

---

# THERMODYNAMIQUE

## PARTIE 4

---

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020



# Table des matières

CHAPITRE XXVII	CHANGEMENTS D'ÉTAT DU CORPS PUR	2
<b>Introduction</b>		<b>3</b>
<b>I Etats de la matière et changements d'état</b>		<b>3</b>
I.1 Etats de la matière		3
I.2 Changements d'états		4
<b>II Diagramme d'équilibre (P,T)</b>		<b>4</b>
II.1 Analyse d'une expérience de changement d'état		4
II.2 Diagramme d'existence et de coexistence		5
II.3 Diagramme (P,T) de l'eau et applications		7
<b>III Diagramme (P,v) de Clapeyron</b>		<b>9</b>
III.1 Courbes de rosée, courbe d'ébullition et ligne triple		9
III.2 Isothermes d'Andrews dans le diagramme de Clapeyron		9
III.3 Théorème des moments de l'équilibre liquide-vapeur		11
III.4 Stockage des fluides		12
<b>IV Etude thermodynamique d'un changement d'état</b>		<b>13</b>
IV.1 Variation d'enthalpie		13
IV.1.a Chaleur latente de changement d'état		13
IV.1.b Applications		13
IV.2 Variation d'entropie		14

## CHAPITRE XXVII

## CHANGEMENTS D'ÉTAT DU CORPS PUR

## Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I Etats de la matière et changements d'état</b>	<b>3</b>
I.1 Etats de la matière	3
I.2 Changements d'états	4
<b>II Diagramme d'équilibre (P,T)</b>	<b>4</b>
II.1 Analyse d'une expérience de changement d'état	4
II.2 Diagramme d'existence et de coexistence	5
II.3 Diagramme (P,T) de l'eau et applications	7
<b>III Diagramme (P,v) de Clapeyron</b>	<b>9</b>
III.1 Courbes de rosée, courbe d'ébullition et ligne triple	9
III.2 Isothermes d'Andrews dans le diagramme de Clapeyron	9
III.3 Théorème des moments de l'équilibre liquide-vapeur	11
III.4 Stockage des fluides	12
<b>IV Etude thermodynamique d'un changement d'état</b>	<b>13</b>
IV.1 Variation d'enthalpie	13
IV.1.a Chaleur latente de changement d'état	13
IV.1.b Applications	13
IV.2 Variation d'entropie	14

## Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les échanges thermiques dans une machine thermique étaient souvent réalisés par l'intermédiaire d'une vaporisation ou d'une condensation du fluide : ce sont des changements d'état.

Dans ce cours, nous allons uniquement nous intéresser au **corps pur** : le système considéré sera constitué d'un seul type de molécules, pas d'un mélange de molécules. Nous essayerons de comprendre les aspects énergétiques des changements d'état du corps pur.

Les recherches concernant les changements d'état ont été initiées pour réaliser et améliorer les machines thermiques (Watt (1736-1819), Gay-Lussac (1778-1850)...). Néanmoins, cette thématique est encore d'actualité pour mieux comprendre les états de la matière et pour expliquer le comportement de "nouveaux états" tels les cristaux liquides ou les plasmas.

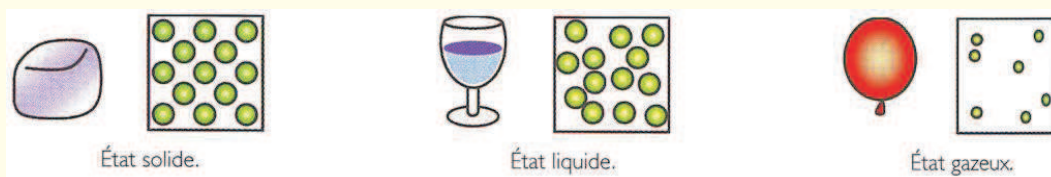
## I Etats de la matière et changements d'état

### I.1 Etats de la matière

#### Définition 1 – Types de phases

Tout corps peut exister sous différents états physiques appelées **phases** :

- **Solide** : forme et volume imposés par le caractère ordonné de cet état - les interactions y sont très fortes.
- **Liquide** : déformable mais volume imposé (incompressible) - les interactions y sont fortes.
- **Gaz** : déformable et occupe tout le volume dont il dispose, état désordonné - les interactions y sont faibles.



#### Remarques :

- ★ On regroupe souvent les phases solide et liquide sous l'appellation de **phases condensées**, qui se distinguent des gaz dans la plupart des situations par la grande différence de masse volumique :

$$\rho_{\text{condensé}} \gg \rho_{\text{gaz}}$$

- ★ De plus, on regroupe également liquide et gaz sous l'appellation d'**états fluides**.
- ★ On notera qu'il existe des états intermédiaires, comme les cristaux liquides, les gels, ... et d'autres états de la matière comme l'état condensé de Bose-Einstein, l'état plasma, ...

#### Définition 2 – Variance d'un système constitué d'un unique corps pur

La variance indique le nombre de paramètres intensifs indépendants nécessaire pour caractériser l'état d'équilibre d'un système ( $P, T, \dots$ ). On admettra que pour un système constitué d'un unique corps pur, la variance  $\mathcal{V}$  s'écrit :

$$\mathcal{V} = 3 - \varphi$$

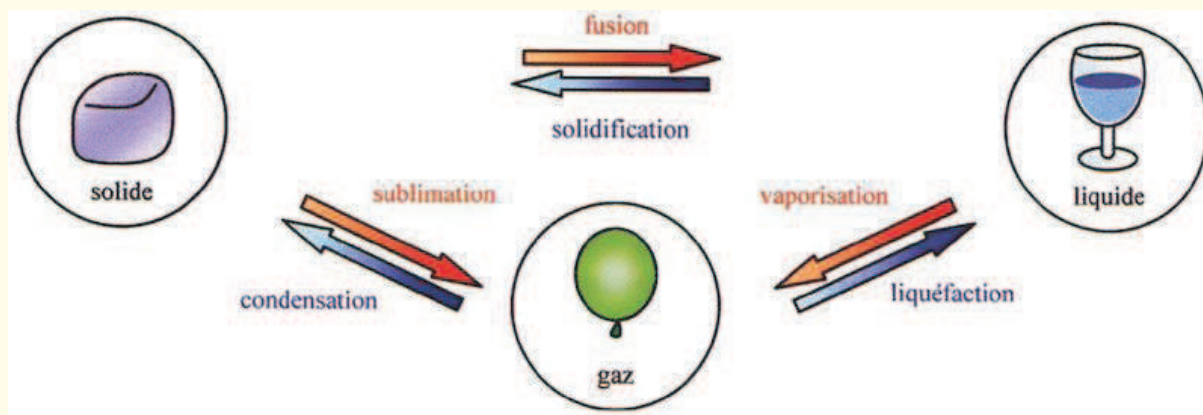
où  $\varphi$  désigne le nombre de phases sous lesquelles existe simultanément le corps pur à l'équilibre.

## I.2 Changements d'états

### Définition 3 – Changements d'état et nomenclature

On passe d'une phase à l'autre grâce à des transformations appelées **changements d'état** ou **transitions de phases**.

Ces transitions s'expliquent par des modifications des forces d'interactions dues à un apport ou à une perte d'énergie. Un terme spécifique est attribué à chaque changement d'état physique.



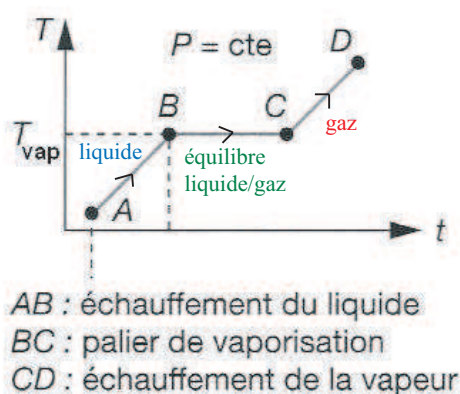
Remarque : on réserve le terme d'**évaporation** à une vaporisation en présence d'air. Dans ce cas, la phase vapeur est un mélange du corps pur étudié et de l'air dont l'étude est hors programme.

## II Diagramme d'équilibre (P,T)

### II.1 Analyse d'une expérience de changement d'état

On chauffe un corps pur à l'état liquide sous une pression constante et on mesure sa température au cours du temps. La variance du système est donc initialement égale à 2. On dit que le système est divariant.  $T$  et  $P$  peuvent être fixées indépendamment l'un de l'autre.

En pratique, ceci correspond par exemple au chauffage d'une casserole d'eau (on admettra que dans ce cas, l'air ne joue aucun rôle ici). On mesure la température de l'eau sous forme liquide au début, puis sous forme de vapeur (gaz).



On constate qu'il existe un **palier de température** pendant la phase de vaporisation, c'est à dire entre le moment où la première particule de gaz apparaît, et jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide ait disparu. Dans le cas de la casserole d'eau sous une pression de 1 bar, la température augmente jusqu'à atteindre une température de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , puis se stabilise pendant toute la phase de production de vapeur (vaporisation). Une fois l'eau liquide vaporisée, la température de la vapeur contenue dans la casserole continue ensuite d'augmenter.

Si on refait la même expérience avec une pression différente, on trouve une température de vaporisation différente. En revanche, la température de vaporisation ne dépend pas du volume considéré.

L'existence de paliers de température se généralise à n'importe quel changement d'état d'un corps pur à pression constante.

### Propriété 1 – Relation d'équilibre diphasé

On en déduit ainsi que pour un corps pur sous deux phases en équilibre thermodynamique, la pression et la température sont liées par une relation caractéristique du corps pur, que nous noterons :

$$P_{eq} = f(T) \quad \text{ou} \quad T_{eq} = g(P)$$

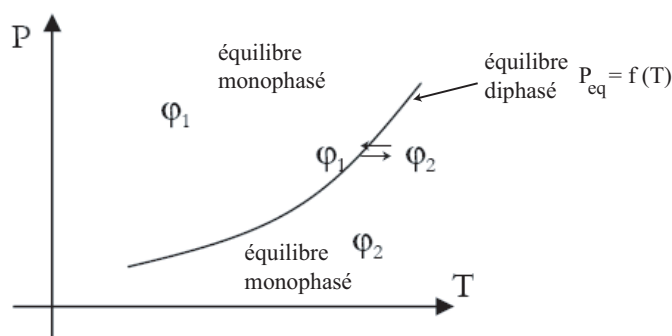
En effet, lors d'un changement d'état, la présence simultanée de deux phases rend le système monovariant. Il suffit de fixer un des paramètres intensifs pour déterminer l'ensemble des valeurs prises par les paramètres intensifs décrivant le système. Dans l'exemple pris du chauffage de la casserole, la pression est fixée à 1 bar. Lors du changement d'état, tant que les deux phases coexistent, la température est donc notamment fixée.

*Conséquences :*

- Lorsque deux phases  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  d'un même corps pur coexistent, si la température est fixée, alors la pression l'est aussi, et réciproquement. On peut donc tracer la courbe de **d'équilibre diphasé**, ou de coexistence entre deux phases, pour les différents changements d'état dans le diagramme (P,T).
- En revanche, pour des valeurs arbitraires de  $P$  et  $T$ , il n'y a priori pas équilibre entre les deux phases, c'est à dire qu'il n'y a pas coexistence de  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ . Le corps pur est présent sous une seule phase,  $\varphi_1$  ou  $\varphi_2$ . On parle alors de **d'équilibre monphasé**, qui correspond à une zone d'existence de  $\varphi_1$  ou  $\varphi_2$  dans le diagramme (P,T) délimitée par les équilibres diphasés.

## II.2 Diagramme d'existence et de coexistence

Une représentation graphique de l'existence et de la coexistence des différentes phases d'un corps pur en fonction de la pression et de la température est donnée dans la figure ci-dessous dans le cas d'un seul changement d'état entre les phases  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ .

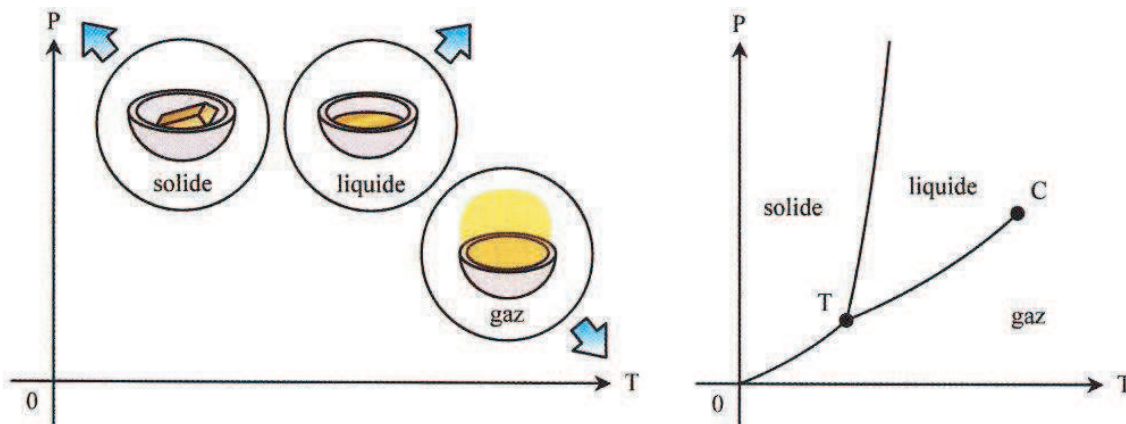


On peut rassembler sur un même diagramme les courbes  $P_{eq} = f(T)$  représentant tous les équilibres diphasés possibles pour un corps pur. On obtient alors le diagramme d'équilibre (P,T) d'un corps pur. Dans le cas où le corps pur peut exister sous les trois phases classiques solide, liquide et vapeur, le diagramme a l'allure donnée dans la figure ci-dessous.

Ce diagramme est tracé à partir des mesures expérimentales. Il fait apparaître trois zones dans lesquelles le corps est monphasé (sous un seul état physique) séparées par des courbes dites d'équilibre physique, sur lesquelles le corps pur est diphasé (sous deux phases en même temps).

On peut facilement identifier chacun des domaines associés à une phase sachant que :

- le solide est obtenu à basse température et haute pression
- le liquide est obtenu à haute température et haute pression
- le gaz est obtenu à haute température et basse pression



On note dans le diagramme ci-dessus que les trois courbes de coexistence se rejoignent en un point  $T$  appelé **point triple**, et que la courbe d'équilibre liquide-vapeur est limitée par un point  $C$  appelé **point critique**.

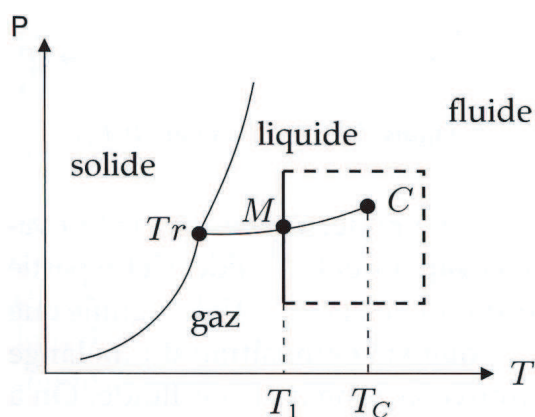
#### • Point triple

Le point triple correspond à la coexistence des trois phases solide, liquide et vapeur. La pression et la température du point triple sont donc fixées pour chaque corps pur.

#### • Point critique

La frontière entre l'état liquide et l'état gazeux s'étend du point triple au point critique  $C$  où la distinction entre liquide et gaz disparaît. Au delà de ce point, on parle d'**état fluide** ou de **fluide hypercritique**. Le point critique est défini par ses coordonnées  $T_C$  et  $P_C$ .

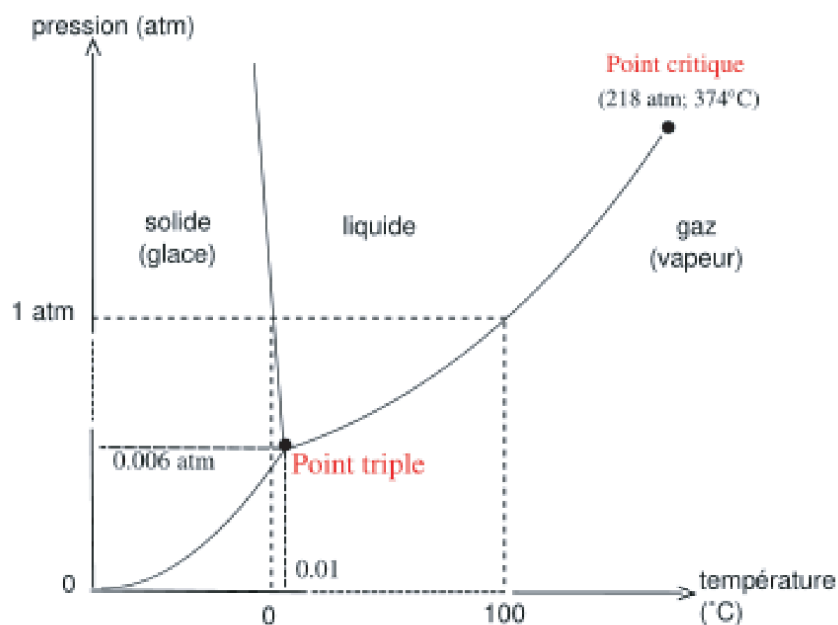
Partant d'un corps pur gazeux à une température inférieure à  $T_C$ , on lui fait subir une compression isotherme. Lorsque l'on atteint la courbe de liquéfaction, des gouttelettes apparaissent dans le gaz, et celui-ci se transforme peu à peu en liquide. En revanche, si l'on fait subir à ce gaz des transformations de manière à contourner le point critique  $C$ , on assiste à un passage continu du gaz au liquide sans observation de la transition de phase.



*Remarque :* La courbe d'équilibre entre liquide et solide est illimitée.



### II.3 Diagramme (P,T) de l'eau et applications



Remarques :

— Les coordonnées du point triple de l'eau sont :

$$T_T = 273,16\text{ K} = 0,01^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad P_T = 610\text{ Pa} = 0,006\text{ bar}$$

— Celles du point critique sont données par

$$T_C = 647\text{ K} = 374^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad P_C = 220\text{ bar}$$

— La pente de la courbe d'équilibre liquide-solide de l'eau est négative donc

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\ell \rightarrow s} < 0$$

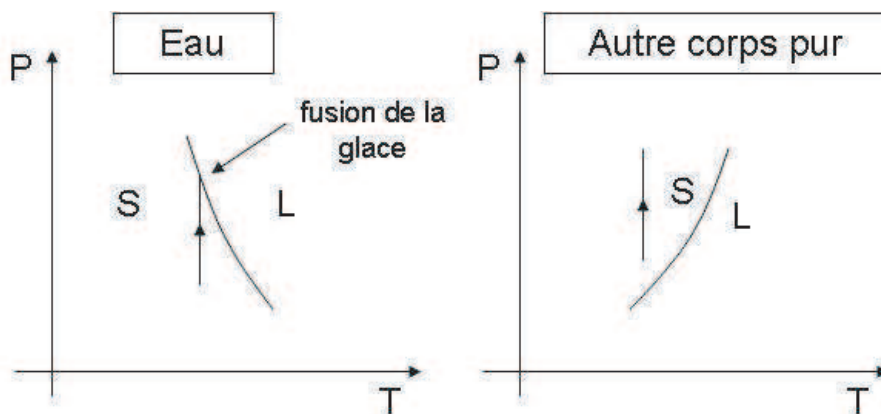
Cela vient du fait que  $v_\ell < v_s$  (voir cours de Thermodynamique de deuxième année). Cette propriété est très rare pour un corps pur.

Nous allons voir quelques applications de cette particularité de l'eau.

### • Pourquoi peut-on faire du ski ou du patinage ?

Une augmentation de pression sur de l'eau solide (glace ou neige) fait passer une partie du solide à l'état liquide. Ainsi, la pression fait fondre la glace, ce qui crée un film d'eau liquide entre le ski et la glace et permet une meilleure glisse.

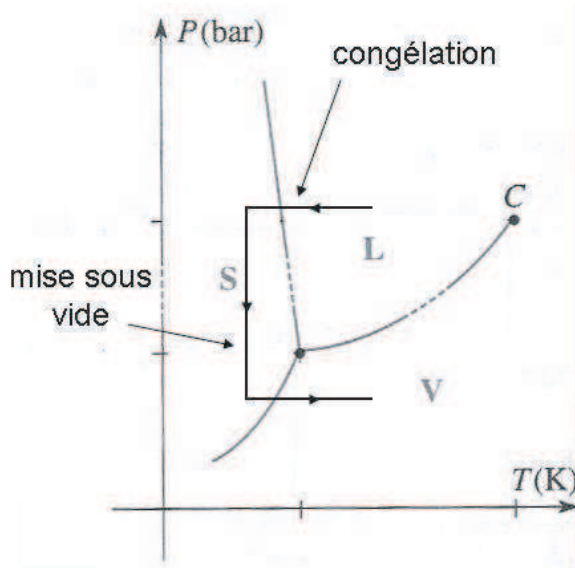
Ce phénomène ne se produirait pas avec les autres corps purs pour lesquels  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\ell \rightarrow s} > 0$ .



### • Quel est le principe de la lyophilisation ?

La lyophilisation est l'élimination de l'eau dans les aliments en vue de leur conservation. On réalise pour cela une sublimation, ce qui permet de ne pas abîmer les aliments et de ne pas leur faire perdre leurs vertus nutritives.

En pratique, on abaisse la température à pression constante, ce qui entraîne une solidification. Ensuite, on diminue brutalement la pression et on réaugmente la température.



### • Comment fonctionne une cocotte-minute ?

Le principe de la cocotte-minute est de cuire les aliments à haute pression.

On voit que si la pression augmente, l'équilibre liquide  $\rightarrow$  vapeur se fait à une température plus élevée. Ainsi, l'eau liquide pourra avoir une température supérieure à 100°C et la cuisson se fera plus rapidement.

### • Pourquoi l'eau bout-elle plus vite, et donc à une température plus faible, au sommet des montagnes ?

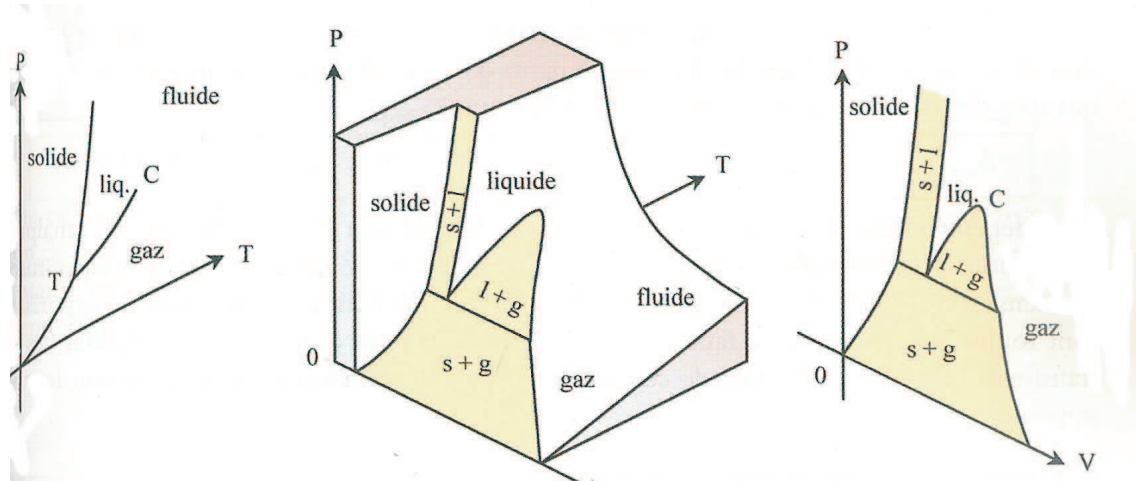
Lorsque la pression diminue, la température de l'équilibre liquide  $\rightarrow$  vapeur diminue. Ainsi, lorsqu'on s'élève en altitude, l'eau bout plus rapidement qu'au niveau de la mer.

### III Diagramme (P,v) de Clapeyron

#### III.1 Courbes de rosée, courbe d'ébullition et ligne triple

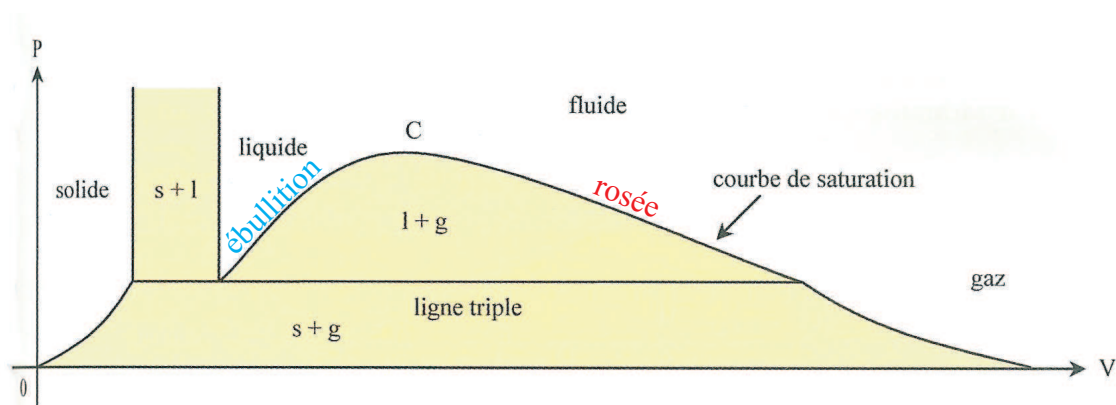
Le diagramme (P,T) ne tient pas compte du volume occupé par le corps pur sous ses différents états, c'est pourquoi il est intéressant de compléter le diagramme précédent par un diagramme de Clapeyron (P,v).

Afin de bien faire le lien entre les différents points particuliers dans les deux diagrammes, il est commode de représenter les zones d'existence des 3 phases dans un diagramme (P,V,T).



On notera en particulier que :

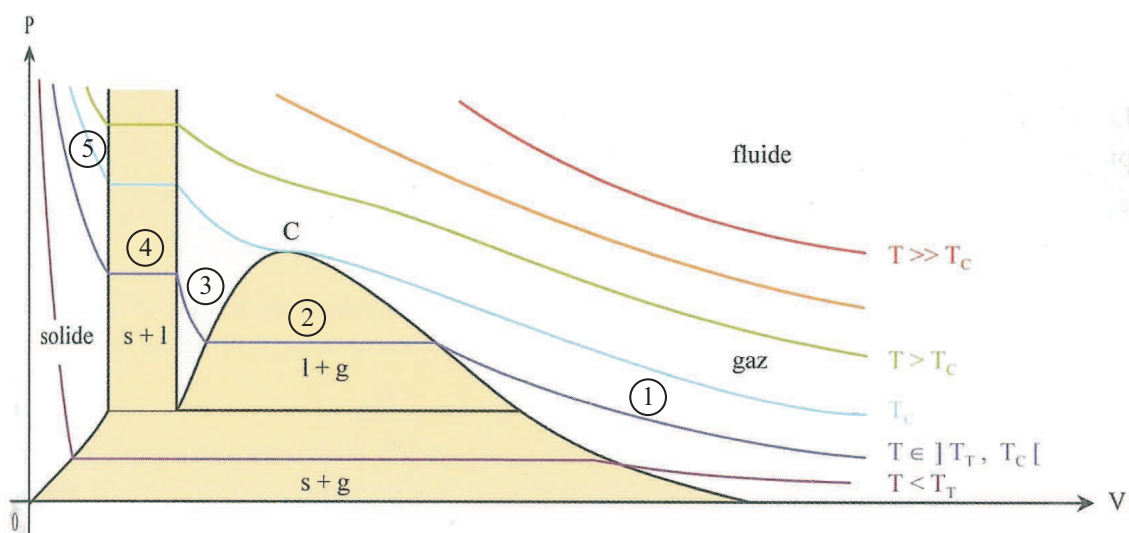
- le point triple dans le diagramme (P,T) correspond à une ligne triple dans le diagramme (P,v).
- le point critique dans le diagramme (P,T) correspond au sommet de la courbe délimitant la zone d'équilibre entre liquide et vapeur. Cette courbe est appelée **courbe de saturation**, et est elle-même séparée en deux courbes :
  - ◊ sa partie située du côté de la phase liquide est appelée **courbe d'ébullition** et désigne l'ensemble des points pour lesquels les premières bulles de gaz apparaissent lors d'un réchauffement ou d'une dilatation du liquide.
  - ◊ sa partie située du côté de la phase gazeuse est appelée **courbe de rosée** et désigne l'ensemble des points pour lesquels les premières gouttes apparaissent lors d'un refroidissement ou d'une réduction de volume du gaz.



#### III.2 Isothermes d'Andrews dans le diagramme de Clapeyron

Le tracé des isothermes d'Andrews représente le tracé d'un ensemble de courbes dans le diagramme (P,v), chaque courbe correspondant à une température donnée.

Suivons l'évolution d'un système monophasé gazeux lors d'une compression isotherme, pour une température comprise entre la température du point triple et la température critique ( $T \in [T_T, T_C]$ ), en partant des grands volumes :



1. La pression augmente tout d'abord lentement lors de la diminution de volume car le gaz est bien compressible. Le gaz est monophasé et correspond à de la **vapeur sèche**.
2. On atteint ensuite la **courbe de rosée** lorsque la première goutte de liquide apparaît. La pression du mélange diphasé est alors constante jusqu'à disparition des dernières bulles de gaz au niveau de la **courbe d'ébullition**. On appelle cette valeur de la pression la **pression de vapeur saturante**, notée  $P_s(T)$  ou  $P^*(T)$ , ou encore  $P_{sat}(T)$ .
3. La pression augmente ensuite plus rapidement lorsque le système est un liquide monophasé car le liquide est beaucoup moins compressible que le gaz.
4. On atteint ensuite un système diphasé lorsque le premier cristal solide apparaît, et la pression est à nouveau constante lors du changement d'état jusqu'à disparition de la dernière goutte de liquide.
5. La pression augmente enfin très rapidement lors de la réduction de volume car la phase solide seule est encore moins compressible que le liquide.

On notera d'après le schéma précédent qu'il existe un (pour  $T < T_T$  et  $T > T_C$ ) ou deux **paliers de pression** (pour  $T \in [T_T, T_C]$ ).

De manière générale, on peut voir que le passage de solide à liquide, puis de liquide à gaz se fait avec une augmentation de volume (ce qui est en accord avec le fait que l'on passe de la phase la plus ordonnée à la plus désordonnée).

### Exercice 1 – Etat d'équilibre d'un système

On introduit dans une enceinte de volume  $V$  une masse  $m = 100$  g d'eau liquide. L'enceinte est maintenue à la température  $T = 423$  K, température à laquelle la pression de vapeur saturante de l'eau est  $P_{sat} = 4,76$  bar.

Déterminer l'état d'équilibre atteint par l'eau pour  $V = V_1 = 50$  L puis pour  $V = V_2 = 1$  L.

On fait l'hypothèse que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait. La volume massique de l'eau liquide à la température de l'expérience est  $v_L = 1,09 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

On ne sait pas a priori si dans l'état final l'eau est sous forme liquide uniquement, à la fois sous forme liquide et vapeur ou bien sous forme vapeur uniquement. On commence par supposer qu'il n'y a que de la vapeur. On a alors :

$$P = \frac{mRT}{M_{\text{eau}}V}$$

★ Pour  $V = V_1$  cette formule donne  $P_1 = 3,9 \text{ bar} < P_{sat}$ . La vapeur est donc bien sèche.

★ Pour  $V = V_2$  cette formule donne  $P_2 = 195 \text{ bar} \gg P_{sat}$ . Le système est donc diphasé à l'état final et  $P_2 = P_{sat}$ .

Dans le deuxième cas, il faut calculer le titre massique en vapeur que l'on note  $w_G$ .

**Exercice 1 - suite: Etat d'équilibre d'un système**

La masse de liquide dans le système est  $m_L = (1 - w_G)m$  et son volume  $V_L = m_L v_L = (1 - w_G)mv_L$ . Le volume de vapeur est alors à l'état final  $V_G = V_2 - V_L = V_2 - (1 - w_G)mv_L$ . De plus la masse de vapeur  $m_G = w_G m$  vérifie l'équation des gaz parfait :

$$P_{\text{sat}} V_G = \frac{m_G R T}{M}$$

ce qui donne :

$$w_G = \frac{V_2 - mv_L}{\frac{mRT}{M_{\text{eau}} P_{\text{sat}}} - mv_L} = 0,22$$

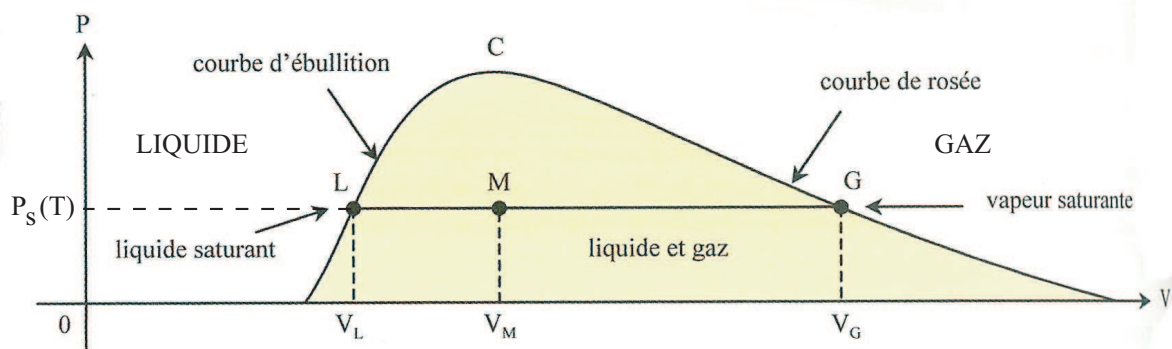
A l'état final, le système est donc constitué de 22 g de vapeur et de 78 g de liquide.

**III.3 Théorème des moments de l'équilibre liquide-vapeur**

On rappelle que la zone d'équilibre liquide-vapeur est délimitée par la courbe de saturation, le point critique C se trouvant à son sommet tandis que sa partie inférieure est délimitée par la ligne triple.

De plus, pour un système dont on maintient la température  $T$  constante et telle que  $T \in [T_T, T_C]$  :

- si  $P < P_s(T)$ , le système est entièrement sous phase vapeur (vapeur sèche).
- si  $P = P_s(T)$ , le système est un mélange liquide-vapeur.
- si  $P > P_s(T)$ , le système est entièrement sous phase liquide.



Sur le schéma précédent, le système est diphasé entre les points L et G. Le but de cette section est de déterminer la composition du système en un point M quelconque. On note  $m_l$  et  $m_g$  les masses respectives de liquide et de gaz au point M. La masse totale est donc :

$$m = m_l + m_g$$

Le volume massique  $v_l$  de la phase liquide en M est liée au volume  $V_L$  du système en L et au volume  $V_G$  en G par les relations :

$$v_l = \frac{V_L}{m_l + m_g} \quad \text{et} \quad v_g = \frac{V_G}{m_l + m_g}$$

Le volume du système au point M s'obtient en additionnant la contribution de la phase liquide et celle de la phase gazeuse :

$$V_M = m_l v_l + m_g v_g = m_l \frac{V_L}{m_l + m_g} + m_g \frac{V_G}{m_l + m_g}$$

On appelle fraction massique du liquide et fraction massique du gaz les quantité suivante :

$$w_l = \frac{m_l}{m_l + m_g} \quad \text{et} \quad w_g = \frac{m_g}{m_l + m_g}$$

On remarque que  $w_l + w_g = 1$ . Ainsi, l'expression du volume  $V_M$  devient :

$$V_M = w_l V_L + w_g V_G = w_l V_L + (1 - w_l) V_G$$

Il est alors facile d'exprimer les fraction massiques en fonction des volumes occupés par le système aux points M, L et G :

$$w_l = \frac{V_G - V_M}{V_G - V_L} = \frac{MG}{LG}$$

et

$$w_g = \frac{V_M - V_L}{V_G - V_L} = \frac{LM}{LG}$$

On a ainsi énoncé le **théorème des moments**. Les fractions massiques s'obtiennent graphiquement à partir des points M, L et G.

### Exercice 2 – Volume massique

On reprend l'exercice 1 mais on ne suppose plus que la vapeur est un gaz parfait. On donne la valeur tabulée du volume massique de la vapeur saturante à la température  $T = 423 \text{ K}$  :  $v_G = 0,393 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ . Le volume massique de l'eau liquide à cette température est  $v_L = 1,09 \times 10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ .

1. Etudier l'état final quand on met dans une enceinte vide thermostatée à  $423 \text{ K}$ , de volume variable  $V$  une masse  $m = 100 \text{ g}$  d'eau liquide. On prendra  $V = V_1 = 50 \text{ L}$  puis pour  $V = V_2 = 1 \text{ L}$ .
2. Quelle erreur relative commettrait-on si l'on avait supposé que la vapeur se comporte comme un gaz parfait ?

1. Pour répondre à la question, on peut commencer par calculer le volume massique du système dans les deux cas :

- $v_1 = 0,50 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$
- $v_2 = 0,010 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$

On en déduit que :

$$v_L < v_2 < v_G < v_1$$

Dans le premier cas, le système à l'équilibre ne comporte que la phase vapeur alors que dans le deuxième cas le système est diphasé. Le théorème des moments indique que :

$$x_G = \frac{v_2 - v_L}{v_G - v_L} = 0,23$$

2. En appliquant la loi des gaz parfait, on aurait trouvé :  $v_{G,GP} = 0,410 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$

## III.4 Stockage des fluides

### Propriété 2 – Problématique de stockage

Lorsqu'on souhaite stocker un maximum de quantité de corps pur dans un encombrement minimum, on peut jouer sur l'état physique du corps pur stocké. Deux configurations peuvent alors se présenter :

- ★ **La température de stockage est supérieure à la température critique** : la bouteille contient un fluide supercritique à pression élevée.
- ★ **La température de stockage est inférieure à la température critique** : la bouteille contient un système à l'équilibre liquide-vapeur de volume massique supérieur au volume critique.

Explication : pour minimiser le volume à stocker, on préfère travailler sous forme liquide mais il faut éviter tout échauffement de la bouteille. Lors du chauffage d'une bouteille rigide, la transformation par définition isochore aurait lieu à volume massique constant. Le fluide stocké évoluerait vers le domaine du liquide où les isothermes sont très pentues et correspondent à une variation très grande de pression pouvant entraîner l'explosion de la bouteille (GPL). C'est pourquoi on travaille à volume massique supérieur au volume massique critique.

## IV Etude thermodynamique d'un changement d'état

### IV.1 Variation d'enthalpie

#### IV.1.a Chaleur latente de changement d'état

Lorsqu'on travaille sous une pression fixée, la transition de phase d'un corps pur se fait à température constante :

$$\varphi_1 \xrightarrow{T,P} \varphi_2$$

Ce changement d'état nécessite un échange d'énergie sous forme de transfert thermique.

La transformation étant isobare, on a :  $Q = \Delta H = H_2 - H_1$ .

En notant  $m$  la masse de corps pur passant de l'état  $\varphi_1$  à l'état  $\varphi_2$ , et  $h_1$  et  $h_2$  les enthalpies massiques respectives des phases  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ , on obtient alors :

$$Q = m(h_2 - h_1) = m\Delta h_{12} = m\ell_{12}$$

avec  $\Delta h_{12} = \ell_{12}$  la **chaleur latente de changement d'état**.

*Remarques :*

- La chaleur latente de changement d'état ne dépend que de la température :  $\ell_{12} = f(T)$ .
- Elle a la dimension d'une énergie par unité de masse et s'exprime en  $J.kg^{-1}$ .
- On l'appelle également **enthalpie massique de changement d'état**.
- Attention à ne pas la confondre avec l'**enthalpie de changement d'état**,  $L_{12}$ , et l'**enthalpie molaire de changement d'état**,  $L_{m12}$ , définies par :

$$L_{12} = nL_{m12} = m\ell_{12}$$

On veillera à chaque fois à vérifier dans l'énoncé du problème posé l'unité de la grandeur demandée car il y a systématiquement des erreurs de notation pour cette grandeur...

- Les chaleurs latentes de fusion, vaporisation et sublimation sont positives (il faut apporter de l'énergie pour réaliser ces changements d'état) :

$$\ell_{fus} = \ell_{s \rightarrow \ell} > 0 \quad , \quad \ell_{sub} = \ell_{s \rightarrow g} > 0 \quad , \quad \ell_{vap} = \ell_{\ell \rightarrow g} > 0$$

tandis que les chaleurs latentes de liquéfaction, condensation et solidification sont négatives :

$$\ell_{sol} = \ell_{\ell \rightarrow s} < 0 \quad , \quad \ell_{cond} = \ell_{g \rightarrow s} < 0 \quad , \quad \ell_{liq} = \ell_{g \rightarrow \ell} < 0$$

Nous verrons par la suite comment interpréter facilement ces signes.

#### IV.1.b Applications

##### • Cas de l'eau

Chaleur latente de fusion de l'eau :  $\ell_{s \rightarrow \ell} = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$

Chaleur latente de vaporisation de l'eau :  $\ell_{\ell \rightarrow v} = 2257 \text{ kJ.kg}^{-1}$ . Celle-ci est très élevée car il faut rompre les liaisons hydrogène pour vaporiser l'eau : vaporiser une mole d'eau (18 g) nécessite la même énergie que celle nécessaire à soulever 4 tonnes d'un mètre !

##### • Transpiration et rosée

Evaporer 1 L d'eau nécessite de transférer 2250 kJ à l'eau : cela nous coûte de l'énergie et régule notre température.

De la même manière, une plante réalise une évaporation pour diminuer sa température ou une condensation pour augmenter sa température (phénomène de rosée).

##### • Echangeurs de machines thermiques

Ils sont basés sur les phénomènes de vaporisation et condensation car ils permettent des échanges thermiques très conséquents. C'est notamment le cas pour le réfrigérateur et les centrales thermiques.

## IV.2 Variation d'entropie

Un changement d'état est une transformation isotherme, isobare et réversible donc, pour une masse  $m$  de corps pur passant de l'état  $\varphi_1$  à l'état  $\varphi_2$  :

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{12}}{T} = \frac{m(h_2 - h_1)}{T} = \frac{m\ell_{12}}{T}$$

On peut alors définir l'**entropie massique de changement d'état** par :

$$\Delta s_{12} = s_2 - s_1 = \frac{\Delta h_{12}}{T} = \frac{\ell_{12}}{T}$$

où  $T$  est la température du changement d'état (on rappelle que la transformation est également isobare lors du changement d'état).

Afin de déterminer le signe de  $s_{12}$  pour chacun des changements d'état, on peut s'appuyer sur l'interprétation statistique de l'entropie introduite au chapitre sur le second principe. En effet, nous avons vu que le passage d'un état ordonné à un état moins ordonné s'accompagnait nécessairement d'une augmentation de l'entropie.

Sachant que le classement d'ordre est le suivant :

$$\text{Solide} > \text{Liquide} > \text{Gaz}$$

il est alors naturel d'en déduire les signes suivants pour les entropies massiques :

$$s_{fus} = s_{s \rightarrow \ell} > 0 \quad , \quad s_{sub} = s_{s \rightarrow g} > 0 \quad , \quad s_{vap} = s_{\ell \rightarrow g} > 0$$

$$s_{sol} = s_{\ell \rightarrow s} < 0 \quad , \quad s_{cond} = s_{g \rightarrow s} < 0 \quad , \quad s_{liq} = s_{g \rightarrow \ell} < 0$$

Les températures étant positives, on retrouve bien les résultats énoncés précédemment.