état final (coexistence ou non de deux phases) nous allons faire des hypothèses et les vérifier.

★ première hypothèse : coexistence liquide – solide

- ◇ Supposons qu'à la fin il reste de la glace.



- ◇ Nous connaissons donc la température finale et nous devons vérifier que les quantités de solide et de liquides sont possibles grâce au chemin fictif suivant :
- (A) changement des température de l'eau solide et de l'eau liquide afin d'atteindre la température de coexistence des deux phases
  - (B) fusion d'une partie de l'eau solide



- ◇ Calculons la variation d'enthalpie totale :

$$\Delta H = \Delta H_A^* + \Delta H_B^* = 0$$

- ◇ Or, sur chaque transformation fictive nous avons :

$$\rightarrow \Delta H_A^* = m_2 c_s (T_0 - T_2) + m_1 c_{ell} (T_0 - T_1)$$

$$\rightarrow \Delta H_B^* = m_s \ell_{\text{fusion}}$$

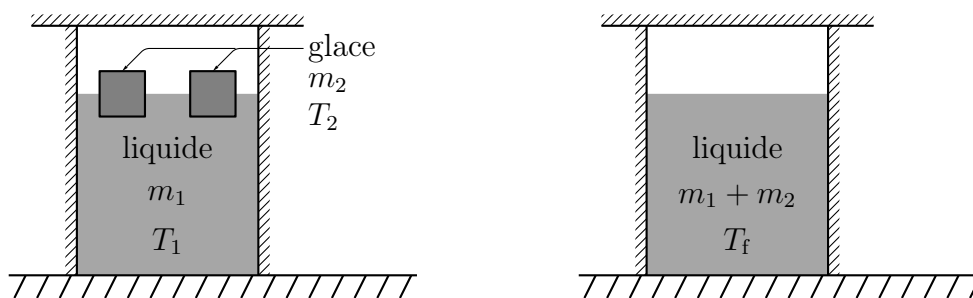
- ◇ Nous obtenons ainsi :

$$m_2 c_s (T_0 - T_2) + m_1 c_{ell} (T_0 - T_1) + m_s \ell_{\text{fus}} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad m_s = -\frac{m_2 c_s (T_0 - T_2) + m_1 c_{ell} (T_0 - T_1)}{\ell_{\text{fus}}} = 50\text{ g}$$

- ◇ Ce résultat n'est évidemment pas possible car il implique qu'il reste une masse  $m_2 - m_s = -40\text{ g}$  d'eau solide.

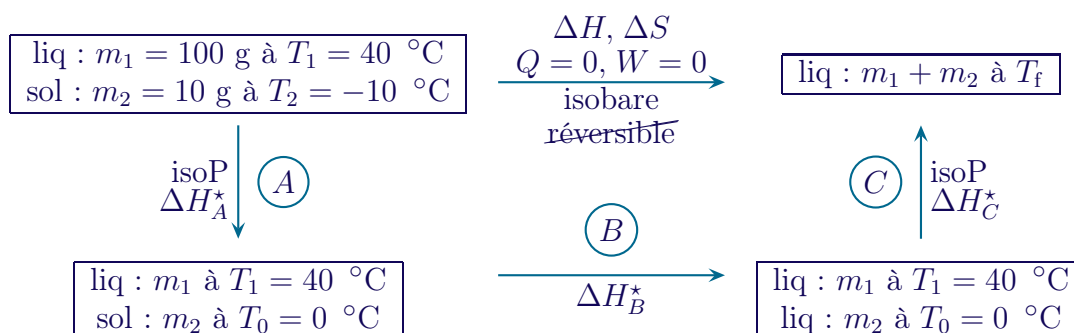
★ deuxième hypothèse : tout est liquide à la fin

◇ La situation est alors la suivante.



◇ Nous ne connaissons pas  $T_f$  et allons donc la calculer grâce au chemin fictif suivant :

- (A) augmentation de la température de l'eau solide jusqu'à la température de changement de phase
- (B) fusion de la totalité de l'eau solide
- (C) égalisation des températures des deux masses d'eau



◇ Or, sur chaque transformation fictive nous avons :

- $\Delta H_A^* = m_2 c_s (T_0 - T_2)$
- $\Delta H_B^* = m_2 \ell_{\text{fusion}}$
- $\Delta H_C^* = m_2 c_s (T_f - T_0) + m_1 c_\ell (T_f - T_1)$

◇ Nous obtenons ainsi :

$$m_2 c_s (T_0 - T_2) + m_2 \ell_{\text{fusion}} + m_2 c_s (T_f - T_0) + m_1 c_\ell (T_f - T_1) = 0$$

◇ Et en isolant  $T_f$  :

$$T_f = \frac{-m_2 c_s (T_0 - T_2) - m_2 \ell_{\text{fusion}} + m_2 c_s T_0 + m_1 c_\ell T_1}{m_2 c_s + m_1 c_\ell} = 28,8 \text{ °C}$$

◇ Cette température étant tout à fait compatible avec l'existence de l'eau liquide sous la pression ambiante, cela confirme l'exactitude de l'hypothèse.

★ bilan entropique

◇ Comme la transformation du système envisagée est adiabatique, l'entropie échangée  $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{front}}}$  est nulle ce qui implique  $\Delta S = S_c$ .

◇ Pour calculer  $\Delta S$ , comme il s'agit d'une fonction d'état, nous allons utiliser les mêmes étapes que pour le calcul de  $\Delta H$ .

◇ Cela donne, avec des techniques usuelles :

→ (A) changement de température d'une phase condensée :  $\Delta S_A^* = m_2 c_s \ln \frac{T_0}{T_2}$

→ (B) changement de phase à  $T_0$  :  $\Delta S_B^* = m_2 \frac{\ell_{\text{fus}}}{T_0}$

→ (C) changement de température de phases condensées :  $\Delta S_A^* = m_2 c_\ell \ln \frac{T_f}{T_0} + m_1 c_\ell \ln \frac{T_f}{T_1}$

◇ Nous obtenons ainsi :

$$\Delta S = m_2 c_s \ln \frac{T_0}{T_2} + m_2 \frac{\ell_{\text{fus}}}{T_0} + m_2 c_\ell \ln \frac{T_f}{T_0} + m_1 c_\ell \ln \frac{T_f}{T_1} = 1,7 \text{ J.K}^{-1}$$

◇ Comme  $\Delta S = S_c$ , nous obtenons  $S_c > 0$ , ce qui confirme le fait que la transformation soit irréversible.



# Le corps pur sous plusieurs phases

## Au niveau du cours

### ★ Les définitions

◇ Sont à savoir :

- phase, solide, liquide, gaz, vapeur, phase condensée, fluide, fluide critique, variété allotropique
- diagramme  $(P,T)$ , point triple, point critique
- pression de vapeur saturante, diagramme de CLAPEYRON, titre
- vapeur sèche, vapeur saturante, vapeur saturante humide, liquide (juste) saturant
- vaporisation, liquéfaction, solidification, fusion, sublimation, condensation
- liquide surchauffé, liquide surfondu
- enthalpie de changement de phase (chaleur latente), entropie de changement de phase

### ★ Les grandeurs

◇ Connaître :

- l'ordre de grandeur de l'enthalpie de vaporisation de l'eau
- les pressions et températures triples et critiques de l'eau

### ★ Les lois

◇ Connaître :

- la représentation qualitative des diagrammes  $(P,T)$  et de CLAPEYRON pour un corps pur usuel et pour l'eau
- le théorème des moments
- l'expression des variations des fonctions d'états pour une transformation isobare, isotherme

### ★ la phénoménologie

◇ Connaître :

- savoir interpréter un diagramme  $(P,T)$ , un diagramme de CLAPEYRON
- connaître les phénomènes cinétiques qui peuvent avoir lieu lors de changement de phase

## Au niveau de l'analyse

### ★ Analyse physique

◇ Il faut savoir repérer si un dispositif est *a priori* probablement sous deux phases ou si c'est *a priori* impossible.

### ★ Analyse technique

◇ Il faut savoir décrire l'état d'un système composé d'un corps pur sous plusieurs phases.

## Au niveau des savoir-faire

### ★ petits gestes

- ◇ Il faut savoir :
- déterminer un état d'équilibre (coexistence de plusieurs phases ou non, proportion de chacune)
  - savoir calculer une variation de fonction d'état lors d'une transformation quelconque avec changement d'état

### ★ exercices classiques

- ◇ Savoir refaire :
- la détermination de l'état de l'eau dans un réacteur thermostaté
  - la détermination expérimentale de l'enthalpie de solidification de l'eau

# Table des matières

|                  |  |           |
|------------------|--|-----------|
| <b>I</b>         | <b>États d'un corps pur</b>                              | <b>1</b>  |
| I-1              | Notion de phase . . . . .                                | 1         |
| I-1 <i>·i</i>    | définition restreinte . . . . .                          | 1         |
| I-1 <i>·ii</i>   | définition générale . . . . .                            | 2         |
| I-2              | Phénoménologie . . . . .                                 | 2         |
| I-2 <i>·i</i>    | courbes de refroidissement isobare . . . . .             | 2         |
| I-2 <i>·ii</i>   | résultats expérimentaux . . . . .                        | 2         |
|                  | pour $P_{\text{III}} < P < P_c$ . . . . .                | 2         |
|                  | pour $P < P_{\text{III}}$ . . . . .                      | 3         |
|                  | pour $P > P_c$ . . . . .                                 | 4         |
| I-2 <i>·iii</i>  | morale . . . . .   | 4         |
| I-3              | Diagramme $(P,T)$ . . . . .                              | 4         |
| I-3 <i>·i</i>    | objectif – construction . . . . .                        | 4         |
| I-3 <i>·ii</i>   | description . . . . .                                    | 5         |
|                  | pour un corps pur usuel . . . . .                        | 5         |
|                  | une exception de taille : l'eau . . . . .                | 6         |
| I-3 <i>·iii</i>  | interprétation . . . . .                                 | 7         |
|                  | un point placé dans le diagramme . . . . .               | 7         |
|                  | placer un point dans le diagramme . . . . .              | 7         |
| I-4              | Description de la coexistence liquide – vapeur . . . . . | 8         |
| I-4 <i>·i</i>    | pression de vapeur saturante . . . . .                   | 8         |
| I-4 <i>·ii</i>   | du nouveau vocabulaire . . . . .                         | 9         |
| I-4 <i>·iii</i>  | diagramme de CLAPEYRON . . . . .                         | 9         |
|                  | construction . . . . .                                   | 9         |
|                  | description . . . . .                                    | 10        |
| I-4 <i>·iv</i>   | théorème des moments . . . . .                           | 10        |
|                  | titre . . . . .  | 11        |
|                  | théorème . . . . .                                       | 11        |
|                  | intérêt . . . . .  | 12        |
|                  | expérience . . . . .                                     | 12        |
| I-5              | Trouver l'état d'un corps pur . . . . .                  | 13        |
| I-5 <i>·i</i>    | analyse . . . . .  | 13        |
| I-5 <i>·ii</i>   | exemple . . . . .  | 14        |
|                  | hypothèse : 100 % de liquide . . . . .                   | 14        |
|                  | hypothèse : 100 % de vapeur . . . . .                    | 15        |
|                  | hypothèse : coexistence liquide – vapeur . . . . .       | 15        |
|                  | morale . . . . .   | 15        |
| <b>II</b>        | <b>Transitions de phase d'un corps pur</b>               | <b>16</b> |
| II-1             | Variations des fonctions d'état . . . . .                | 16        |
| II-1 <i>·i</i>   | définitions . . . . .                                    | 16        |
| II-1 <i>·ii</i>  | la transformation envisagée : l'isobare . . . . .        | 16        |
| II-1 <i>·iii</i> | enthalpie de changement de phase . . . . .               | 16        |
|                  | définition . . . . .                                     | 16        |
|                  | interprétation . . . . .                                 | 17        |
| II-1 <i>·iv</i>  | entropie de changement de phase . . . . .                | 18        |
| II-1 <i>·v</i>   | variation d'énergie interne . . . . .                    | 18        |
| II-2             | Retard à la transition de phase . . . . .                | 19        |

---

|          |   |    |
|----------|---|----|
| II.2.i   | résultats . . . . .   | 19 |
| II.2.ii  | interprétation . . . . .                                    | 19 |
| II.2.iii | effets cinétiques célèbres . . . . .                        | 19 |
|          | le four à micro-onde . . . . .                              | 19 |
|          | le diamant . . . . .  | 20 |
|          | Effet MPEMBA . . . . .                                      | 20 |
| II.3     | Transformation avec un changement d'état . . . . .          | 20 |
| II.3.i   | méthode . . . . .   | 20 |
| II.3.ii  | exemple . . . . .   | 20 |
|          | expérience – analyse . . . . .                              | 20 |
|          | première hypothèse : coexistence liquide – solide . . . . . | 21 |
|          | deuxième hypothèse : tout est liquide à la fin . . . . .    | 22 |
|          | bilan entropique . . . . .                                  | 22 |