

PT PHYSIQUE

THERMO 4

**Changement d'état du
corps pur**



OBJECTIFS DU CHAPITRE

- À la fin de ce chapitre, vous devez être capable de :
 - nommer un changement d'état de corps pur ;
 - relier les *enthalpies et entropies massiques de changement d'état* à une température donnée ;
 - expliciter les *critère d'équilibre et d'évolution d'un changement d'état* à l'aide des potentiels chimiques ;
 - expliciter la *règle des moments* et l'appliquer aux divers diagrammes de fluides réels ;
 - tracer l'allure des divers *diagrammes de fluides réels* du programme.

$$h_e = p_i + p_{th} \quad \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+} + \text{Zn}^{+} \quad \text{rot } E = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_{\theta})$$

$$H(j\omega) = d \frac{\sum_k b_k z^{-k}}{\sum_j a_j z^{-j}} = \exp\left(\sum_k \frac{b_k}{j\omega - p_k}\right)$$

$$\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0} \quad H_{ALI} = \frac{d\mu_0}{\Delta_{vap} T_{vap}} \quad \frac{\mu_0}{\Delta_{vap} T_{vap}}$$

$$\text{div } \vec{A} = 0 \quad \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0} \quad \frac{\mu_0}{\Delta_{vap} T_{vap}} \quad \frac{\mu_0}{\Delta_{vap} T_{vap}}$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} = -S \quad \frac{\mu_0}{\Delta_{vap} T_{vap}} \quad \frac{\mu_0}{\Delta_{vap} T_{vap}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad \frac{\mu_0}{\Delta_{vap} T_{vap}} \quad \frac{\mu_0}{\Delta_{vap} T_{vap}}$$

$$+ (|\eta_{Ox}(i)| + |\eta_{Red}(i)|) \mathcal{E} V_i$$

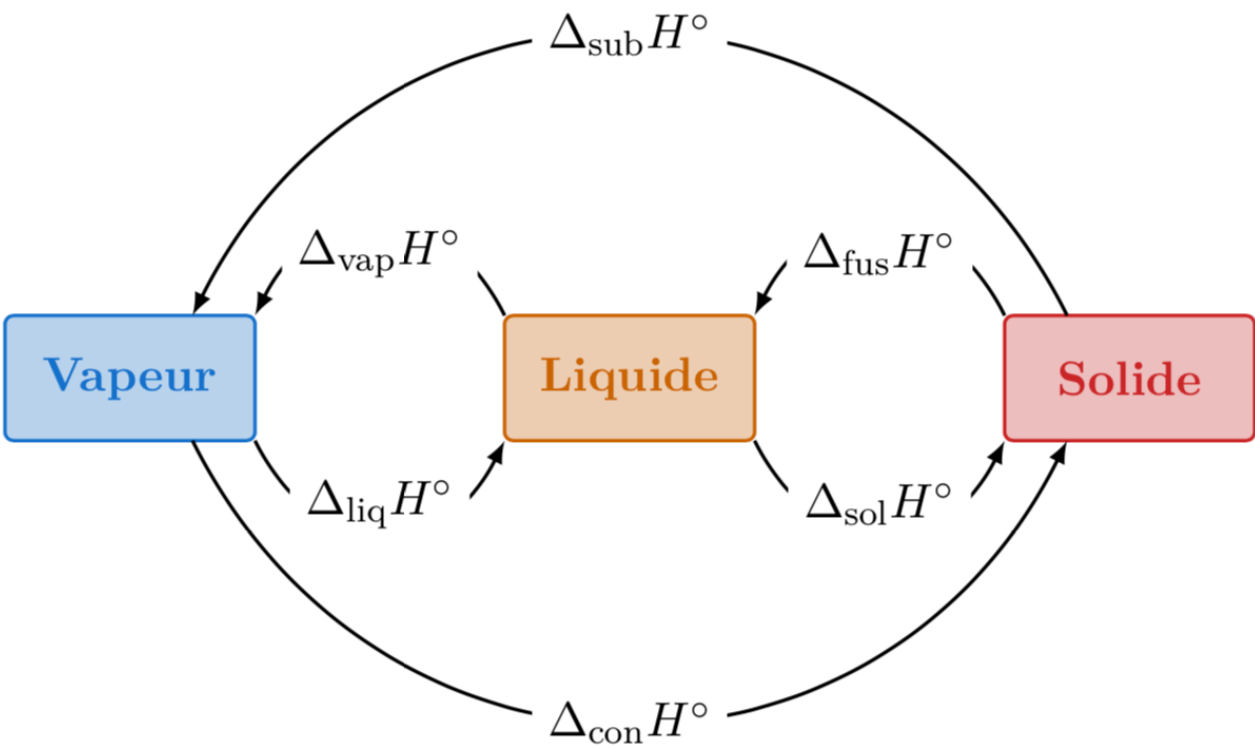
PHASE ET CHANGEMENT D'ÉTAT

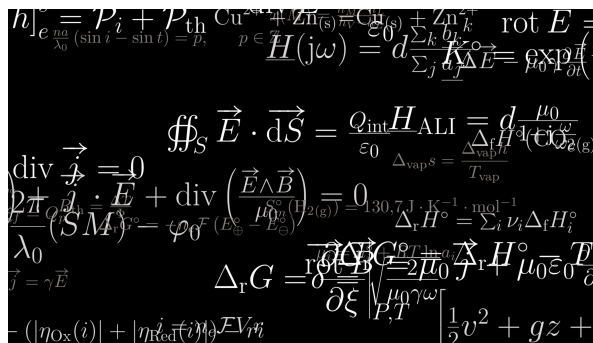
Phase

On appelle *phase* un milieu dont les propriétés varient de façon continue dans l'espace. La résolution spatiale permettant de juger de cette continuité est celle de l'échelle mésoscopique.

Changement d'état

On appelle *transition de phase* ou *changement d'état* la transformation thermodynamique conduisant tout ou partie du système thermodynamique à évoluer d'une phase à l'autre.





ENTHALPIE ET ENTROPIE DE CHANGEMENT D'ÉTAT

Enthalpie massique de changement d'état

Lors de la transition de phase $A_\alpha = A_\beta$ du corps pur A, réalisée à la température T , on appelle *enthalpie massique de changement d'état* la grandeur :

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h(T) = h_\beta(T) - h_\alpha(T)$$

avec :

- h_β est l'enthalpie massique de la phase β seule ;
- h_α est l'enthalpie massique de la phase α pure.

Entropie massique de changement d'état

Lors de la transition de phase $A_\alpha = A_\beta$ du corps pur A, réalisée à la température T , on appelle *entropie massique de changement d'état* la grandeur :

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} s(T) = s_\beta(T) - s_\alpha(T)$$

avec :

- s_β est l'entropie massique de la phase β seule ;
- s_α est l'entropie massique de la phase α pure.

APPORT ÉNERGÉTIQUE ET ENTROPIQUE D'UN CHANGEMENT D'ÉTAT

Enthalpie massique de changement d'état & énergie thermique massique

Lors de la transition de phase $A_\alpha = A_\beta$ du corps pur A, réalisée à la température $T_{\alpha \rightarrow \beta}$, l'énergie par unité de masse q nécessaire pour réaliser le changement d'état de façon réversible est :

$$q = \frac{Q}{m} = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h$$

Lien entre enthalpie et entropie massiques de changement d'état

Lors de la transition de phase $A_\alpha = A_\beta$ du corps pur A, réalisée à la température $T_{\alpha \rightarrow \beta}$, l'enthalpie et l'entropie massique de changement d'état sont de même signe et liés par la relation :

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} s = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h}{T_{\alpha \rightarrow \beta}}$$

EXERCICE D'APPLICATION I

On donne ci-dessous le diagramme $(\log P, h)$ de l'eau, dans lequel on s'intéresse à la courbe isotherme qui est confondue avec l'isobare $P = 1$ bar dans la zone d'équilibre $L \rightleftharpoons V$.

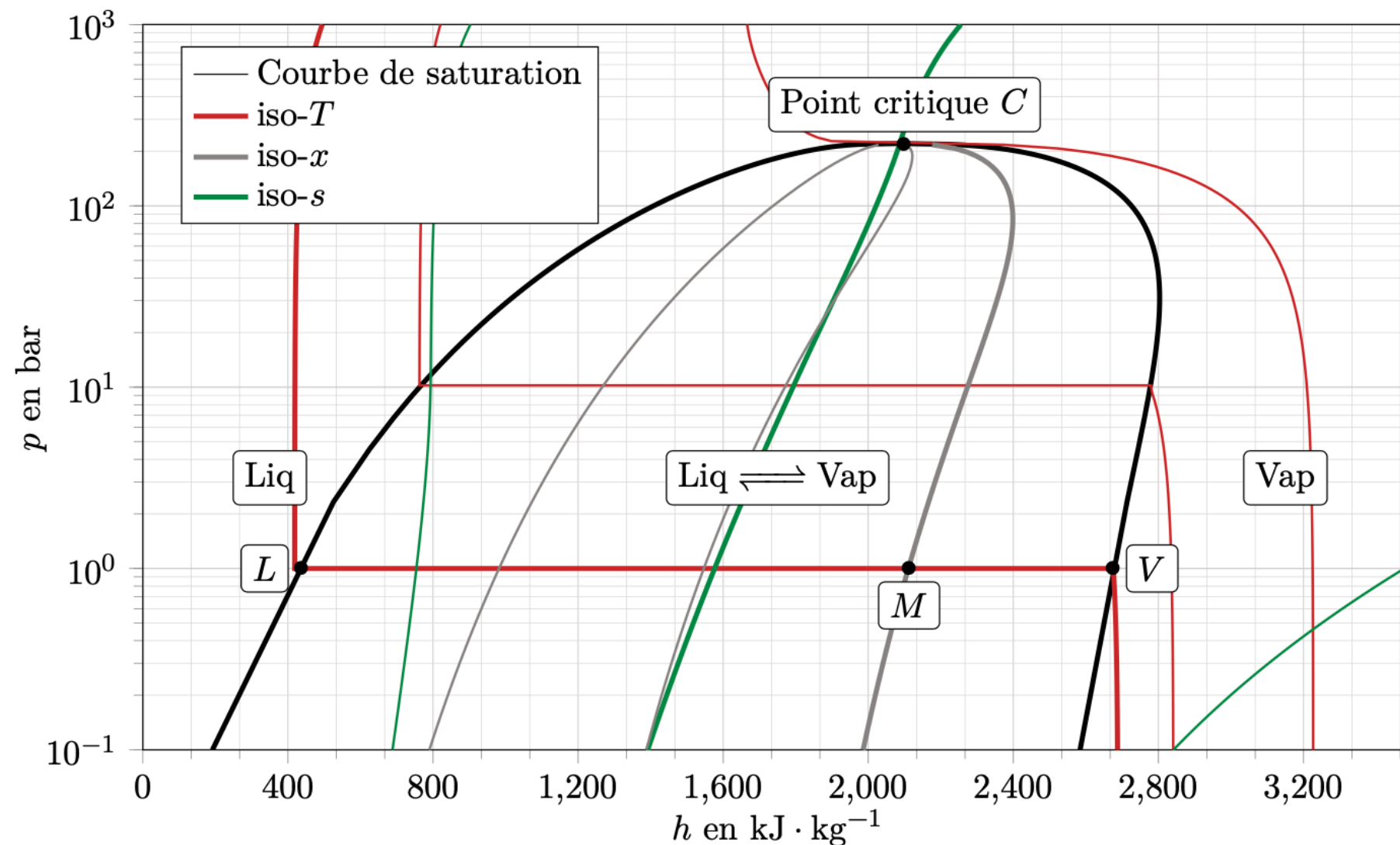
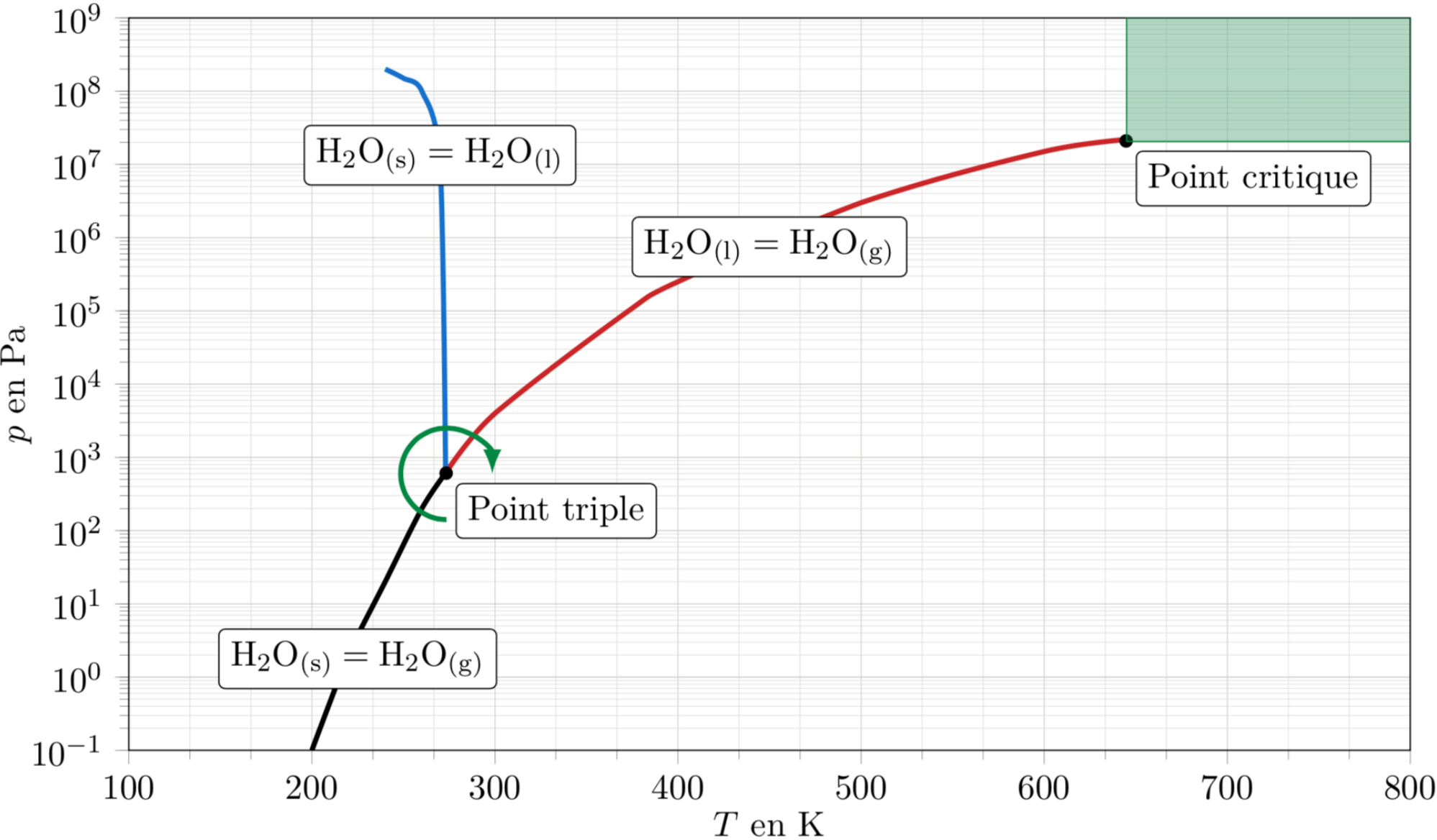


Fig. 4.1 – Diagramme des frigorisites de l'eau

1. Quelle est la valeur de la température de cette courbe isotherme ?
2. Déduire du diagramme la valeur de l'enthalpie massique de liquéfaction $\Delta_{\text{liq}} h$.
3. En déduire la valeur de $\Delta_{\text{liq}} s$.

$$h]_e^{\text{na}} = \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{\text{th}}$$
$$e^{\frac{\text{na}}{\lambda_0} (\sin i - \sin t)} = p,$$
$$p \in \mathbb{H}(\mathbb{J}\omega) = d_{\sum_j \frac{b_j}{\omega_j}} \exp\left(\frac{\text{rot } E}{\sum_j \frac{b_j}{\omega_j}}\right)$$
$$\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{q_{\text{int}}}{\varepsilon_0}$$
$$\Delta_{\text{vap}} s = \frac{\mu_0}{T_{\text{vap}}}$$
$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$
$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ$$
$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} = 0$$
$$\frac{1}{2} v^2 + gz +$$

VARIANCE ET DIAGRAMME (P, T) DE L'EAU



$$\begin{aligned}
 n]_e^{\frac{na}{\lambda_0}} &= \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{th} \\
 \frac{Cu^{2+} + Zn^{2+}}{p} &\in \frac{H(j\omega)}{d_{\sum_j}^{\frac{b_l}{\lambda_f}} K_{\Delta E}} = \exp\left(\frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}\right) \\
 \text{rot } E &= \frac{1}{\epsilon_0} \frac{H_{ALI}}{\Delta_{vap} s} = \frac{d_{\frac{\mu_0}{\Delta_{vap} s}}}{T_{vap}} \\
 \text{div } \vec{E} &= 0 \\
 \text{div } \left(\frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0^2} \right) &= 0 \\
 \Delta_r G &= \frac{1}{\partial \xi} \sqrt{\mu_0 \gamma \omega} \left| \frac{1}{2} v^2 + gz + \right.
 \end{aligned}$$

CRITÈRE D'ÉQUILIBRE ET D'ÉVOLUTION D'UN CORPS PUR SOUS DEUX PHASES

Critère d'évolution d'un corps pur diphasé

Un système composé d'un corps pur A diphasé, hors équilibre, évolue jusqu'à la disparition totale de sa phase de potentiel chimique μ le plus élevé.

Critère d'équilibre d'un corps pur diphasé

Un système composé d'un corps pur A diphasé, est à l'équilibre, si et seulement si le potentiel chimique μ de chaque phase est de valeur identique.
Cet équilibre est alors possible quelles que soient les proportions des deux phases.

EXERCICE D'APPLICATION 2

On donne les enthalpies libres massiques du carbone graphite g_{gra} et du carbone diamant g_{dia} en fonction de la température et de la pression :

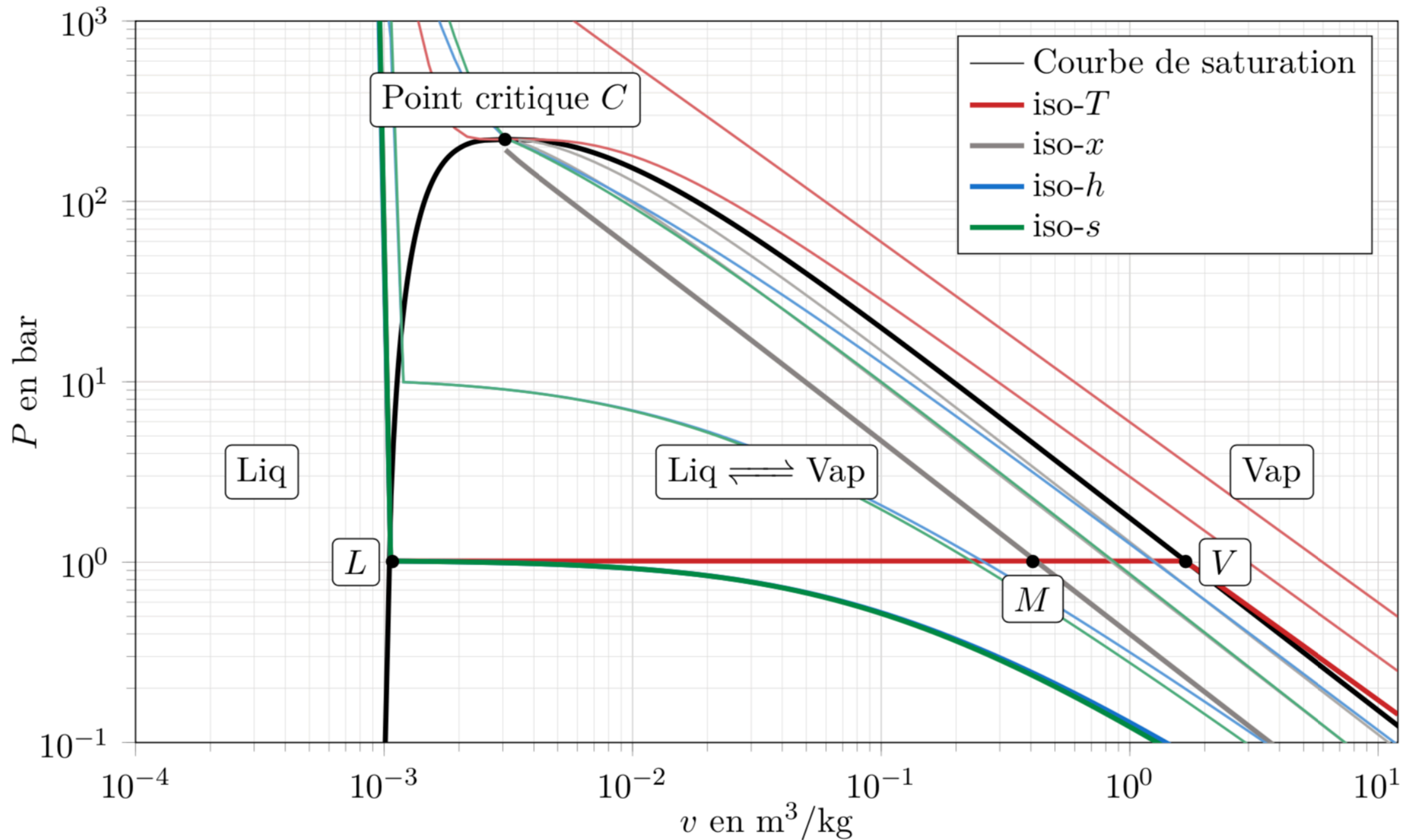
$$g_{\text{gar}} = 32,8 \times 10^6 - 474,5T + 440,5 \times 10^{-6}(P - P^\circ)$$

$$g_{\text{dia}} = 32,9 \times 10^6 - 203,2T + 284,7 \times 10^{-6}(P - P^\circ)$$

où $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$.

1. Quelle est l'unité du coefficient devant T ? Même question pour le coefficient devant $(P - P^\circ)$?
2. Quelle est la variété thermodynamique la plus stable à la pression de $P = P^\circ$ et à la température $T_0 = 298 \text{ K}$? Qu'en concluez-vous ?
3. Déterminer et tracer la courbe d'équilibre $p = f(T)$ des phases diamant et graphite.
4. Identifier les domaines de stabilité du diamant et du graphite.
5. La synthèse du diamant est réalisée en portant un mélange de graphite et d'un métal à $T = 1500^\circ \text{C}$. Quelle pression faut-il atteindre pour effectuer cette synthèse ?

$$h)_{\frac{n\pi}{\lambda_0}(\sin i - \sin t)} = \frac{p_{\text{th}}}{p} \frac{\text{Cu}^{\text{Cu}^{+}} + \text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{\text{Zn}^{+}}}{H(\text{j}\omega)} \text{rot } E = \frac{d}{d\omega} \frac{k}{\sum_j \frac{b_j}{-j}} \frac{\omega_0}{\omega} \exp \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \frac{1}{\text{rot}} \right)$$



ÉQUILIBRE LIQUIDE — VAPEUR : DIAGRAMME DE CLAPEYRON

Allure des modèles limites

On retiendra les relations suivantes :

- Courbes isothermes :
 - Gaz parfait : $Pv = \frac{RT}{M} \Rightarrow \log P = -\log V + \text{cste}$, soit une droite de pente -1 ;
 - Liquide incompressible $v = \text{cste} \Rightarrow \log v = \text{cste}$, soit une droite verticale ;
 - Mélange liquide-vapeur : isotherme et isobare se confondent.
- Courbes isenthalpes :
 - Gaz parfait : $dh = c_P dT$ et une isenthalpe est également une isotherme ;
 - Liquide incompressible $dh = c dT$ et une isenthalpe est également une isotherme.

- La règle des moments s'écrit :

$$x_{(g)} = \frac{v_M - v_L}{v_G - v_L}$$

$$\begin{aligned}
 n]_e^{\text{na}} &= \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{\text{th}} \\
 \frac{1}{\lambda_0} (\sin i - \sin t) &= p, \\
 p &\in \mathbb{R} \\
 H(j\omega) &= d \frac{\sum_k b_k}{\sum_j a_j} \\
 \text{rot } E &= \exp \left(\frac{1}{\mu_0} \right) \\
 \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} &= \frac{Q_{\text{int}}}{\epsilon_0} \\
 \Delta_{\text{vap}} s &= \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}} \\
 \text{div } \vec{A} &= 0 \\
 2\pi \vec{A} \cdot \vec{E} + \text{div} \left(\frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} \right) &= 0 \\
 \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,P} &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,M} \\
 \lambda_0 &= \frac{1}{\gamma E} \\
 \Delta_r G &= 0 \\
 \frac{\partial G}{\partial \xi} &= 0 \\
 \frac{1}{2} v^2 + gz &+
 \end{aligned}$$

ÉQUILIBRE LIQUIDE — VAPEUR : DIAGRAMME ENTROPIQUE

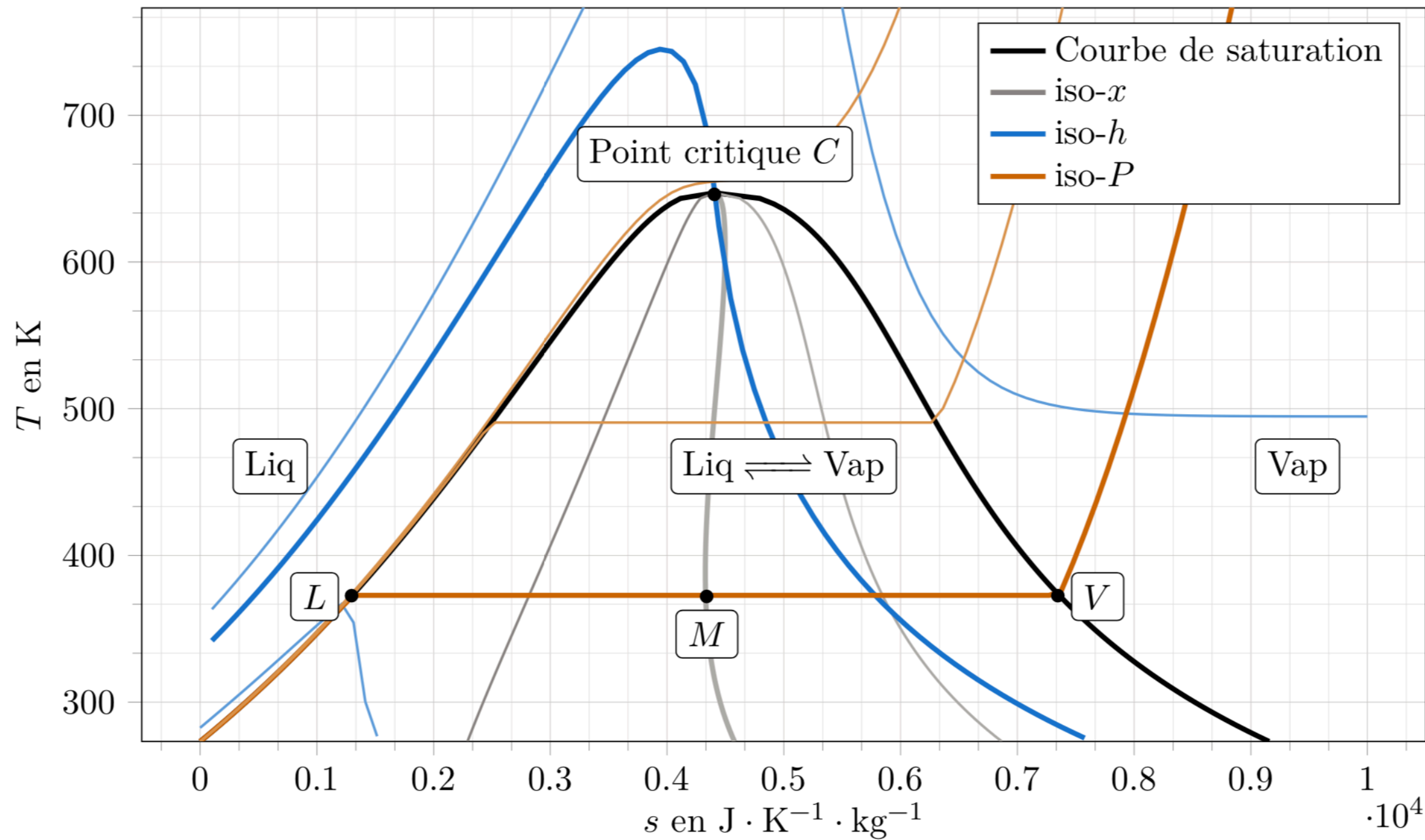


Diagramme entropique de l'eau

ÉQUILIBRE LIQUIDE — VAPEUR : DIAGRAMME ENTROPIQUE

Allure des modèles limites

On retiendra les relations suivantes :

- Courbes isobares :
 - Gaz parfait : $dh = Tds \Rightarrow T \propto e^{\frac{s}{c_p}}$, soit l'allure d'une exponentielle croissante ;
 - Liquide incompressible : $dh = Tds \Rightarrow T \propto e^{\frac{s}{c}}$, soit l'allure d'une exponentielle croissante ;
 - Mélange liquide-vapeur : les courbes isothermes et isobares se confondent.
- Courbes isenthalpes :
 - Gaz parfait : $dh = c_p dT$ et une isenthalpe est également une isotherme horizontale ;

- La règle des moments s'écrit :

$$x_{(g)} = \frac{s_M - s_L}{s_G - s_L}$$

$$\begin{aligned}
 n]_e^{\frac{na}{\lambda_0}} &= \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{th} \\
 \frac{na}{\lambda_0} (\sin i - \sin t) &= p, \quad p \in \mathbb{R} \\
 H(j\omega) &= d \frac{\sum_k b_k z^{-k}}{\sum_j a_j z^{-j}} = \exp\left(\int_{\gamma} \frac{f(s)}{g(s)} ds \right) \\
 \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} &= \frac{q_{int}}{\epsilon_0} \\
 \Delta_{vap} s &= \frac{\Delta_{vap} h}{T_{vap}} \\
 \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ + RT \ln Q \\
 \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ + RT \ln Q \\
 \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ + RT \ln Q
 \end{aligned}$$

ÉQUILIBRE LIQUIDE — VAPEUR : DIAGRAMME DE MOLLIER

Allure des modèles limites

On retiendra les relations suivantes :

- Courbes isobares :
 - Gaz parfait : $dh = Tds \Rightarrow T = T_0 e^{\frac{s-s_0}{c_p}} \Rightarrow h(s) = cT_0 \left(e^{\frac{s-s_0}{c_p}} - 1 \right) + h_0$, soit l'allure d'une exponentielle croissante.
- Courbes isothermes :
 - Gaz parfait : $dh = c_p dT$ et une isotherme est également une isenthalpe horizontale.

$$h]_e^{\text{na}} = \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{\text{th}} \quad \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Zn}^{2+} \quad \text{rot } E =$$

$$\frac{H(j\omega)}{d} = \frac{d}{d} \quad \text{rot } E = \frac{d}{d} \quad \text{rot } E = \frac{d}{d}$$

$$\text{div } \vec{E} = 0 \quad \text{div } \vec{E} = 0 \quad \text{div } \vec{E} = 0 \quad \text{div } \vec{E} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}} \right)$$

$$+ (|\eta_{\text{Ox}}(i)| + |\eta_{\text{Red}}(i)|) \quad \text{EV}_{\text{H}}$$

ÉQUILIBRE LIQUIDE — VAPEUR : DIAGRAMME DES FRIGORISTES

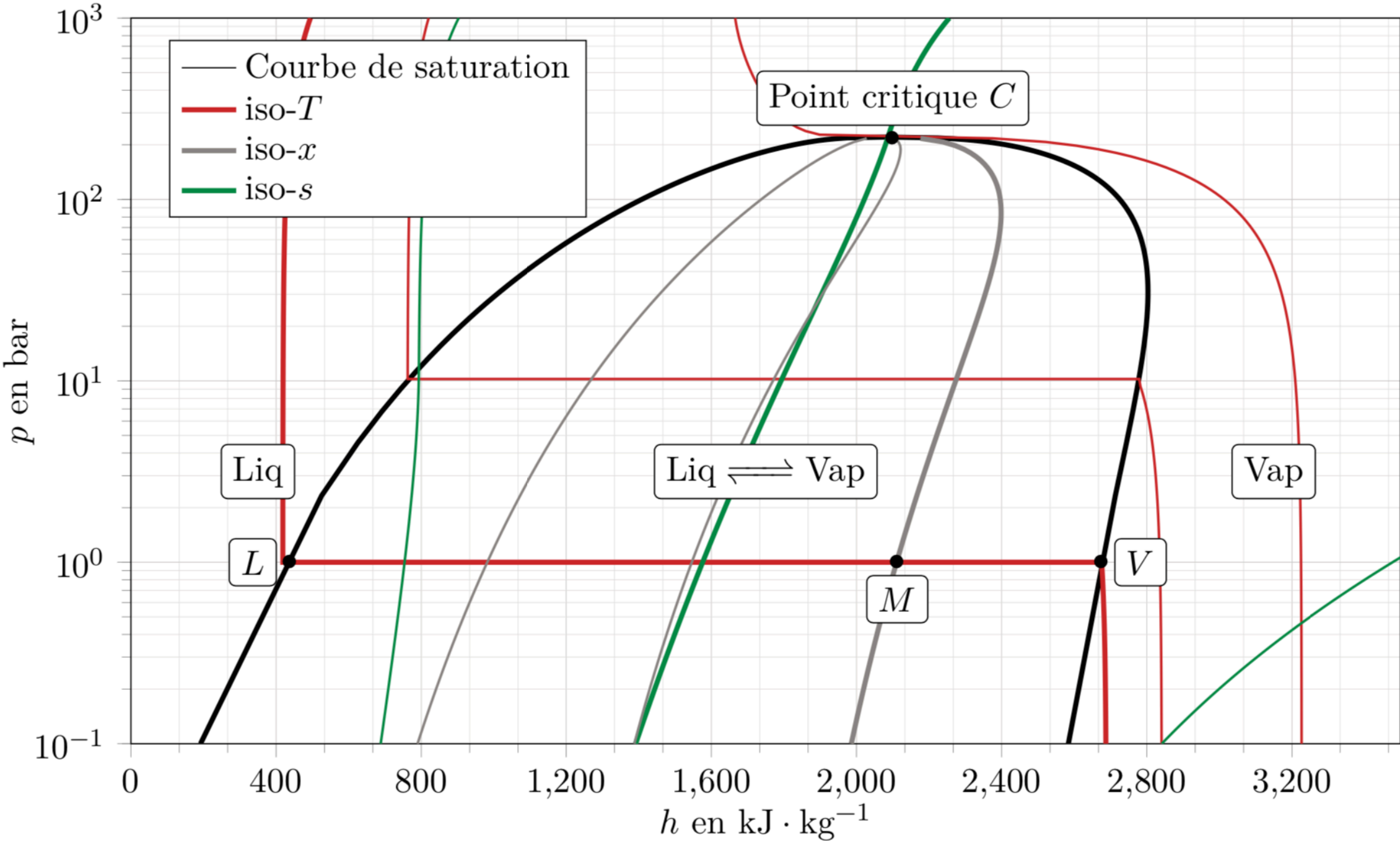


Diagramme des frigorisistes de l'eau

ÉQUILIBRE LIQUIDE — VAPEUR : DIAGRAMME DE CLAPEYRON

Allure des modèles limites

On retiendra les relations suivantes :

– Courbes isothermes :

- Gaz parfait : $dh = c_p dT$ et une isotherme est une isenthalpe, soit une droite verticale ;
- Liquide incompressible : $dh = cdT$ et une isotherme est une isenthalpe, soit une droite verticale ;
- Mélange liquide vapeur : les courbes isothermes se confondent avec les isobares.

- La règle des moments s'écrit :

$$x_{(g)} = \frac{h_M - h_L}{h_G - h_L}$$

EXERCICE D'APPLICATION 3

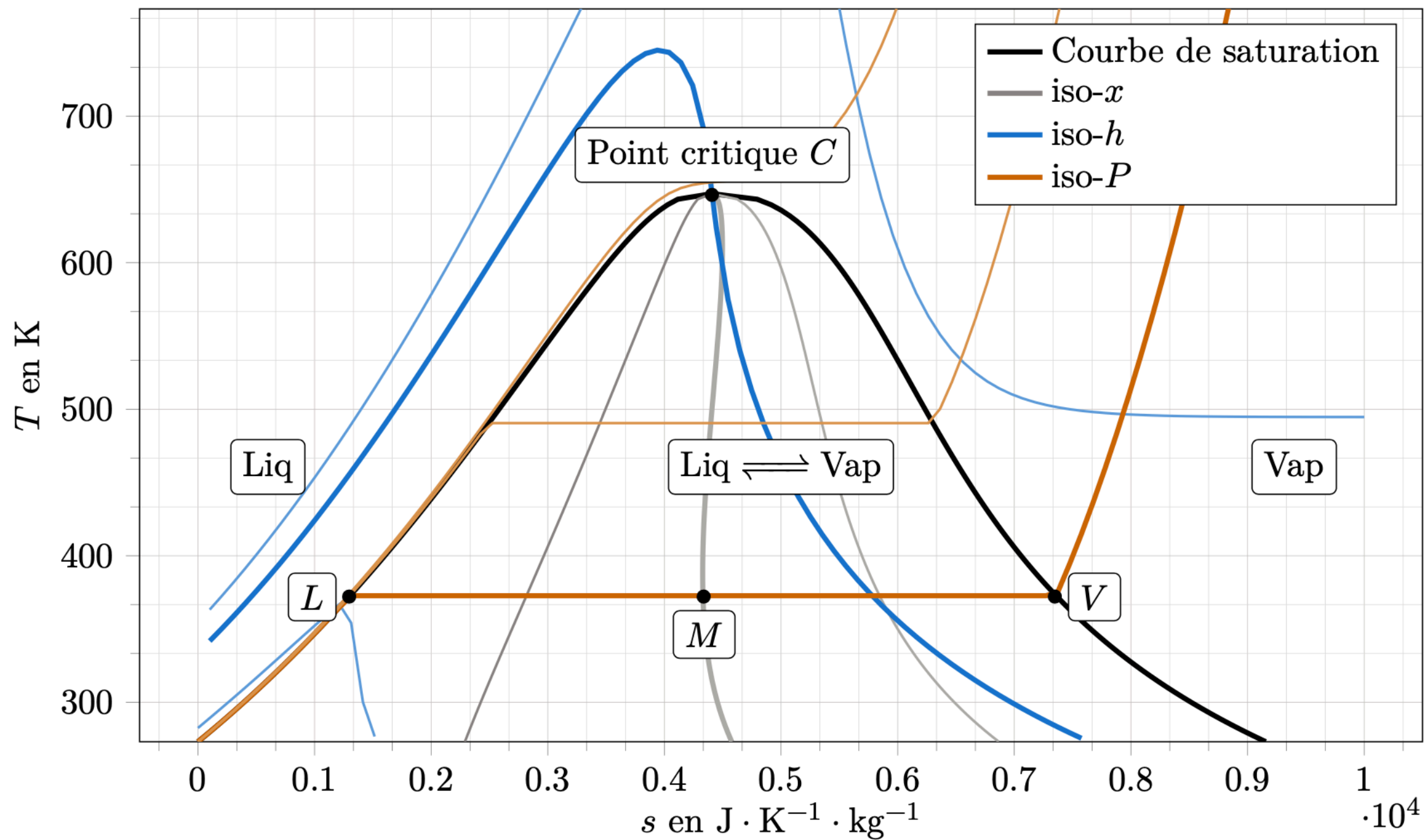


Fig. 4.3 – Diagramme entropique de l'eau

1. Pour chacun des diagrammes fournis, déterminer la fraction massique en vapeur du point noté M .