

Chap 4: Transition de phase d'un corps pur

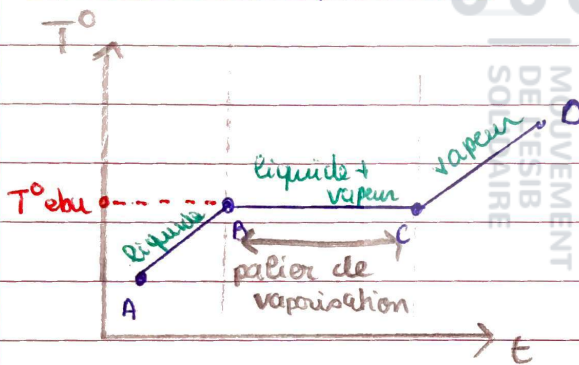


Grandeur massique

Pour l'étude des transition de phase, on travaillera avec des grandeurs massique, elles présentent une discontinuité lors de la transition

$$v \text{ (Volume massique)} = \frac{V}{m} \quad u = \frac{U}{m} \quad s = \frac{S}{m} \quad h = \frac{H}{m}$$

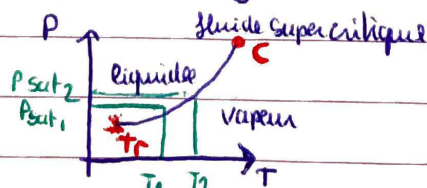
Etude de la vaporisation



- AB: état liquide, la $T^\circ \nearrow$
- B: T° ébu est atteint, la première goutte de vapeur apparaît
- BC: $T^\circ \text{ ébu} = \text{cte}$, c'est le palier de vaporisation, liquide et vapeur coexistent
- CD: Etat vapeur

Le palier de vaporisation est caractérisé par une T° fixe appelée $T^\circ \text{ ébu}$ relative à une pression fixe appelée pression à vapeur saturante p^*

En répétant une expérience à $T^\circ \neq$, on détermine l'allure de la courbe $P_{\text{sat}} = f(T^\circ)$



T_r = pt triple, 3 phases coexistent
 T_c = pt critique, ni liquide ni vapeur, état intermédiaire

On remarque que à chaque $T^\circ \text{ ébu}$ correspond une P^*

si $P < P_{\text{sat}}$: Le système ne contient que de la vapeur, qualifié vapeur sèche

si $P > P_{\text{sat}}$: Le système ne contient que du liquide

$P = P^*$: liquide et vapeur coexistent.

Au he methode de vaporisation

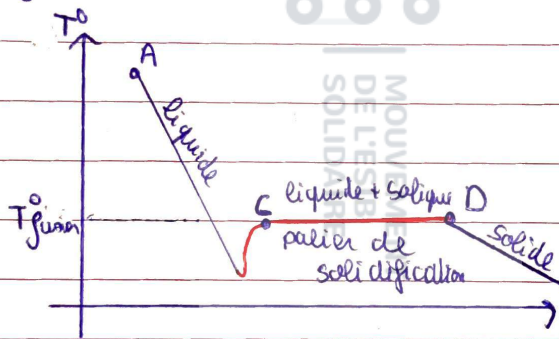
Ebullition : c'est une transformation rapide, et c'est un phénomène volumique

Evaporation : phénomène surfacique, les molécules à la surface passe d'un état condensé à un état dispersé

Remarque : Retard à l'ébullition, c'est quand $T^{\circ} > T_{\text{ebul}}$ mais il ya pas apparition de vapeur, il faut insufler une bulle d'air à l'intérieur du liquide pour provoquer une violente ébullition.

Etude de la fusion ou solidification

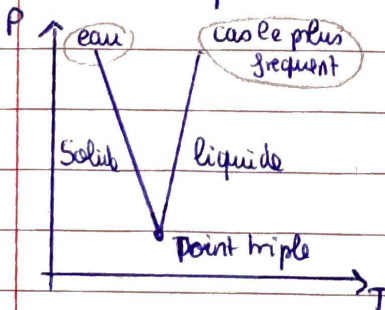
solidification de l'étain:



On refroidit l'étain sous pression atmosphérique, on remarque que la $T^{\circ} \downarrow$ jusqu'à même de passe la T° fusion. C'est un phénomène de surfusion, état métastable. Il suffit d'ajouter un germe de cristallin liquide pour provoquer une solidification instantanée

Equilibre solide - Liquide

L'équilibre solide - liquide ayant lieu en phase condensée, la variation de pression a peu d'influence sur l'étude de l'équilibre, la T° d'équilibre varie très peu.

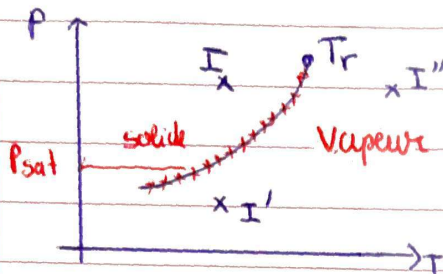


$$\tan \text{eau} < 0$$

$$\tan \text{autre} > 0$$

Sublimation

Cette étude est analogue à celle du liquide-vapeur. Par différence avec la courbe de vaporisation la courbe de sublimation possède uniquement un seul pt limite qui le point triple



I (Etat solide) $\xrightarrow{\text{dilater}}$ I' (Etat vapeur)
I (Etat solide) $\xrightarrow{\text{chauffer}}$ I'' (Etat vapeur)

Diagramme d'équilibre d'un corps pur

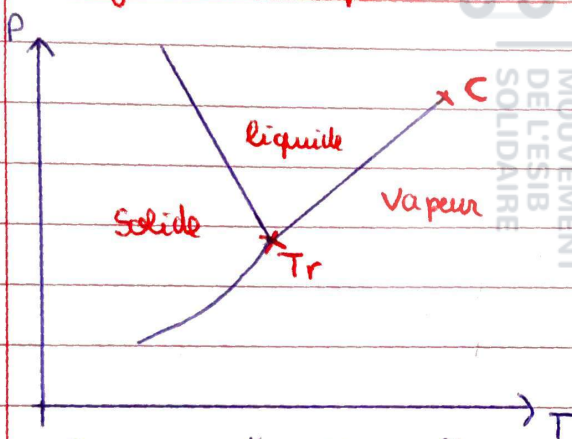


Diagramme d'équilibre de l'eau

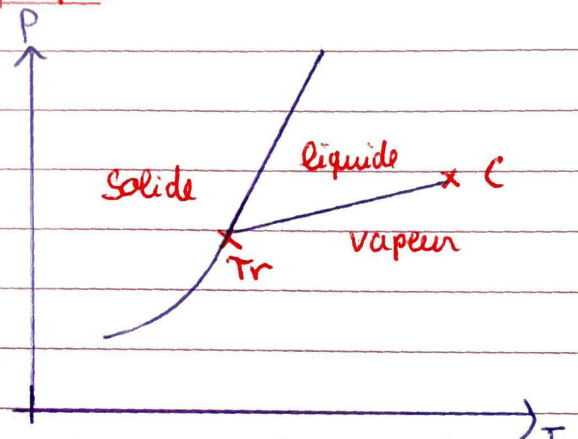


Diagramme d'équilibre d'un corps quelconque

Etude thermodynamique d'une transition de phase

1) L'Enthalpie:

Lorsqu'un corps change de phase, il absorbe ou produit de la chaleur.

L'enthalpie massique de changement d'état est la quantité de chaleur qu'il faut fournir par unité de masse du corps pour la transition de phase

$A_1 \rightarrow A_2$; $h_2 \rightarrow 2(T)$ elle est latente car elle est cachée dans le corps pour avant d'être libérée pour la transition

$$\Delta H \approx Q_p = m h_2 \rightarrow 2(T) = m \Delta h = \boxed{m (h_2(T) - h_1(T))}$$

$$W = -\int p^* dV = -p^* (V_2 - V_1) = -p^* (m v_2 - m v_1)$$

$$\Delta U = -p^* (m v_2 - m v_1) + m (h_2(T) - h_1(T))$$

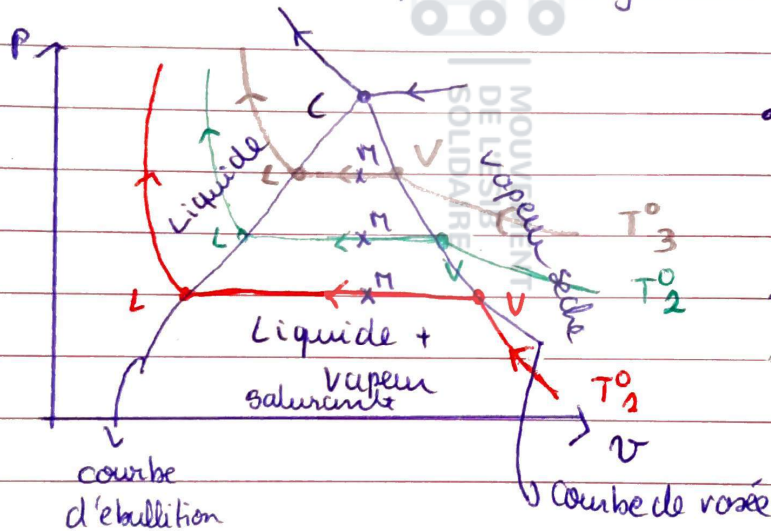
$$\frac{\Delta U}{m} = \Delta u = -p (v_2 - v_1) + (h_2(T) - h_1(T))$$

$$\Delta S = S_{ech} + S_{cré} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{m \Delta h_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

$$\Delta s = \frac{\Delta S}{m} = \frac{h_2(T) - h_1(T)}{T}$$

Liquefaction des gaz

Une succession d'expérience isotherme à $T \neq$, un manomètre permet de mesurer la pression du gaz. On ... le gaz:



• $T_r < T^0 < T_c^0$ et $p < p^*$
et $v > v_g \Rightarrow$ Vapeur sèche

• $p = p^*$ $v_l < v < v_g$
↳ mélange liquide-vapeur

• $p > p^*$ $v < v_g$
↳ liquide

V: 1^{er} goutte de liquide } LV: palier de liquéfaction
L: dernière vapeur

Volume massique v du mélange liquide-vapeur:

$$v_{\text{mélange}} \Rightarrow V = m v \quad m = m_f + m_v$$

$$v = \frac{m_f v_f + m_v v_v}{m}$$

on pose $x_v = \frac{m_v}{m} \rightarrow$ masse vapeur sèche ; titre massique en vapeur

$$\hookrightarrow \frac{m_f}{m} = 1 - x_v$$

$$v = (1 - x_v) v_f + x_v v_v$$

$$x_v = \frac{v - v_f}{v_v - v_f} = \frac{LV}{v_v - v_f}$$

$x_v = 1 \Rightarrow$ vapeur sèche

$x_v = 0 \Rightarrow$ liquide

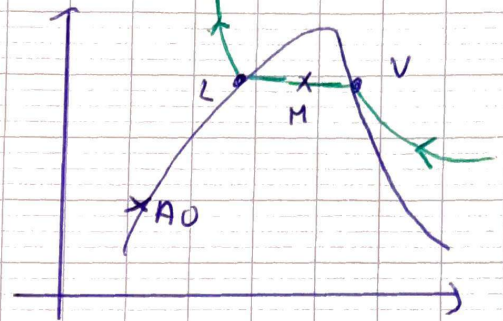
Fonction d'état massique (système diphasé)

Energie Interne massique: $u = \frac{U}{m} \Rightarrow u = mU = m_e U_e + m_v U_v$
 $\hookrightarrow u = \frac{m_e}{m} u_e + \frac{m_v}{m} u_v$

$$u = (1 - x_v) u_e + x_v u_v$$

$$h = (1 - x_v) h_e + x_v h_v$$

$$s = (1 - x_v) s_e + x_v s_v$$



On choisit un pt $A_0 (u_0, h_0, s_0, T_0)$

$$h_M = h_{A_0} + x_v \Delta_{\text{vap}} h(T) + c_p (T - T_0)$$

$$s_M = s_{A_0} + \frac{x_v \Delta_{\text{vap}} h(T)}{T} + c_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$u_M = u_{A_0} + c_p (T - T_0) + x_v \left(\Delta_{\text{vap}} h(T) - \frac{RT}{M} \right)$$