

Chimie 02. THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE CHIMIQUE

CHAPITRE 1. GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE

1. INTRODUCTION

La thermodynamique est la science qui étudie les échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Elle intervient dans de nombreux domaines : chimie, génie chimique, biologie...etc. elle peut être abordée sous deux aspects : l'un macroscopique et l'autre microscopique.

La thermodynamique classique (ou microscopique), faisant l'objet de ce cours, ne fait intervenir que des grandeurs macroscopiques, mesurables expérimentalement comme la Température, la Pression, le Volume, la Composition,...etc.

2.. DEFINITION ET CONCEPTS DE BASE

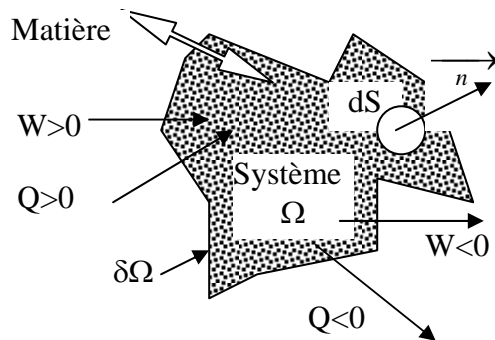
2.1. Système

Le système Ω est la partie de l'univers étudiée. Matériel, il est caractérisé à la fois par ses constituants (quantité et nature de la matière) et par le domaine géométrique qu'il occupe. Pour ce qui nous concerne, il sera constitué d'un grand nombre de particules microscopiques contenues dans une surface fermée, fixe ou mobile, à travers laquelle sont susceptibles de s'effectuer des échanges d'énergie et de matière avec l'extérieur (le reste de l'univers).

2.1.1. Convention

On notera $\delta\Omega$ la frontière du système Ω .

- L'élément de surface dS sera orienté par la normale \vec{n} sortant à $\delta\Omega$;
- Les énergies échangées avec le milieu extérieur seront affublées d'un signe positif lorsqu'elles seront reçues par le système et négatif dans le cas contraire.



2.2. Milieu extérieur

C'est le reste de l'univers (univers = système + milieu extérieur).

2.3. Classification des systèmes

On retrouve deux types de classification des systèmes :

2.3.1. De point de vue de la matière contenue dans le système

On distingue deux types de système :

2.3.1.1. Système homogène

Un système est homogène s'il est constitué d'une seule phase dont les propriétés physiques sont les mêmes dans toute la matière. Exp : O_2 gaz, H_2O liquide ...etc.

2.3.1.2. Système hétérogène

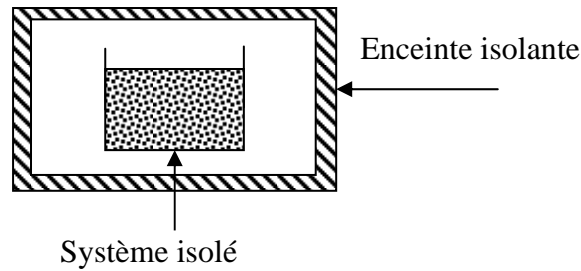
Un système est hétérogène s'il comporte plusieurs phases ou si la phase unique a des propriétés différentes selon les régions considérées. Exemple : eau-glace, eau-huile...etc.

2.3.2. De point de vue des échanges entre système et milieu extérieur

On distingue trois types de système :

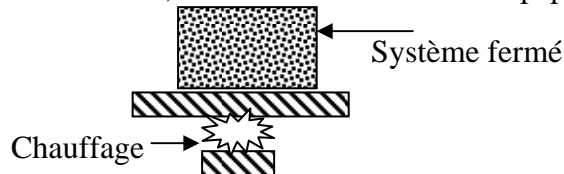
2.3.2.1. Système isolé

Un système isolé est un système pour lequel il n'y a aucun échange avec l'extérieur (ni d'énergie sous forme de travail ou de chaleur, ni de matière), l'univers est un exemple de système isolé.



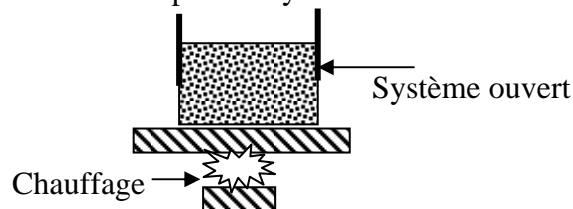
2.3.2.2. Système fermé

Un système fermé est un système n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur mais qui échange de l'énergie ; le moteur à combustion interne est un exemple de système fermé. La compression, la combustion, la détente se déroulant soupapes fermées.



2.3.2.2. Système ouvert

Un système ouvert est un système pour lequel il y a échange de matière et de l'énergie avec l'extérieur ; les turbines sont des exemples de systèmes ouverts.



2.4. État d'un système et grandeur d'état

L'état thermodynamique d'un système est représenté par des grandeurs macroscopiques relative à l'état microscopique de la matière constituant le système. Toutes les grandeurs macroscopiques, directement mesurable ou non, susceptibles de décrire l'état d'un système sont appelées grandeurs d'état. Exp : le volume (V), la pression (P), la température (T), masse (m)...etc.

2.5. Grandeurs intensives et extensives

2.5.1. Grandeur intensives (variables intensives)

Elles sont indépendantes de la quantité de la matière du système. Ces variables sont non additives. Exp : pression, température, fraction molaire, ...etc.

2.5.2. Grandeurs extensives (variables extensives)

Elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Ce sont des variables additives. Exp : masse, volume ...etc.

Exemple : gaz (m, v, T) + gaz (m, v, T) donne → gaz (2m, 2v, T)

Remarque : $intensive = \frac{extensive}{extensive}$, $\rho = \frac{m}{v} \Rightarrow intensive$

2.6. Variables d'état, fonction d'état

2.6.1. Variables d'état

C'est les grandeurs d'état indépendantes, suffisantes pour décrire parfaitement l'état d'un système. Ou bien l'état d'un système est défini par un nombre minimal de paramètres appelés variables d'état. Exemple : pression, température, volume, fraction molaire, ...etc.

2.6.2. Fonction d'état

C'est le reste des grandeurs d'état qui dépendent des variables d'état.
Exemple : soit n moles de gaz parfait d'écrit par les variables d'état : P, V et T.

D'après l'équation d'état du gaz parfait $v = \frac{nRT}{P}$, avec R : constante du gaz parfait égale à $0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Le volume V est fonction d'état V(T, P) ; T et P sont des variables d'état.

2.7. Etat d'équilibre

2.7.1. Notion d'équilibre

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque les paramètres le définissant sont constants. Pour un système thermodynamique ces paramètres sont la température (T), la pression (P), le volume (V), et la structure (St) (arrangement des atomes dans la molécule et des molécules entre elles).

2.7.2. Equilibre stable

Un système est en équilibre stable lorsque, même écarté sensiblement de cet équilibre, il y retourne dès qu'il est laissé à lui-même.

2.7.3. Equilibre instable

Un système est dans un état d'équilibre instable lorsqu'une impulsion suffit à le faire passer dans un état d'équilibre plus stable.

2.7.4. Equilibre métastable

Un système est dans un état d'équilibre métastable lorsque, s'il est écarté suffisamment de cet état, il passe dans un état d'équilibre plus stable. Exemple : mélange oxygène - hydrogène. L'utilisation d'un catalyseur (masse de platine) amène le système vers un état d'équilibre stable : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{masse de platine}} H_2O$

2.8. Transformation d'un système

Une transformation correspond à une variation des paramètres. On supposera que ces paramètres peuvent toujours être définis tout au long des transformations. Toute transformation finie peut être obtenue en sommant une infinité de transformations infinitésimales (intégration), on distingue :

- **Transformations isochores** : V= constante, $\Delta V=0$; transformation à volume constant tout au long du chemin suivi..
- **Transformations isobares** : P= constante, $\Delta P=0$; transformation à pression constante tout au long du chemin suivi.
- **Transformations isothermes** : T= constante, $\Delta T=0$; transformations au cours desquelles la température reste constante.
- **Transformation adiabatiques** : Q=0, transformations au cours desquelles il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

2.8.1. Transformations ouvertes

Une transformation ouverte est une transformation où l'état final du système est différent de l'état initial (figure 1).

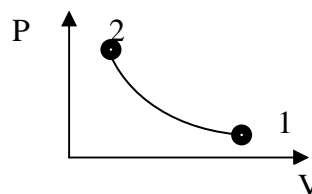


Figure 1.
Transformation ouverte

2.8.2. Transformations fermées

Une transformation fermée est une transformation où l'état final du système est identique à l'état initial (figure 2).

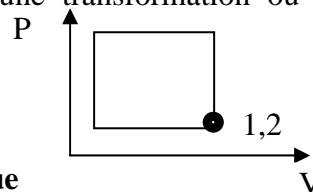
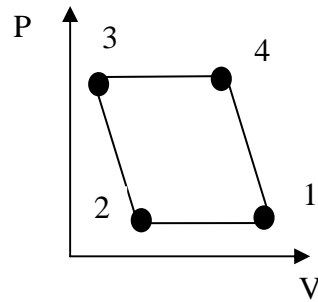


Figure 2.
Transformation fermée.

2.8.3. Notion de cycle thermodynamique

Un cycle thermodynamique est suite de transformation ouvertes. Ou bien le système subit, une série de transformations, qui le ramène à son état initial (figure 3).

Figure 3. Cycle thermodynamique



Remarque 1 :

On peut également citer le cas d'une transformation monobare ($P_i = P_f$; $\Delta P = 0$) ; où P peut varier entre l'état initial et l'état final et d'une transformation monotherme ($T_i = T_f$; $\Delta T = 0$) ; où T peut varier entre l'état initial et l'état final.

Remarque 2 :

Les transformations isotherme, isochore, isobare et adiabatique peuvent être représentées sur le diagramme de CLAPEYRON (P, V) (figure 4).

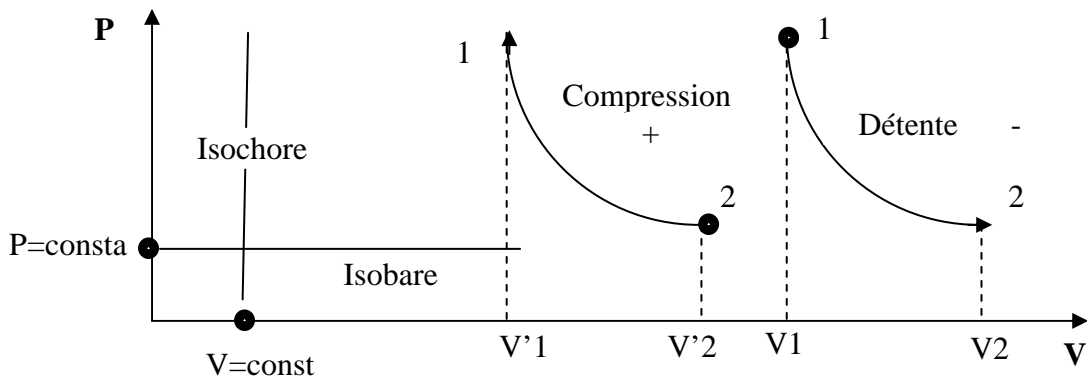


Figure 4. Diagramme de CLAPEYRON (P, V).

2.8.4. Notion de transformation réversible

Une transformation réversible est une transformation qui peut se décrire dans les deux sens. Tous les états dans lesquels se trouve le système sont des états d'équilibre. Si l'on inverse l'échelle des temps, la transformation est inversée (le système repasse par les mêmes états d'équilibre). Une telle transformation est idéale et ne correspond pas à la réalité. Les transformations réversibles fournissent un travail maximum avec en général un échange de chaleur nul. Une transformation réversible est infiniment lente. Les transformations quasi statique approchent ainsi de la transformation réversible : le système évolue en passant par une suite d'états d'équilibre aussi rapprochés que l'on veut. Au cours de ces transformations, les valeurs des paramètres sont toujours définies.

Exemple : chauffage progressif ou refroidissement progressif d'un système par mise en contact avec une infinité de sources de chaleur ($T = T + dT, \dots$ etc). de même pour la compression d'un gaz détente ($P = P + dP, \dots$ etc).

2.8.5. Notion de transformation irréversible

Une transformation irréversible est une transformation qui ne passe pas par une suite d'états d'équilibres ; elle ne peut donc se décrire dans les deux sens. Les transformations totalement irréversibles fournissent un travail nul avec un échange d'énergie maximal. Les transformations spontanées, qui fournissent essentiellement de la chaleur, sont essentiellement irréversibles (combustion d'essence ou de gaz à l'air libre). Dans ces transformations, les paramètres ne sont pas toujours définis, un paramètre n'ayant pas forcément la même valeur en tous les points du système en un instant donné.

Exemple : la vie, réaction d'explosion...etc.

2.9. Etat de la matière

Tous les corps peuvent se présenter, selon les conditions de température et de pression sous l'une des trois états suivants : solide, liquide ou gaz. Le passage d'un état à un autre constitue un changement d'état physique ou changement de phase.

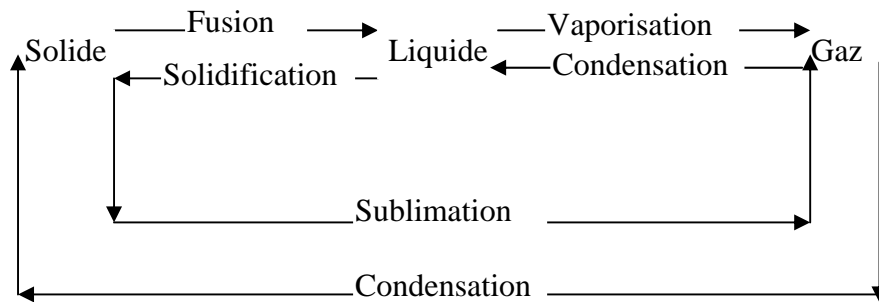


Figure 5. Etats de la matière

Remarque : les chaleurs assurant ce changement de phase sont appelées : chaleurs latente.

Exemple : $S \xrightarrow{L_f} L$; L_f : chaleur latente de fusion.

3. NOTION DE TEMPERATURE

La température est liée à la sensation du chaud et du froid, elle traduit le degré d'agitation des molécules.

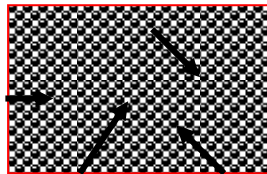


Figure 6. Gaz dans une enceinte

La figure 6 montre que les molécules dans l'enceinte se déplacent de façon totalement aléatoire avec des vitesses V_i . On définit la température T par la relation : $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$, avec ;

m : masse ; K : constante de Boltzman $\rightarrow K = \frac{R}{N}$, R : constante de gaz parfaits ; N : nombre d'Avogadro. $K = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, $R = 8.32 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $N = 6.023 \cdot 10^{23}$ atomes.

Cette relation définit l'échelle de température absolue T en Kelvin :

$$T(\text{K}) = \theta(\text{C}^\circ = \text{degré Celsius}) + 273.15.$$

3.1. Echelles de température

3.1.1. Thermométrie et grandeur thermométrique

La température n'est associée à aucune loi physique, nous pouvons donc choisir des valeurs arbitraires correspondant à des états d'équilibre déterminés. Il suit que pour rendre la notion de température quantitativement utilisable par chacun, il a fallu définir une échelle universelle c'est-à-dire un thermomètre de référence. La définition actuelle de l'échelle de température est le résultat de tâtonnements successifs. C'est pourquoi, de nos jours, au quotidien, coexistent l'échelle Kelvin, Celsius, ...etc.

3.1.2. Les thermomètres

Les thermomètres à « gaz parfait » : ce sont les thermomètres de référence. Ils représentent un appareillage important et une technologie poussée pour faire les corrections nécessaires.

3.1.2.1. Le thermomètre à dilatation de liquide

Le mercure est le plus performant car :

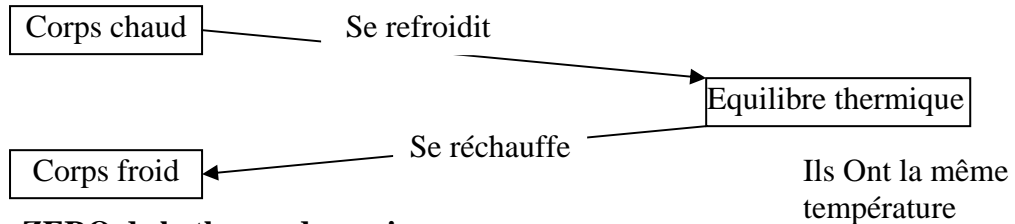
- Il peut être obtenu très pur par distillation ;
- Il ne mouille pas le verre ;

- Il est liquide dans un domaine étendu de température, de -39°C à 360°C .

Les thermomètres à liquide comprennent un réservoir dont le volume n'excède pas 1 cm^3 soudé à une tige capillaire de diamètre intérieur de quelques dixièmes de millimètres. La paroi est mince pour permettre l'établissement rapide de l'équilibre thermique. Avec une bonne approximation, on peut considérer que le volume V du liquide dans le thermomètre varie avec la température suivant la relation : $V=V_0(1+aT)$.

3.2. Equilibre thermique

Lorsque deux corps de température différente sont mis en contact (contact thermique) leurs températures varient. Au bout d'un temps suffisant, les deux corps posséderont la même température appelée température d'équilibre. On dit que les deux corps sont en équilibre thermique.

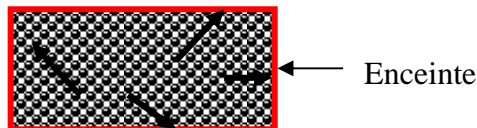


3.3. Principe ZERO de la thermodynamique

Deux corps (système) en équilibre thermique avec un troisième corps, sont en équilibre thermique entre eux, ce qu'on appelle le principe ZERO de la thermodynamique.

4. NOTION DE PRESSION

La pression absolue d'un gaz est le résultat des chocs des atomes ou molécules sur les parois de l'enceinte. La force agissant sur l'unité de surface de l'enceinte est appelée pression tel que $P = \frac{F}{S}$, enceinte = espace entouré, pression d'un gaz = bombardement moléculaire.



Dans le système S.I (système international) l'unité de la pression est le Pascal (Pa). $1\text{Pa} = 1\text{Nm}^{-2}$, mais on utilise aussi le bar ; $1\text{bar} = 10^5\text{ Pa}$ et l'atmosphère $1\text{ atm} = 1.013\text{ bar}$. L'utilisation de mercure (Hg) dans le baromètre découle deux autres unités : $1\text{ atm} = 760\text{ mmHg} = 760\text{ Torr}$ (torr : Torricelli qui inventa le baromètre).

5. MODELE DU GAZ PARFAIT

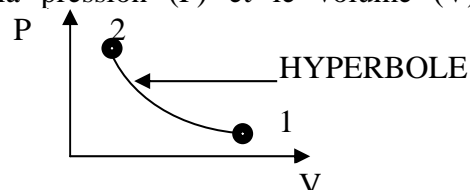
Le gaz parfait est un modèle théorique basé sur les hypothèses suivantes :

- Il n'existe pas d'interaction entre les molécules (molécules éloignées) ;
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles ;
- Les chocs entre les molécules ou contre les parois du récipient sont parfaitement élastiques.

Le comportement du gaz parfait est décrit par la relation : $PV = nRT$; P : pression du gaz ; V : volume occupé par le gaz ; n : nombre de mole de gaz ; T : température en Kelvin ; R : constante $= 0.082\text{ l.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 8.314\text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 1.987\text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

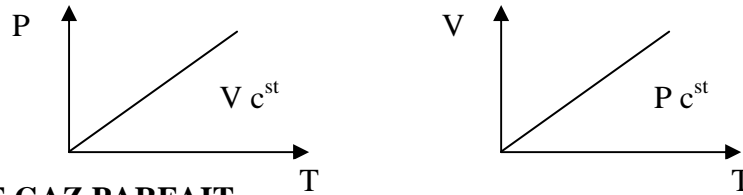
5.1. Loi de Boyle Mariote

A température constante ($T = \text{constante}$) la pression (P) et le volume (V) sont inversement proportionnels : $P = A(\text{const}) \frac{1}{V}$



5.2. Loi de Gay – Lussac et Charles

A volume constant ($V=\text{constante}$), la pression d'un gaz est proportionnelle à la température et à pression constante ($P=\text{constante}$) le volume d'un gaz est proportionnel à la température.



6. MELANGE DE GAZ PARFAIT

Un mélange de plusieurs gaz parfaits (n_i, M_i) satisfait à la loi des gaz parfaits comme s'il s'agit d'un seul gaz parfait : $P_t V = n_t RT$; avec P_t : pression totale ; n_t : nombre total de mol.

On définit alors pour chaque gaz i une pression partielle P_i par rapport à la pression totale P du mélange. Soit : $P = \sum_{i=1}^n P_i$; loi de Dalton.

La pression partielle P_i et la pression exercée par le gaz i comme s'il était seul dans le volume V , soit : $P_i V = n_i RT$; n_i : nombre de mole du gaz i .

On peut exprimer différemment la loi de Dalton, en introduisant la fraction molaire X_i du gaz i définit par : $X_i = \frac{n_i}{n_t}$; avec : $n_t = \sum_{i=1}^n n_i$, on déduit alors l'expression : $P_i = X_i P$.

6.1. Equation d'état de VAN DER WAALS

Dans un fluide réel, les interactions entre molécules ne sont plus négligeables et une molécule frappant une paroi est ralenti à l'instant du choc par la présence des autres molécules toutes situées d'un même coté. Ainsi le choc sera moins important que dans le cas des gaz parfaits. Le terme P , représentant la pression dans l'équation d'état des gaz parfaits, doit être remplacé par $P + \pi$ où P est la pression du gaz réel et π un terme devenant nul lorsque la pression tend vers zéro c'est – à- dire lorsque le comportement du gaz réel tend vers celui du gaz parfait. Ainsi, une équation d'état assez générale pour un fluide réel est de la forme suivante: $(P + \pi)(v - nb) = nRT$.

Ainsi dans l'équation d'état de VAN DER WAALS on obtient : $(p + \frac{n^2 a}{v^2})(v - nb) = nRT$,

avec : $\pi = \frac{n^2 a}{v^2}$ (résultats expérimentaux), a et b sont des constantes empiriques caractérisant le gaz, a/v^2 : pression interne due aux interactions entre molécules. Cette équation de VAN DER WAALS interprète la température de

Mariotte:
$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{v^2} \approx \frac{nRT}{V} (1 + \frac{nb}{V}) - \frac{n^2 a}{V^2} + \varepsilon(\frac{1}{V^3}) \Rightarrow PV = nRT + \frac{n^2}{V} (bRT - a) .$$

Pour $T = T_M = \frac{a}{bR}$, l'équation de VAN DER WAALS s'approche au mieux de l'équation d'état des gaz parfaits.

7. CALORIMETRIE

7.1. Dispositif

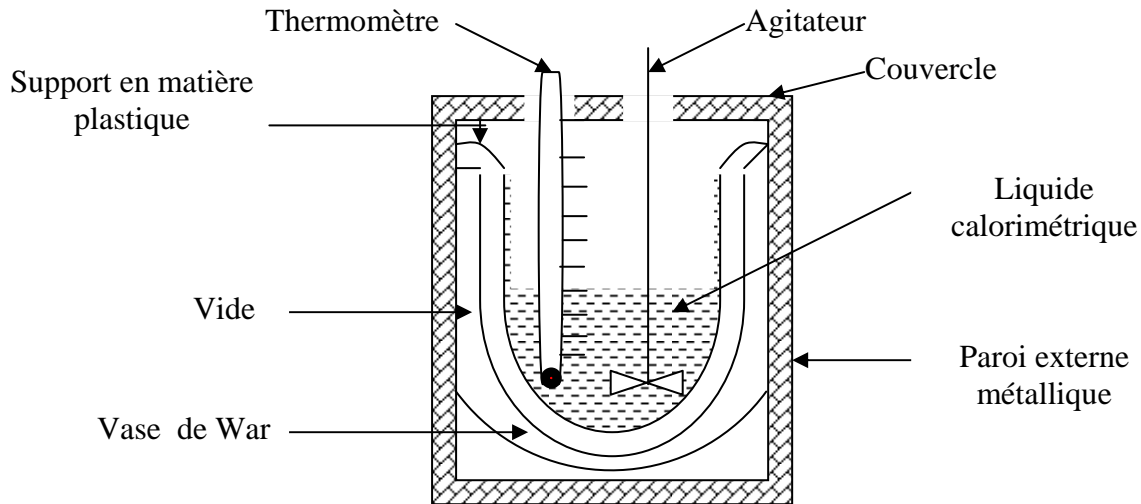


Figure. Calorimètre du type De WAR.

7.2. Principe de calorimétrie

- Mettre en contact avec l'eau du calorimètre le système à étudier (corps, réaction);
- On relève la différence de température de l'eau après équilibre ΔT ;
- Mesurer Q échangée entre le système et l'eau du calorimètre et ses accessoires (agitateur, vase,..etc) : $Q = m_0 C_0 \Delta T + c \Delta t$, avec : m_0 et C_0 sont respectivement la masse et la chaleur massique de l'eau du calorimètre, C : est la capacité calorifique du calorimètre avec ses accessoires, Q : peut être une chaleur absorbée ou cédée selon que le système étudié dégage de la chaleur ou en absorbe. On aura toujours :

$$Q_{cédée} = -Q_{absorbée} \Rightarrow Q_{cédée} + Q_{absorbée} = 0, \quad \text{d'une manière générale: } i = \sum_1^n Q_i = 0$$

7.3. Objectifs

Les enthalpies de réaction sont parfois mesurables directement par calorimétrie en effectuant la réaction dans un dispositif isolé thermiquement de l'extérieur appelé calorimètre. On utilise aussi le calorimètre pour déterminer la capacité calorifique d'un corps.

7.4. Définition de la capacité calorifique

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever de un (01) degré la température d'une substance.

8. DIFFERENTES FORMES D'ENERGIE

L'énergie est une grandeur physique dont les variations peuvent se manifester sous diverses formes : calorifique, mécanique, électrique, chimique, lumineuse...etc.

9. ASPECT ENERGETIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES

Au cours d'une réaction chimique il peut y avoir dégagement ou absorption de chaleur, création d'énergie électrique...etc. la thermodynamique étudie cet aspect énergétique des réactions. Cette science permet de prévoir l'évolution des systèmes chimiques, elle est

basée sur trois principes fondamentaux. Un principe ne se démontre pas mais l'expérience montre que ces conséquences sont toujours vérifiées.

L'énergie ne peut être ni créée ni détruite. L'énergie ne peut que se transformer d'une sorte en autre. Le travail et la chaleur sont les formes les plus courantes de l'énergie.

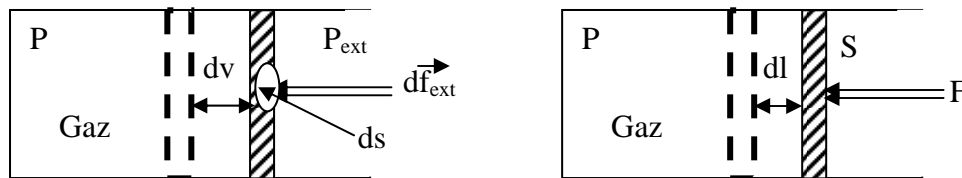
9.1. Echange d'énergie d'un système thermomécanique

Un système qui subit des transformations thermomécanique échange avec le milieu extérieur des énergies de type calorifique (chaleur) et mécanique (travail des forces de pression).

9.1.1. Travail des forces de pression

9.1.1.1. Expression

Pour exprimer le travail (mécanique) W dans le cas d'une transformation thermodynamique, on utilise les paramètres P et V . Pour établir son expression on considère l'exemple classique d'un gaz dans un cylindre à piston mobile (figure suivante) :



Le travail élémentaire développé par la force de pression extérieure $df_{ext} = P_{ext}ds$ sur le piston est : $\delta W = -P_{ext}dV$

Le signe (-) intervient pour ce conformer à la convention de signe :

- Compression ($dv < 0$) le gaz reçoit du travail : $\delta W > 0$;
- Détente ($dv > 0$) le gaz fournit du travail : $\delta W < 0$;
- δW est la quantité de travail mise en jeu au cours de la transformation
- On ne considère que le travail contre les forces de pressions.

Remarque :

D'une façon général, le travail de toutes les forces (pression, électrique, magnétique,...etc) est de la forme : $\pm YdX$, avec : Y : grandeur intensive et X : grandeur extensive.

Pour calculer W , il est nécessaire de connaître cette fonction $P(V)$, c'est - à- dire de connaître le chemin suivi par la transformation, le travail échangé n'est pas une fonction d'état.

Le travail développé par un système passant d'un état initial (1) à un état final (2) est alors donné par la formule suivante : $W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext}dV$

Remarque :

Lors d'une transformation sans variation du volume du système le travail de cette transformation $W=0$.

9.1.1.2. Travail lors d'une transformation réversible

Lors d'une transformation réversible la condition d'équilibre mécanique entre le système et le milieu extérieur à chaque instant nous permet d'écrire : $P_{ext}=P_{int}$, avec P : pression du système (P). D'où l'expression du travail dans ce cas devient : $W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$

9.1.1.3. Travail d'une transformation isotherme

9.1.1.3.1. Cas réversible : pour le cas d'un gaz parfait subissant une transformation isotherme réversible on a : $W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$ or $P = \frac{nRT}{V}$ GAZ PARFAIT d'où $W = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$ et comme T=

constante alors : $W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRTLn \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow W = -nRTLn \frac{V_2}{V_1}$ et comme : $P_1V_1 = P_2V_2 = nRT$, on

peu aussi écrire : $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \Rightarrow W = -nRTLn \frac{P_1}{P_2}$

9.1.1.3.2. Cas irréversible : Dans ce cas $P_{ext} \neq P$, on considère alors le cas : $P_{ext} =$ constante,

d'où : $W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{ext}(V_2 - V_1)$, pour un gaz parfait on aura :

$$W = -P_{ext} \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) nRT.$$

9.1.2. Chaleur échangée par un système

La chaleur traduit la variation de l'énergie cinétique des molécules. Un de chaleur entre le système et le milieu extérieur est caractérisé soit par :

- Une variation de la température du système
- Un changement d'état physique de la matière constituant le système (Fusion, Vaporisation,...etc).

9.1.2.1. Variation de la température

Dans ce cas, la quantité de chaleur (δQ) échangée (ou transférée) est proportionnelle à l'écart de température observé ΔT et à la masse m du corps. D'où : $\delta Q = mc\Delta T$, la quantité de

chaleur totale est : $Q = \int_{T_1}^{T_2} mc dT$.

- c : Capacité thermique massique (chaleur massique) du corps. $c=f(T)$, si c est constante $\Rightarrow Q = mC(T_2 - T_1)$, en S.I : Q en Joule, C en $J.Kg^{-1}.K^{-1}$. par exemple la capacité du l'eau liquide : $c = 4.18 \cdot 10^3 J.Kg^{-1}.K^{-1}$.
- Pour les gaz : c_v : chaleur massique (ou molaire) à volume constant et c_p : chaleur massique (ou molaire) à pression constante.

9.1.2.2. Changement d'état de la matière

On définit dans ce cas la chaleur latente de changement d'état qui représente la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une masse m d'un corps : $Q=m*L$, avec : Q en joule, m en Kg et L : chaleur latente par unité de masse (en $J.Kg^{-1}$).

Les transformations liées aux changement d'état physiques se déroulent à T et P constants : $solide \xrightarrow{FUSION} liquide$, $liquide \xrightarrow{vaporisation} vapeur$, $solide \xrightarrow{sublimation} vapeur$, $liquide \xrightarrow{solidification} solide$, $vapeur \xrightarrow{liquéfaction} liquide$ et $Vapeur \xrightarrow{condensation ou cristallisation} solide$