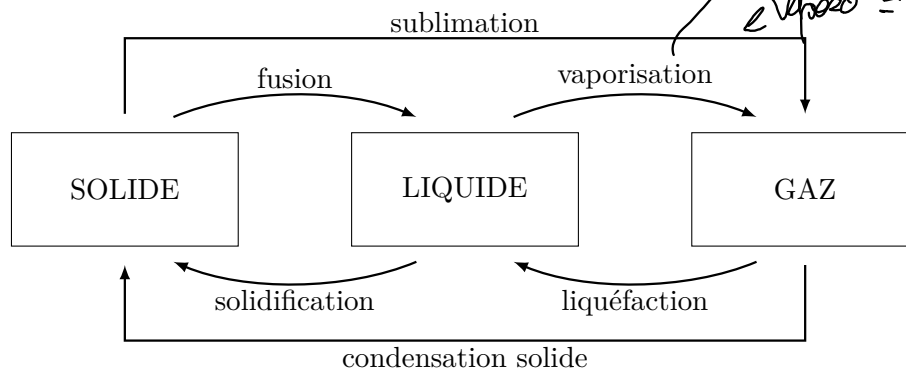


## 1 Introduction

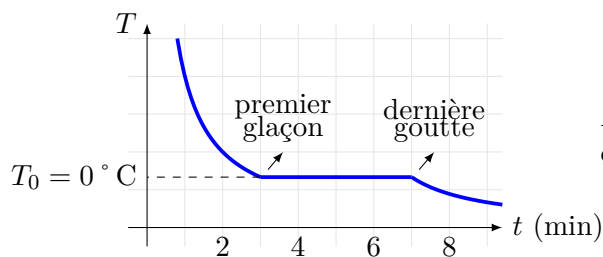
### 1.1 Vocabulaire : changements d'états



*Handwritten notes:*  
 $e_{\text{lat}} = \frac{Q_{\text{lat}}}{m}$  = vapo. de la masse (assesser)  
 $e_{\text{vapo}} = \frac{Q_{\text{vapo}}}{m}$  = vapo à la surface (pression).

### 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.

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.

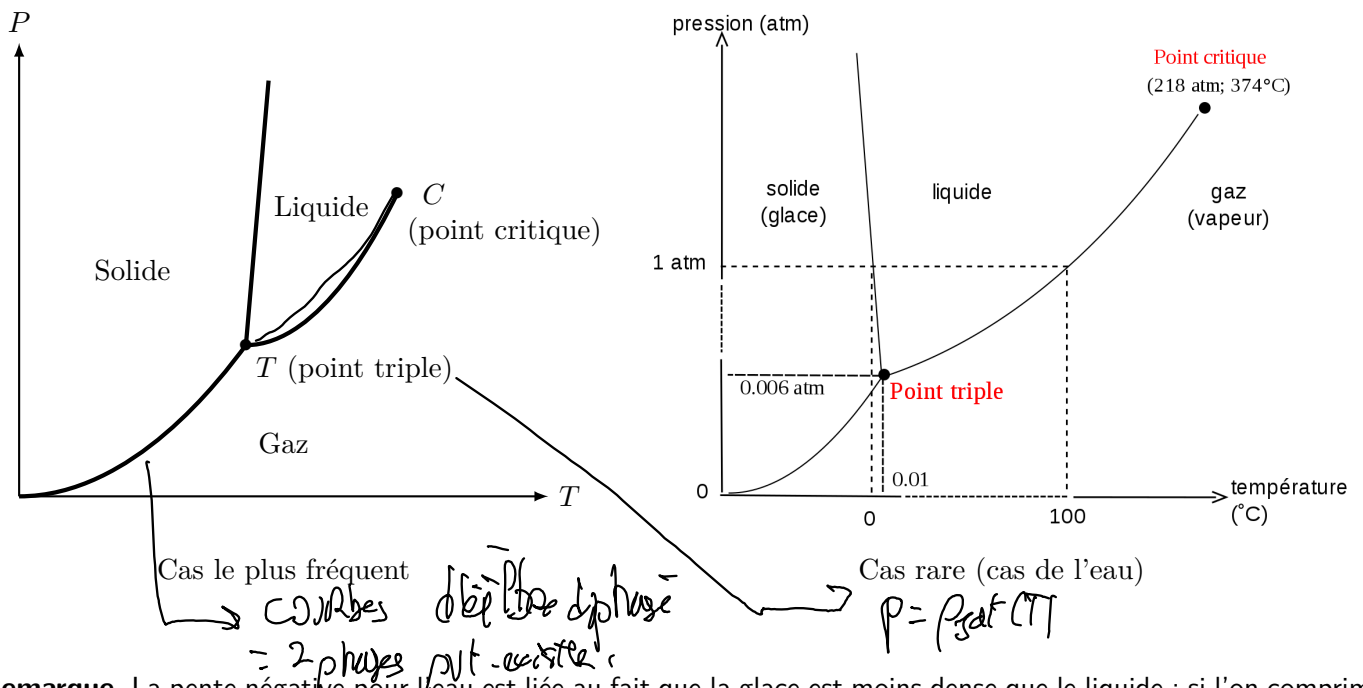
### 1.3 Problème étudié

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).



**Remarque.** 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).

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.

→ Corps pur 2 phases  $\alpha, \beta$  :  $\left[ P_{\alpha\beta} = f(T_{\alpha\beta}) \right]$  : invariant

**Expériences :**

- ébullition à plus basse température lorsque la pression est plus basse ;
- observation du point triple.

### 3 Diagramme de Clapeyron

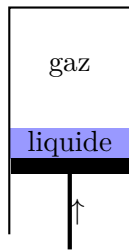
#### 3.1 Expérience

À la frontière d'un changement d'état sur un diagramme  $(P, T)$ , il y a coexistence de deux phases, dans des proportions différentes. Pour représenter l'état du système au cours du changement de phase, on utilise alors un diagramme de Clapeyron  $(P, V)$ .

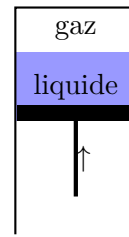
On emprisonne un gaz dans un récipient étanche et thermostaté à une température  $T_0$ . On comprime le gaz et on mesure la pression. On observe :



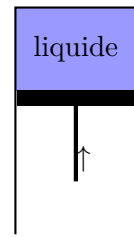
On comprime le gaz : la pression augmente et le volume diminue, avec un comportement semblable à celui du gaz parfait (partie rouge de la courbe).



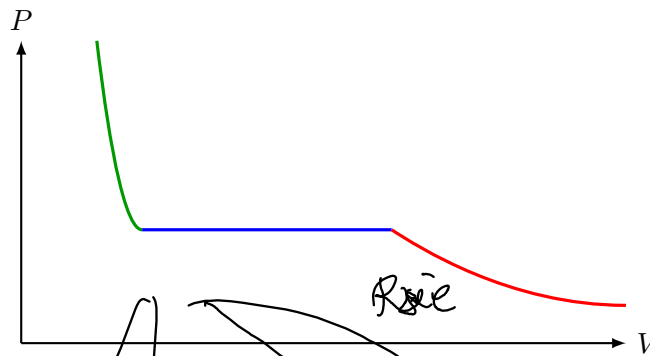
On comprime le gaz : du liquide apparaît. La pression cesse d'augmenter (droite de la courbe bleue).



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).

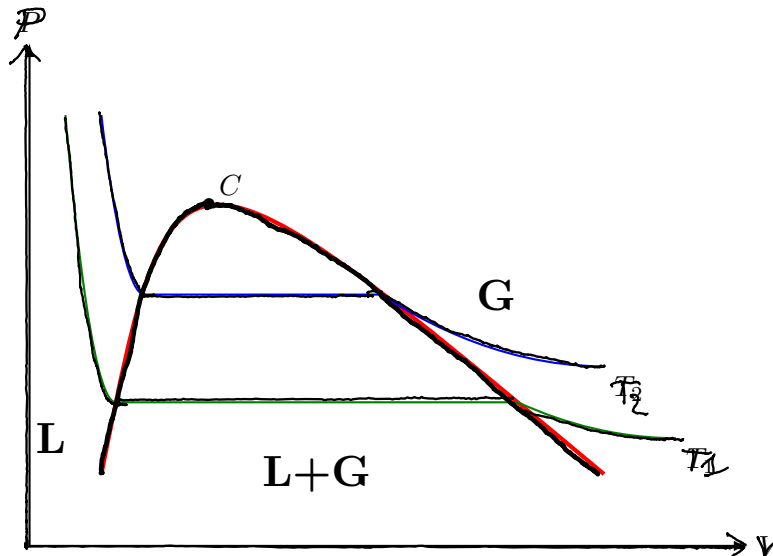


### 3.2 Bilan

Si on renouvelle l'expérience pour plusieurs températures, on obtient différentes courbes pour les différentes températures, appelées **isothermes d'Andrews**.

#### Définition.

- La courbe où les premières gouttes de liquide apparaissent (à droite) est appelée **courbe de rosée**.
- La courbe où les premières bulles de gaz apparaissent (à gauche) est appelée **courbe d'ébullition**.
- Les deux courbes se rejoignent au **point critique**.



*Andrews*

### 3.3 Théorème des moments

#### 3.3.1 Titres massiques

On note  $m$  la masse du système. On note  $m_\ell$  la masse de liquide et  $m_g$  la masse de gaz.

**Définition.** On définit le **titre massique** en gaz et en liquide :

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

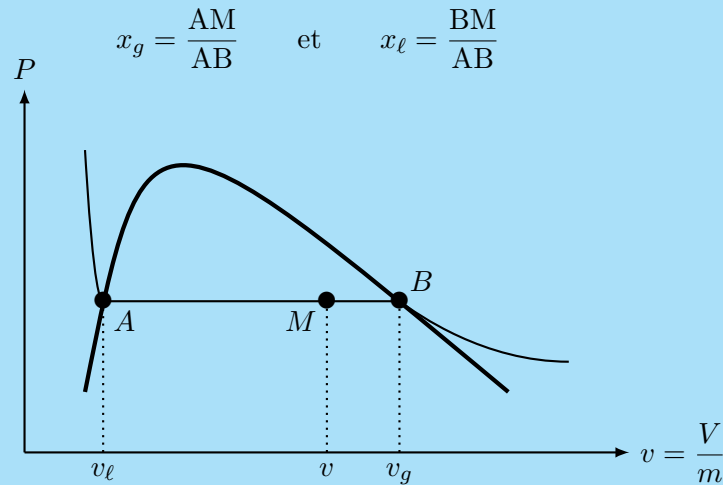
On a, comme  $m_g + m_\ell = m$  :

$$x_g + x_\ell = 1$$

#### 3.3.2 Théorème des moments

On prend l'exemple de l'équilibre liquide-gaz à une température  $T_0$ , une pression  $P_0$  et un volume  $V$  fixé. Le théorème des moments permet de connaître les titres massiques connaissant la pression et le volume massique total par lecture sur un diagramme  $(P, v)$ .

Les titres se lisent graphiquement avec **la loi de moments** sur le diagramme  $(P, v)$  :



**Démonstration** On note  $V_g$  le volume de gaz et  $V_\ell$  le volume de liquide.

$$V = V_g + V_\ell$$

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  $v_\ell$ , on souhaite connaître  $x_g$  et  $x_\ell$

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

On substitue  $x_g$  :

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

*Je gère les masses*

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  $y$ ,  $y_\ell$  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 :

$$x_g = \frac{h - h_\ell}{h_g - h_\ell} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{h - h_g}{h_\ell - h_g}$$

$$x_g = \frac{s - s_\ell}{s_g - s_\ell} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{s - s_g}{s_\ell - s_g}$$

- 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 :

$$\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta} = h_\beta - h_\alpha$$

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

### Exemple

- Fusion :

$$\Delta h_{\text{fus}} = h_{\text{liq}} - h_s > 0$$

- Solidification :

$$\Delta h_{\text{sol}} = h_s - h_{\text{liq}} = -\Delta h_{\text{fus}}$$

- Ébullition :  $\Delta h_{\text{eb}} = h_g - h_{\text{liq}}$

**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 kJ · kg<sup>-1</sup>. Les ordres de grandeurs sont donc bien supérieurs.

*Handwritten note:* = 1/5

## 4.2 Application : calorimétrie

### Application

On place  $m_0 = 40$  g de glaçons à  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  dans  $m_1 = 300$  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  $C = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

La variation d'enthalpie 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  $0^\circ\text{C}$  à du liquide à  $T_f$ . On peut donc écrire simplement :

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

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

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

Or, le calorimètre étant parfaitement isolé et la transformation monobare :

$$\Delta H = Q = 0$$

Donc :

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

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

## 5 Entropie de changement d'état

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

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

Où  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$  est l'enthalpie de changement d'état et  $T$  la température de changement d'état.

*iso T. et iso P. et réversible (chaleur).*

### Application

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

La variation d'entropie 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  $0^\circ \text{C}$  à du liquide à  $T_f$ . On peut donc écrire simplement :

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

Ainsi :

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

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

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

VI/F2go : Olivier.