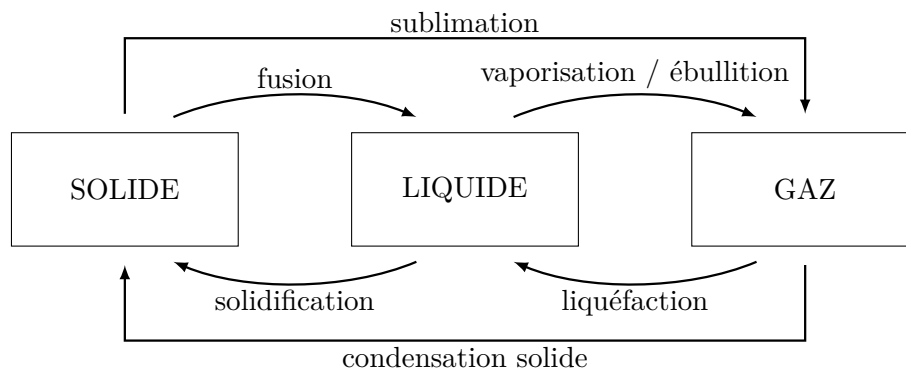


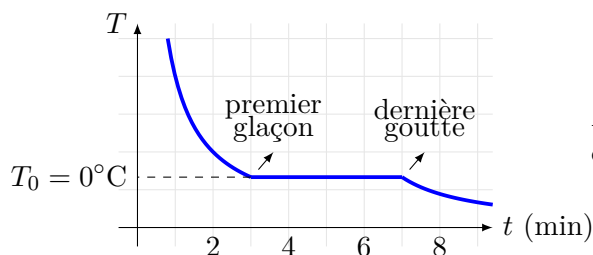
1 Introduction

1.1 Vocabulaire : changements d'état



1.2 Observation expérimentale

Lorsque l'on place de l'eau liquide au congélateur, la température au cours du temps suit cette évolution :



À une pression fixée, pour un corps pur, le changement d'état se produit à une température bien définie.

Une telle courbe est nommée **courbe d'analyse thermique**.

Le changement d'état d'un corps pur à pression constante s'effectue à température constante.

Ce n'est pas le cas pour un mélange.

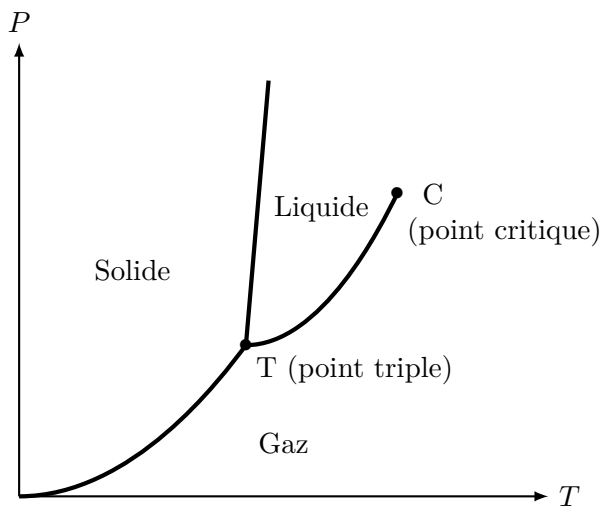
1.3 Problème étudié

Nous allons décrire dans la suite le **corps pur diphasé à l'équilibre** :

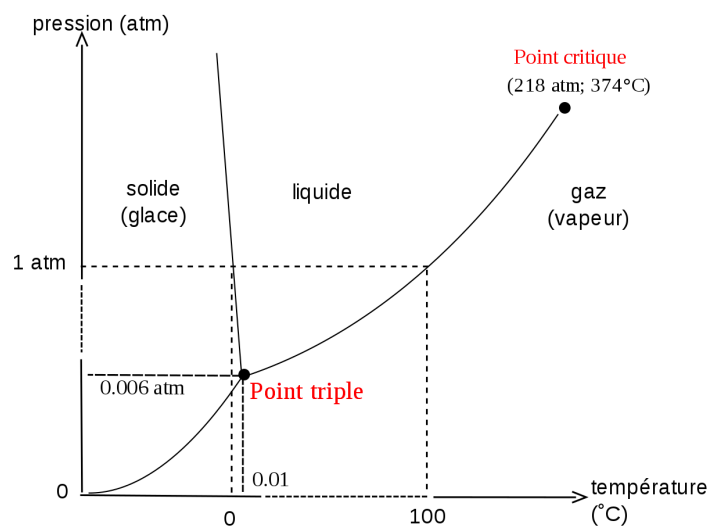
- **corps pur** : il n'y a qu'une seule espèce chimique ;
- **diphasé** : elle est présente sous deux phases, par exemple liquide et gaz ;
- **à l'équilibre** : la pression P et la température T sont les mêmes dans les deux phases.

2 Diagramme (P, T)

On peut donc représenter les frontières des changements d'état sur un diagramme de phase (P, T) . On présente ci-dessous l'allure du diagramme pour la plupart des espèces (à gauche), et celle du diagramme de l'eau (à droite).



Cas le plus fréquent



Cas rare (cas de l'eau)

Il apparaît deux points particuliers sur les diagrammes :

- ▷ le point triple T, qui correspond à l'unique condition de température et de pression pour laquelle les trois phases peuvent coexister ;
- ▷ le point critique C, au-delà duquel le corps ne présente plus qu'un seul état fluide (sans transition), on parle alors de fluide supercritique.

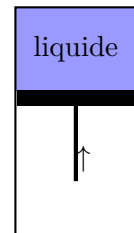
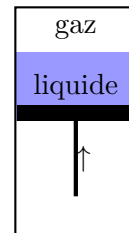
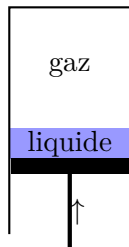
Remarque.

- Ces points sont utilisés pour établir des étalons de température.
- La pente négative pour l'eau est liée au fait que la glace est moins dense que le liquide : si l'on comprime de la glace, on peut la faire fondre (mais les pressions en jeu sont très importantes).

3 Diagramme de Clapeyron

3.1 Expérience

À la frontière d'un changement d'état sur un diagramme (P, T) , il y a coexistence de deux phases, dans des proportions différentes. On emprisonne un gaz dans un récipient étanche et thermostaté à une température T_0 . On comprime le gaz et on mesure la pression. On observe :

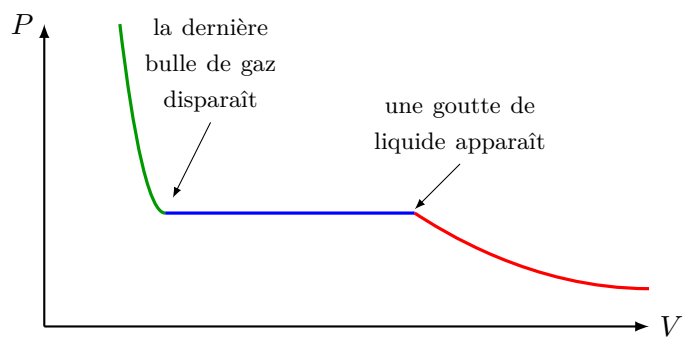


On comprime le gaz : la pression augmente et le volume diminue, avec un comportement semblable à celui du gaz parfait (partie rouge de la courbe).

On comprime le gaz : du liquide apparaît. La pression cesse d'augmenter (droite de la courbe bleue).

On comprime le mélange : la quantité de liquide augmente mais la pression n'augmente pas (courbe bleue, plus à gauche).

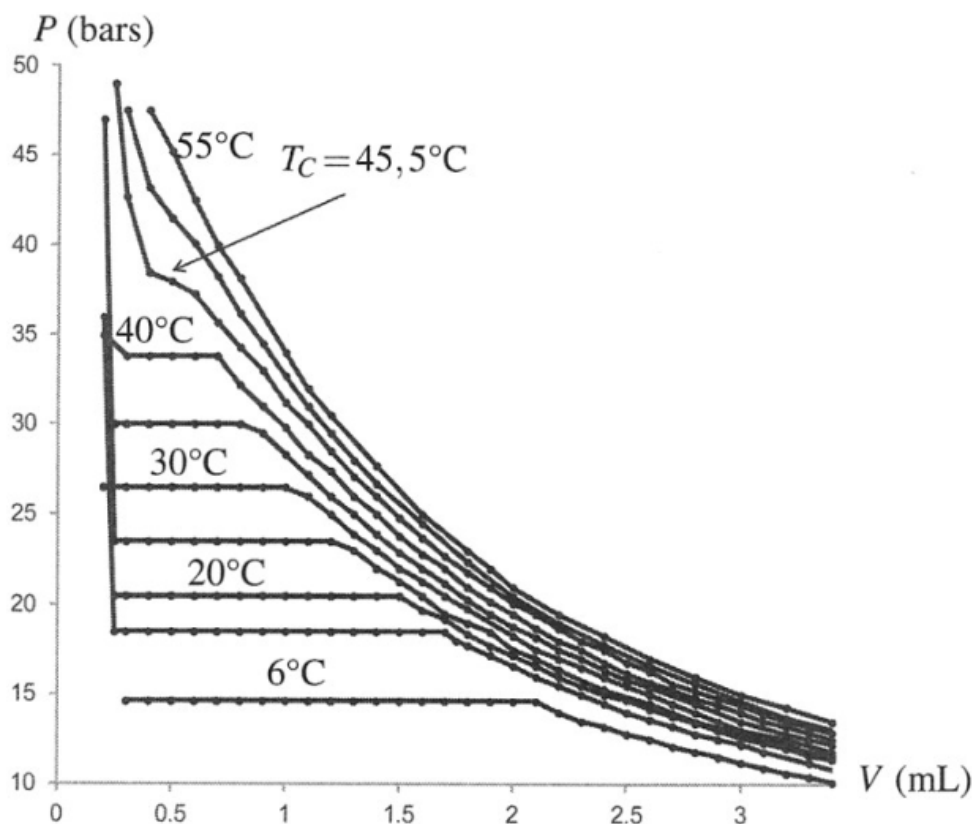
On comprime le mélange : le gaz disparaît et le mélange est très peu compressible (courbe verte).



Le fait que la pression n'évolue pas lorsqu'il y a coexistence du liquide et du gaz est attendu : à température fixé, le changement d'état se fait à pression fixée.

3.2 Bilan

Si on renouvelle l'expérience pour plusieurs températures, on obtient différentes courbes pour les différentes températures, appelées **isothermes d'Andrews**. Voilà un exemple de courbes expérimentales pour l'hexafluorure de soufre SF_6 :

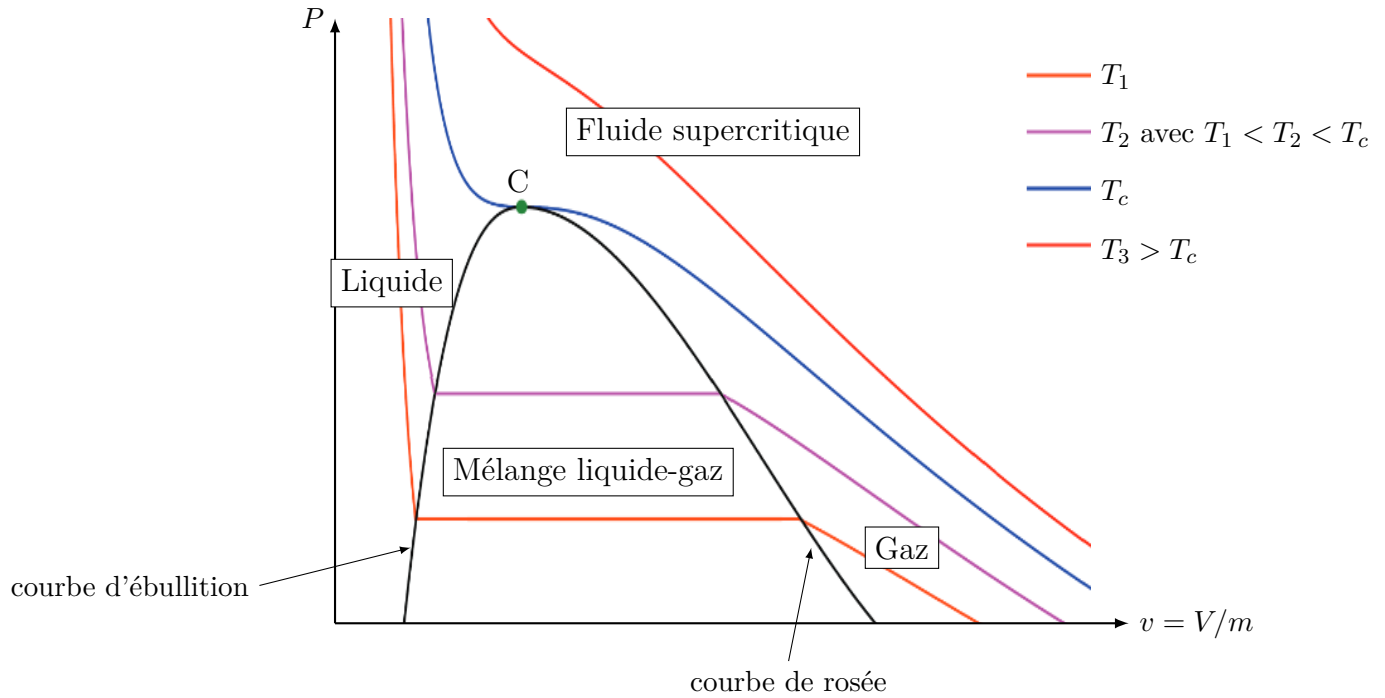


Définition. Le diagramme de Clapeyron (P, v) représente la pression P en fonction du volume massique $v = V/m$.

Définition. Dans le diagramme de Clapeyron :

- La courbe où les premières gouttes de liquide apparaissent (à droite) est appelée **courbe de rosée**. On parle alors de **vapeur saturante**.
- La courbe où les premières bulles de gaz apparaissent (à gauche) est appelée **courbe d'ébullition**. On parle alors de **liquide saturant**.
- Les deux courbes se rejoignent au **point critique** et constituent la courbe de saturation.
- Au-delà de l'isotherme critique (en bleu), le fluide est dit **supercritique**.

Vous devez savoir reproduire l'allure de ce graphique et le compléter.



3.3 Théorème des moments

3.3.1 Titres massiques

Définition. On note m la masse du système. On note m_ℓ la masse de liquide et m_g la masse de gaz. On définit le **titre massique** en gaz et en liquide :

$$x_g = \frac{m_g}{m_g + m_\ell} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{m_\ell}{m_g + m_\ell}$$

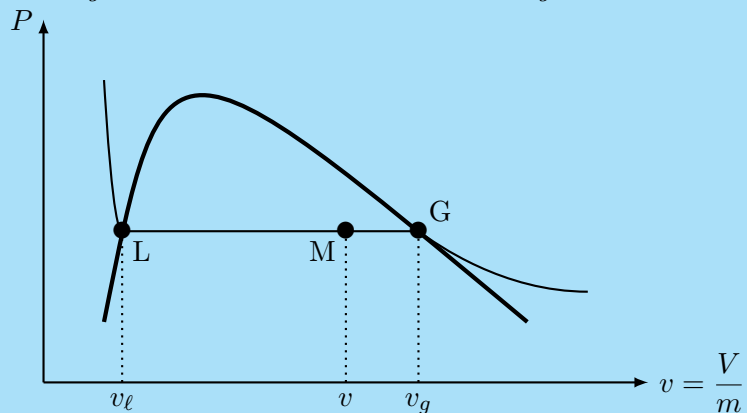
On a, comme $m_g + m_\ell = m$:

$$x_g + x_\ell = 1$$

3.3.2 Théorème des moments

Soit un mélange liquide-gaz à une température T_0 et pression P_0 . Le **théorème des moments** donne les titres massiques par lecture graphique sur le diagramme de Clapeyron (P, v) :

$$x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{LM}{LG} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{v - v_g}{v_\ell - v_g} = \frac{MG}{LG}$$



Démonstration. On note V_g le volume de gaz et V_ℓ le volume de liquide. Par extensivité du volume :

$$V = V_g + V_\ell$$

Le volume massique V/m est donc :

$$\begin{aligned} v &= \frac{V_g}{m} + \frac{V_\ell}{m} \\ &= \frac{v_g m_g}{m} + \frac{v_\ell m_\ell}{m} \\ &= x_g v_g + x_\ell v_\ell \end{aligned}$$

Connaissant le volume massique v (mesuré), les volumes massiques du gaz et du liquide v_g et v_ℓ , on souhaite connaître x_g et x_ℓ :

$$\begin{cases} x_g + x_\ell = 1 \\ x_g v_g + x_\ell v_\ell = v \end{cases}$$

On substitue x_g :

$$v = (1 - x_\ell) v_g + x_\ell v_\ell$$

Soit :

$$x_\ell = \frac{v - v_g}{v_\ell - v_g}$$

D'où :

$$x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}$$

Remarque.

— Quelque soit la variable extensive Y (enthalpie, entropie par exemple), on peut démontrer le théorème des moments avec y , y_ℓ et y_g .

$$x_g = \frac{y - y_\ell}{y_g - y_\ell} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{y - y_g}{y_\ell - y_g}$$

Par exemple :

$$\begin{aligned} x_g &= \frac{h - h_\ell}{h_g - h_\ell} & \text{et} & & x_\ell &= \frac{h - h_g}{h_\ell - h_g} \\ x_g &= \frac{s - s_\ell}{s_g - s_\ell} & \text{et} & & x_\ell &= \frac{s - s_g}{s_\ell - s_g} \end{aligned}$$

— le théorème des moments est également valable avec les grandeurs molaires.

Bilan. Pour connaître la composition et l'état d'un système diphasé, il suffit de préciser :

- la pression **ou** la température : une fois que l'on connaît l'un, le diagramme (P, T) permet de trouver l'autre. À une température connue, le changement d'état se fait à une pression fixée et inversement ;
- la fraction molaire ou le volume massique :
 - le théorème des moments permet d'avoir les fractions massiques à partir du volume massique,
 - la relation :

$$v = x_g v_g + x_\ell v_\ell$$

permet d'avoir le volume massique à partir des fractions massiques.

4 Enthalpie de changement d'état

4.1 Définition

Définition. L'enthalpie massique de changement d'état est :

$$\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta} = h_\beta(T_{\alpha \rightarrow \beta}) - h_\alpha(T_{\alpha \rightarrow \beta})$$

$T_{\alpha \rightarrow \beta}$ est la température de changement d'état, h_α et h_β les enthalpies massiques des phases α et β .

C'est le transfert thermique qu'il faut fournir à 1 kg de corps pur pour lui faire changer d'état.

Exemple

— Fusion :

$$\Delta h_{\text{fus}} = h_{\text{liq}}(0^\circ\text{C}) - h_s(0^\circ\text{C}) > 0$$

— Solidification :

$$\Delta h_{\text{sol}} = h_s(0^\circ\text{C}) - h_{\text{liq}}(0^\circ\text{C}) = -\Delta h_{\text{fus}}$$

— Ébullition : $\Delta h_{\text{eb}} = h_g(100^\circ\text{C}) - h_{\text{liq}}(100^\circ\text{C})$

Ordre de grandeur Pour l'eau :

$$\Delta h_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{eb}} = 2,26 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Pour comparer, chauffer l'eau liquide de 1°C nécessite $4,185 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Les ordres de grandeurs sont donc bien supérieurs.

4.2 Application : calorimétrie

Application

On place $m_0 = 40 \text{ g}$ de glaçons à $T_0 = 0^\circ\text{C}$ dans $m_1 = 300 \text{ g}$ d'eau à $T_1 = 20^\circ\text{C}$. Déterminer la température d'équilibre T_f .

On donne $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et la capacité thermique du calorimètre $C = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

On considère le système thermodynamique constitué du calorimètre, de l'eau et de la glace. L'enthalpie est extensive donc sa variation est :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{cal}} + \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{glace}}$$

Le calorimètre et l'eau restent dans le même état, leur température ne fait que varier :

$$\Delta H_{\text{cal}} = C (T_f - T_i)$$

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_i)$$

La glace a changé d'état : on est passé de la glace à 0°C à du liquide à T_f . On peut donc écrire simplement :

$$\Delta H_{\text{glace}} = m_0 (h_\ell(T_f) - h_g(0^\circ\text{C}))$$

On peut décomposer cette variation en deux étapes : fusion de toute la glace puis chauffage de l'eau liquide :

$$\Delta H_{\text{glace}} = m_0 \underbrace{(h_\ell(T_f) - h_\ell(0^\circ\text{C}))}_{c_{\text{eau}}(T_f - T_0)} + \underbrace{h_\ell(0^\circ\text{C}) - h_g(0^\circ\text{C})}_{\Delta h_{\text{fus}}}$$

Or, le calorimètre étant parfaitement isolé ($Q = 0$) et la transformation monobare ($\Delta H = Q$) donc :

$$\Delta H = 0$$

Donc :

$$(C + m_1 c_{\text{eau}}) (T_f - T_i) + m_0 \Delta h_{\text{fus}} + m_0 c_{\text{eau}} (T_f - T_0) = 0$$

$$T_f = \frac{(C + m_1 c_{\text{eau}}) T_i + m_0 c_{\text{eau}} T_0 - m_0 \Delta h_{\text{fus}}}{C + m_1 c_{\text{eau}} + m_0 c_{\text{eau}}} = 9,5^\circ\text{C}$$

Remarque. En écrivant la variation d'enthalpie de la glace comme :

$$\Delta H_{\text{glace}} = m_g c_{\text{eau}} (T_f - T_0) + m_g \Delta h_{\text{fus}}$$

on suppose implicitement que celle-ci a entièrement fondu. C'est bien le cas car on trouve une température positive. Si ce n'est pas le cas, l'énergie contenue dans l'eau liquide et le calorimètre n'est pas suffisante pour faire fondre toute la glace : on est à l'équilibre en présence d'un mélange eau-glace, donc à $T_f = 0^\circ\text{C}$.

5 Entropie de changement d'état

La variation d'entropie lors d'un changement d'état est :

$$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T_{\alpha \rightarrow \beta}}$$

Où $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ est l'enthalpie de changement d'état et $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ la température de changement d'état.

Application

Calculer l'entropie créée lors de la transformation pour l'exemple précédent.

L'entropie est extensive donc sa variation est :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{cal}} + \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{glace}}$$

Les variations d'entropie du calorimètre et de l'eau sont (voir chapitre T3, les formules sont données) :

$$\Delta S_{\text{cal}} = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = -5,48 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{eau}} = m_1 c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = -45,89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La glace a changé d'état : on est passé de la glace à 0°C à du liquide à T_f . On peut donc écrire simplement :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{glace}} &= m_0 (s_\ell(T_f) - s_g(0^\circ\text{C})) \\ &= m_0 (s_\ell(T_f) - s_\ell(0^\circ\text{C})) + m_g (s_\ell(0^\circ\text{C}) - s_g(0^\circ\text{C})) \\ &= m_0 c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) + m_0 \frac{\Delta h_{\text{fus}}}{T_0} \\ &= 54,04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\Delta S = 2,67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le système est calorifugé donc $S_e = 0$ ainsi :

$$S_c = 2,67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$