

18/11/2019

Partie I : Thermodynamique

PARTIE I.4 : Changements d'état

Chapitre I.4.1 :

Changements d'état du corps pur

Problématique

1BCPST :

Introduction qualitative aux changements d'état des corps purs

- ➔ Diagrammes (P,T) et (P,v)
- ➔ Variance

2BCPST :

Approche quantitative

- ➔ Apport de l'enthalpie libre G : sens d'évolution
- ➔ Transferts énergétiques (H) et variation d'entropie (S)

Plan du cours

1 – Outils de description des changements d'état des corps purs

Vocabulaire

Outils graphiques

Théorème des moments

2 – Variance

3 – Approche thermodynamique

Condition d'équilibre ou d'évolution

Grandeurs numériques de changement d'état

1. Outils de description des chgts d'état

1.1. Vocabulaire

- ***Noms des transformations***
- ***Classement par entropie molaire croissante***
- ***Sens des transferts thermiques***

1.2. Outils graphiques

- ***Diagramme (P,T)***

- *Allure :*

- Cas général
- Cas de l'eau

- *Courbes :*

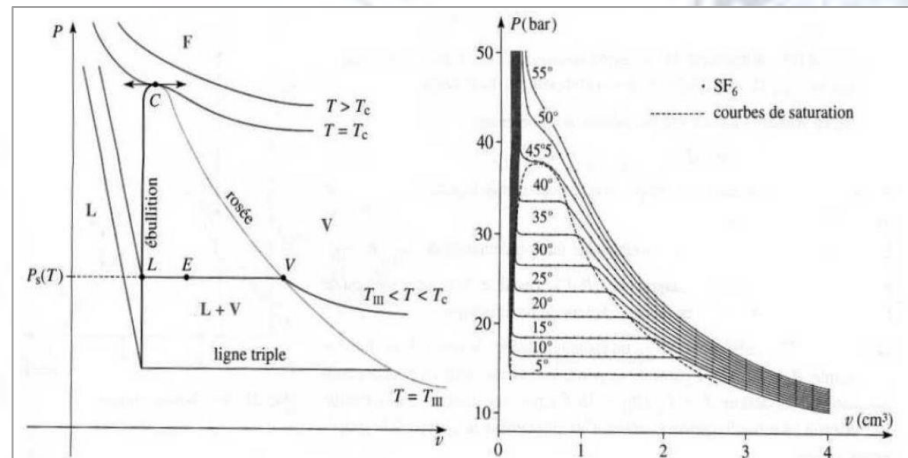
- Fusion
- Vaporisation
- Sublimation

- *Points particuliers :*

- Point critique
- Point triple

- **Diagramme (P, v) pour l'équilibre liquide-vapeur**

- Courbe de saturation **NON SYMETRIQUE** :
 - Courbe d'ébullition **quasi-verticale**
 - Courbe de rosée
- Isothermes d'Andrews



- **Pression de vapeur saturante**

- Définition
- Lecture sur les graphiques précédents

1.3. Théorème des moments

- ***Théorème***
- ***Traduction graphique***
- ***Grandeurs caractéristiques des extrémités du segment L et V***
- ***Démonstration :***
 - Masse totale : $m = m_{\text{liq}} + m_{\text{vap}}$
 - Titre massique en vapeur : $w_{\text{vap}} = m_{\text{vap}}/m$
 - Volume total : $V = V_{\text{liq}} + V_{\text{vap}}$
 - Division par m
- ***Extension aux autres fonctions d'état extensives***

Expression massique de grandeurs extensives à l'équilibre LV

2. Approche thermodynamique du chgt d'état

2.1. Condition d'équilibre ou d'évolution

- Rappel : si T et P constantes, $dG \leq 0$
- **Expression de dG** :
 - Bilan de matière (tableau d'avancement)
 - Identité thermo en composition variable :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

- **Condition et sens d'évolution ?**
- **Condition d'équilibre ?**

3.2. Grandeurs numériques

- ***Enthalpie massique de changement d'état :***
 - Définition (autre appellation : chaleur latente)
 - Signe
 - Bilan enthalpique :
 - Changement d'état total
 - Changement d'état partiel

- ***Entropie massique de changement d'état***
 - Définition
 - Relation avec chaleur latente
(attention, ne pas utiliser identité thermo)
 - Bilan entropique : Chgt d'état total ou partiel

Exercices



Exercice 1 :

1) Dans un calorimètre adiabatique de capacité thermique négligeable contenant $m = 200$ g d'eau à $\theta_0 = 25,0$ °C, on ajoute $m' = 10,0$ g de glace à $\theta_1 = - 5,00$ °C. La température finale du système est de $\theta_F = 19,9$ °C.

a) Déterminer l'enthalpie massique de fusion de l'eau.

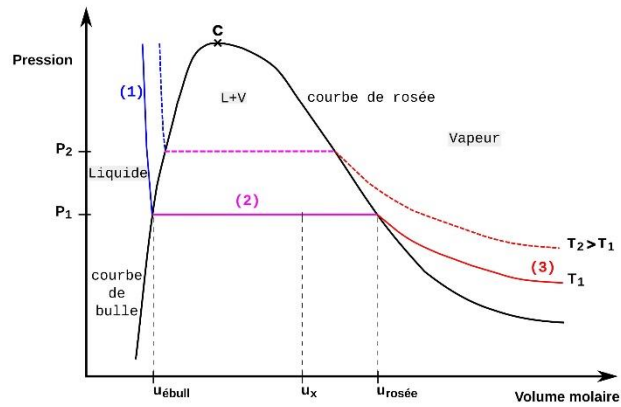
b) Calculer la variation d'entropie de la masse d'eau M et celle de la masse d'eau m . Conclure.

2) Dans un calorimètre adiabatique de capacité thermique négligeable contenant une masse $m = 200$ g d'eau à la température $\theta_1 = 50$ °C, on laisse tomber une masse $m' = 200$ g de glace à la température $\theta_2 = - 10,0$ °C. Le mélange atteint un état d'équilibre à la température θ_f . Déterminer la température θ_f et la composition du système dans l'état final.

Données : Capacités thermiques massiques :

eau liquide : $C_L = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

glace : $C_S = 2,10 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$



Exercice 2 :

Une masse de 1 kg d'eau liquide est contenue dans un récipient fermé par un piston, à 100 °C, sous $P = 1$ bar. Le piston est déplacé très lentement jusqu'à atteindre la pression de 0,80 bar, l'ensemble étant maintenu dans un thermostat à 100 °C.

Calculer le transfert thermique et le travail reçus par l'eau contenue dans le piston, ainsi que les variations de l'énergie interne, de l'enthalpie et de l'entropie.

Données : chaleur latente de vaporisation de l'eau : $\ell_{\text{vap}} = 2,25 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, coefficient d'adiabaticité de l'eau vapeur : $\gamma = 1,3$.