

Chapitre 4 : États diphasés et transitions de phase

LE COURS

A Corps pur diphasé en équilibre

A.1	Diagramme de phase (P,T)	2
A.2	Comment décrire un état d'équilibre diphasé ?	3

B Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur

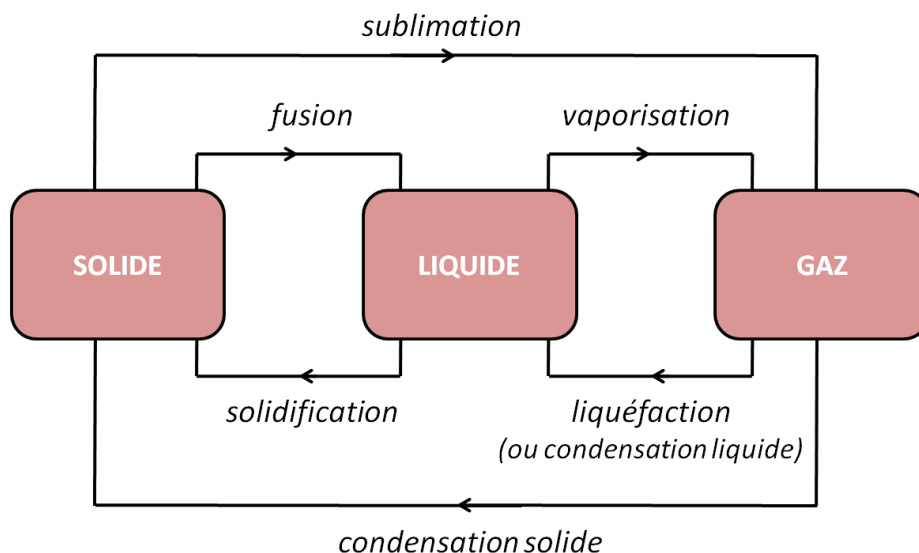
B.1	Notion de vapeur sèche et vapeur saturante	4
B.2	Isothermes d'Andrews	5
B.3	Composition d'un mélange : théorème des moments	6
B.4	Cas de l'eau dans l'atmosphère inerte	7

C Enthalpie et entropie de changement d'état

C.1	Bilans d'enthalpie	10
C.2	Bilan d'entropie	11

Tout d'abord, un peu de vocabulaire ...

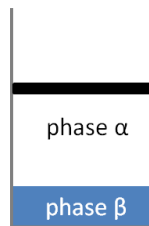
Précisons les noms des différents changements d'état possibles :



A Corps pur diphasé en équilibre

On ne s'intéresse qu'à un unique corps pur (*càd, constitué d'une seule entité chimique*) pouvant être présent sous deux phases α et β à l'équilibre thermodynamique.

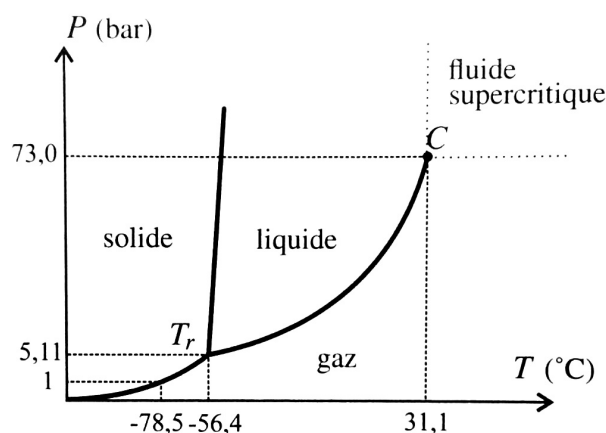
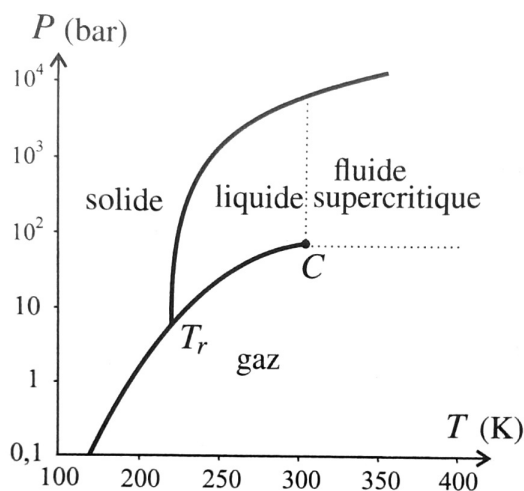
On peut par exemple imaginer que le corps pur est placé dans une enceinte refermée par un piston mobile afin de pouvoir imposer une pression au corps, et les parois sont diathermanes afin de pouvoir imposer une température au corps à l'aide d'un thermostat de température réglable.



A.1 Diagramme de phase (P,T)

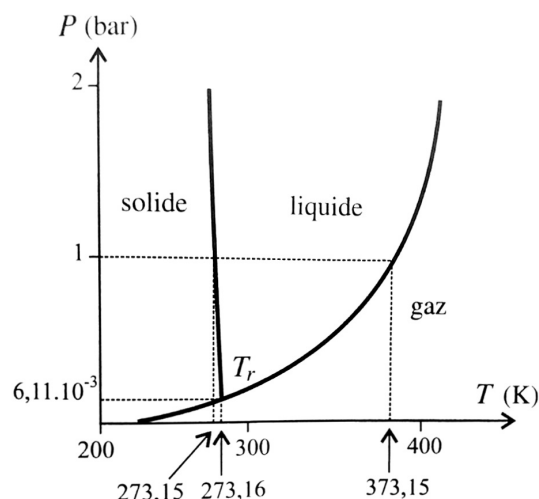
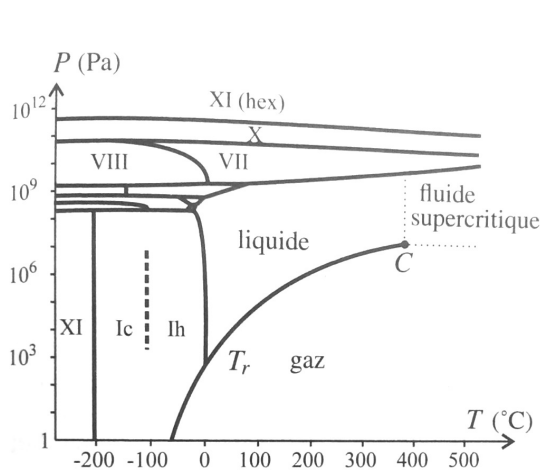
Ils sont obtenus expérimentalement. Pour la plupart des corps purs, on observe l'existence de 3 domaines où seul l'état solide liquide ou gaz peut être observé.

Exemple du dioxyde de carbone



Exemple de l'eau

Dans le cas de l'eau, il peut exister différentes formes solides correspondant à différents types de structure cristalline.



Par ailleurs, la pente observée entre le domaine liquide et solide est négative, contrairement à la grande majorité des corps purs.

(R) Cela vient du fait que la masse volumique de la glace (eau solide) est plus faible que l'eau liquide. Ainsi, l'eau liquide étant un état plus dense, si on comprime de l'eau solide (en augmentant la pression à température fixée), l'eau aura tendance à passer à l'état liquide. C'est effectivement ce que décrit le diagramme ci-dessous (à proximité de la frontière solide/liquide). C'est aussi ce qui permet l'existence du patin à glace ou des sports d'hiver : en appuyant sur l'eau solide (sous l'effet de poids du patineur), celle-ci fond partiellement, le film d'eau liquide produit permet de limiter les frottements solides et de favoriser la « glisse ».

Le silicium, le gallium, le bismuth, l'antimoine, le germanium et le plutonium possèdent aussi cette propriété par exemple...

Condition d'un équilibre diphasé

Pour une température T et une pression P données, un corps pur à l'équilibre ne peut exister simultanément sous deux phases différentes que si (T, P) correspondent aux coordonnées d'un point sur la frontière délimitant le domaine de chacune des deux phases.

Autrement dit, à l'équilibre diphasé :

$$P = P_{front.}(T)$$

où $P_{front.}(T)$ correspond à la fonction décrivant la frontière entre les domaines des deux phases considérées dans le diagramme (P, T) .

Application n°1

L'équilibre liquide-gaz de l'eau à 293 K a lieu à une pression $2,3 \text{ kPa} = 23 \text{ mbar}$.

1. Quel est l'état observé à 293 K et 100 mbar ?
2. Quel est l'état observé à 280 K et 23 mbar ?

► Point triple et point critique

Le **point triple** (T_r) est l'unique point où les trois phases solide, liquide et vapeur coexistent.

Le **point critique** (C) est l'extrémité de la courbe d'équilibre liquide-vapeur au-delà de laquelle on ne peut plus observer d'équilibre liquide-vapeur. Au-delà du point critique, l'état physique de la matière est un état fluide qualifié d'hypercritique ou supercritique.

Exemple

Point triple de l'eau : $P_{tr} = 611 \text{ Pa}$ et $T_{tr} = 273,16 \text{ K}$.

Point critique de l'eau : $P_c = 221 \text{ bar}$ et $T_c = 647 \text{ K}$ (374°C).

A.2 Comment décrire un état d'équilibre diphasé ?

Quelles sont les variables d'état nécessaires et suffisantes pour décrire un équilibre diphasé et son éventuelle évolution ? Le système étant fermé, la masse totale $m = m_\alpha + m_\beta$ prend une valeur fixée, ce n'est donc pas une variable d'état, mais un paramètre d'état. Par contre, le volume total V , la pression P et la température T pourront être amenés à varier. Toutefois, pour un équilibre diphasé, nous avons vu que $P = P_{front.}(T)$. Il suffit donc de préciser la température pour en déduire la pression (ou l'inverse). À ce stade, nous pouvons déjà sélectionner comme variables indépendantes la température et le volume (ou bien la pression et le volume). Cependant, cela ne sera pas suffisant notamment pour connaître la composition du mélange : y a-t-il plus de liquide que de solide pour un équilibre solide-liquide ? Ou bien plus de gaz que de liquide pour un équilibre liquide-vapeur ? Etc. Pour quantifier cela, nous introduisons les titres massiques :

Définition

Les **titres massiques** (ou **fractions massiques**) de chacune des deux phases α et β qui coexistent correspondent aux pourcentages en masse de chacune des deux phases :

$$x_\alpha = \frac{m_\alpha}{m} \quad \text{et} \quad x_\beta = \frac{m_\beta}{m}$$

où m_α et m_β sont respectivement la masse de corps pur dans la phase α et dans la phase β , et $m = m_\alpha + m_\beta$ est la masse totale.

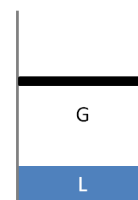
On constate aisément que $x_\alpha + x_\beta = 1$: si on connaît x_α , on en déduit $x_\beta = 1 - x_\alpha$. Ou l'inverse.

Finalement, il suffit de trois variables indépendantes pour décrire l'état d'un équilibre diphasé.

Par exemple, le jeu de variables (T, x_β, V) sera suffisant. Ou bien (P, x_α, V) ...

B Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur

Le corps pur étudié est enfermé dans un récipient de volume total V variable, thermostaté à une température T que l'on peut choisir et mesurer.
 La pression P du mélange peut être mesurée à l'aide d'un baromètre.
 Ce récipient contient une masse totale m de ce corps pur.



B.1 Notion de vapeur sèche et vapeur saturante

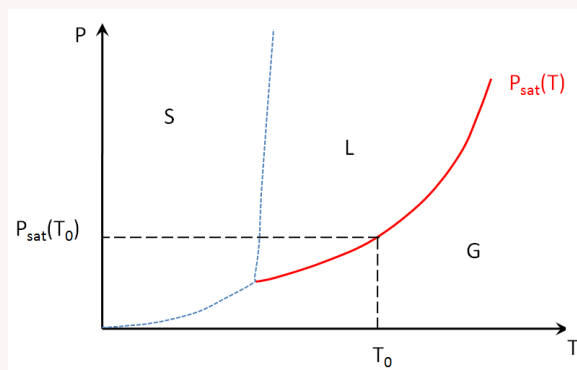
Dans le cas de la frontière liquide/gaz, nous noterons spécifiquement $P_{sat}(T)$ la pression à la frontière pour une température donnée, appelée **pression saturante**.

Lorsque la phase gazeuse est seule, on parle de **vapeur sèche**.

Lorsque les phases gazeuse et liquide sont en équilibre, on parle de **vapeur saturante**.

Ainsi, à une température T_0 donnée :

- $P < P_{sat}(T_0) \Leftrightarrow$ vapeur sèche ;
- $P = P_{sat}(T_0) \Leftrightarrow$ vapeur saturante ;
- $P > P_{sat}(T_0) \Leftrightarrow$ liquide seul.



Phénomène d'ébullition

Notons P_{liq} et T_{liq} la pression et la température du liquide considéré.

L'**ébullition** correspond à la vaporisation au sein même du liquide considéré (formation de bulles de gaz) et pouvant être effectuée ... :

- ... en augmentant T_{liq} jusqu'à atteindre la frontière liquide/gaz :

$T_{liq} < T_{eb}$

$T_{liq} = T_{eb}$

- ...ou en abaissant la pression P_{liq} jusqu'à atteindre la frontière liquide/gaz :

$P_{liq} > P_{sat}(T_{liq})$

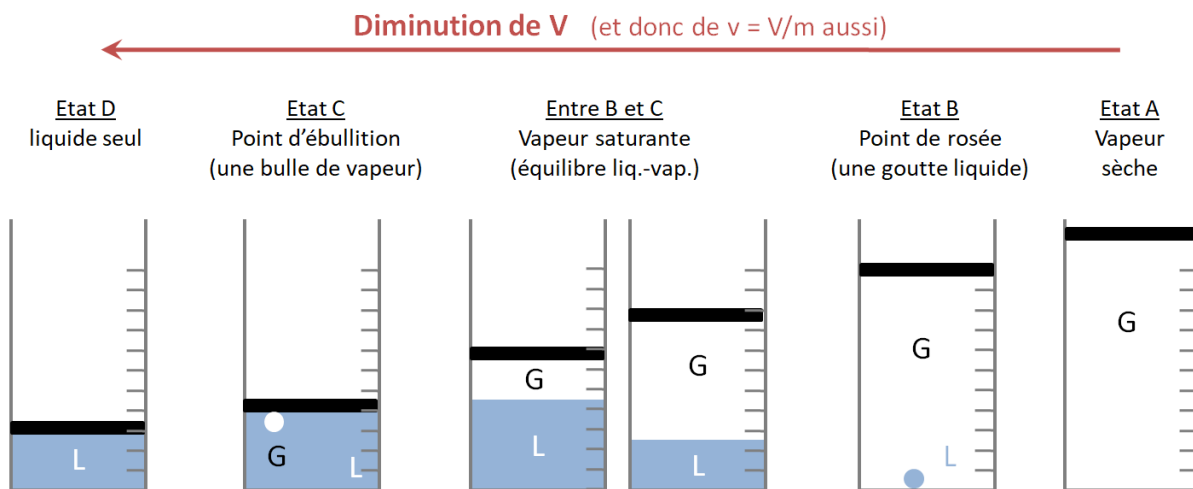
$P_{liq} = P_{sat}(T_{liq})$

La **température d'ébullition** : est la température sur la frontière liquide/gaz à la pression correspondant à la pression du liquide : $P_{sat}(T_{eb}) = P_{liq}$. Si cette température est atteinte, l'ébullition peut avoir lieu.

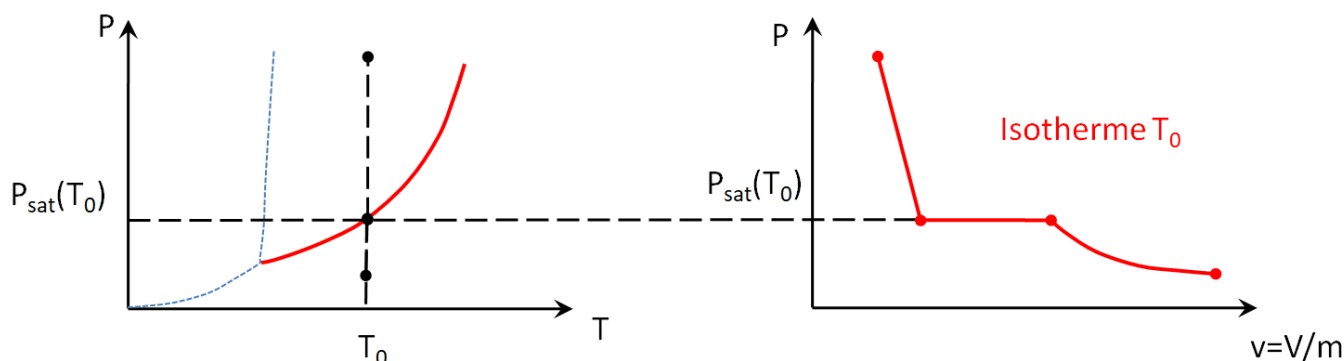
(R) Dans la 1ère expérience ci-dessus, on cherche à atteindre T_{eb} en augmentant T_{liq} , alors que dans la 2ème expérience, on fait diminuer P_{liq} afin de faire diminuer la valeur de T_{eb} de sorte à ce que T_{liq} (fixée) soit égale à T_{eb} .

B.2 Isothermes d'Andrews

On établit expérimentalement le tracé d'une isotherme en comprimant petit à petit le corps pur (diminution du volume V) et en laissant l'équilibre thermique s'effectuer au contact un bain thermostaté dont on choisit la température :

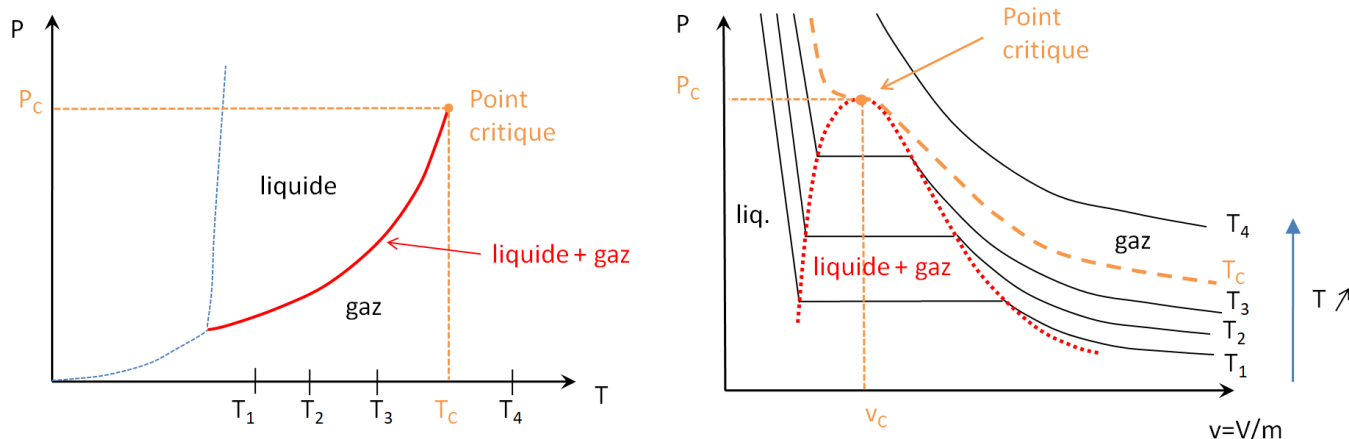


On relève les valeurs de pression successives avec un baromètre et des graduations permettent de lire le volume. On peut alors tracer expérimentalement l'isotherme dans le diagramme de Clapeyron (P en fonction de $v = \frac{V}{m}$).



On observe un **palier horizontal de pression** à $P_{sat}(T_0)$ correspondant donc à différents équilibres liquide-vapeur successifs (ce qui les différencie est uniquement la proportion de liquide et de vapeur). En effet, car d'après le diagramme (P, T), un mélange diphasé à une température T_0 fixée ne peut exister qu'à une pression bien déterminée : $P_{sat}(T_0)$.

En effectuant ce tracé pour différentes températures, on obtient un réseau d'isothermes, appelées **isothermes d'Andrews**, tracées dans le diagramme de Clapeyron ci-dessous à droite :

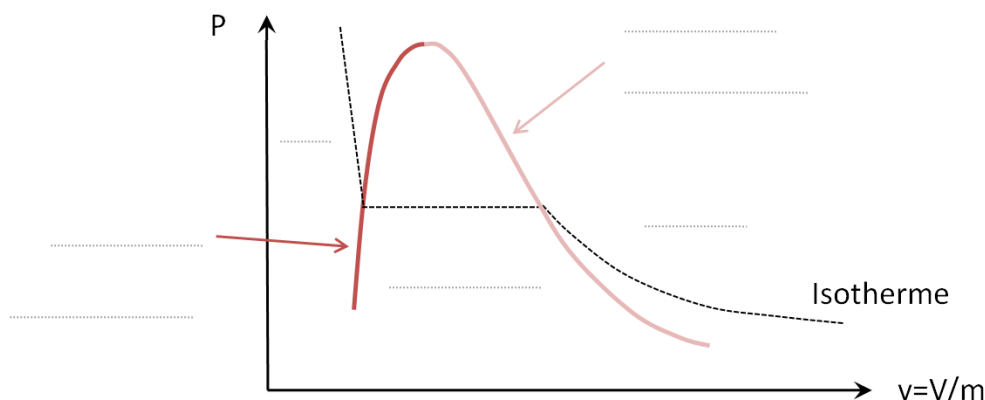


► Cas d'un fluide supercritique (ou surcritique) : $T > T_c$

Pour une isotherme de température supérieure à la température critique ($T > T_c$), la frontière liquide/gaz est inexistante dans le diagramme (P, T). Il n'y a donc logiquement **pas de palier de changement d'état** observé dans le diagramme de Clapeyron. Ainsi, il n'y a plus de distinction possible entre phase liquide et phase gazeuse, on observe simplement un état fluide plus ou moins dense suivant la pression.

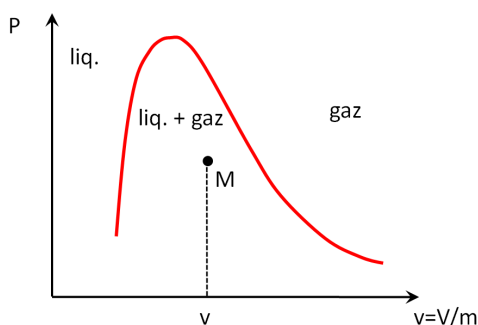
► Courbe de saturation

À l'aide des isothermes d'Andrews, on repère dans le diagramme de Clapeyron une courbe particulière délimitant les domaines liquide et gazeux. On l'appelle **courbe de saturation** constituée de la **courbe d'ébullition** à gauche (correspondant à un équilibre liquide-vapeur comportant une unique bulle de gaz) et la **courbe de rosée** à droite (correspondant à un équilibre liquide-vapeur comportant une unique goutte liquide).



Dans le domaine liq.+gaz (équilibre liquide-vapeur), on constate que plus on se situe vers la courbe d'ébullition à gauche, plus la matière est essentiellement à l'état liquide. Et inversement : plus on se situe vers la courbe de rosée à droite, plus la matière est essentiellement à l'état gazeux.

B.3 Composition d'un mélange : théorème des moments

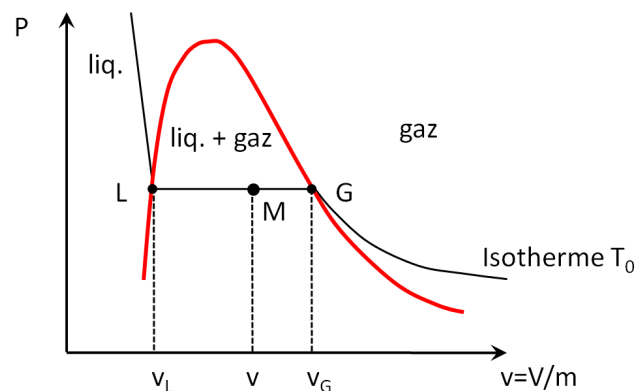


Pour un état M quelconque dans le domaine L+G correspondant à une certaine valeur de $v = \frac{V}{m}$, comment déterminer la composition du mélange ? C'est-à-dire comment déterminer les titres massiques de liquide et de vapeur ?

Notons T_0 , la température de cet état correspondant à la pression $P_{sat}(T_0)$ ressentie à l'état M et imaginons alors l'isotherme correspondante ci-dessous.

Pour cette température T_0 et cette pression $P_{sat}(T_0)$, notons respectivement v_L et v_G les volumes massiques respectifs du **liquide saturant** (liquide en présence de vapeur) et de la **vapeur saturante** (vapeur en présence de liquide).

Graphiquement, nous pouvons lire v_L à l'intersection entre le palier horizontal de pression et la courbe d'ébullition : en effet, l'abscisse en cette intersection vérifie $v = \frac{V}{m} = \frac{V_L + V_G}{m_L + m_G}$ qui est égale en réalité à $\frac{V_L}{m_L} = v_L$ dans la limite où le gaz n'existe plus vraiment sur cette frontière (donc $m_L = 0$ et $V_G = 0$).



On peut tenir un raisonnement analogue à l'intersection entre le palier horizontal de pression et la courbe de rosée dont l'abscisse est donc égale à v_G .

Au point M , on peut écrire le volume total comme la somme du volume de liquide et de gaz en utilisant v_L et v_G ainsi que les masses de liquide et de gaz m_L et m_G : $V = m_L v_L + m_G v_G$

Divisons par la masse totale $m = m_G + m_L$ pour faire apparaître les titres massiques : $v = x_L v_L + x_G v_G$

En utilisant $x_L = 1 - x_G$, on peut en déduire : $v = (1 - x_G)v_L + x_G v_G \Rightarrow$

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L}$$

Avec $x_L = 1 - x_G$ encore, on obtient : $x_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L}$.

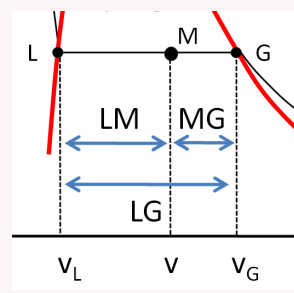
On retiendra la règle suivante :

Théorème des moments

À l'aide d'un diagramme de Clapeyron (P, v), les titres massiques de chacune des deux phases peuvent s'obtenir à l'aide des relations ci-dessous :

$$x_G = \frac{LM}{LG} \quad \text{et} \quad x_L = \frac{MG}{LG}$$

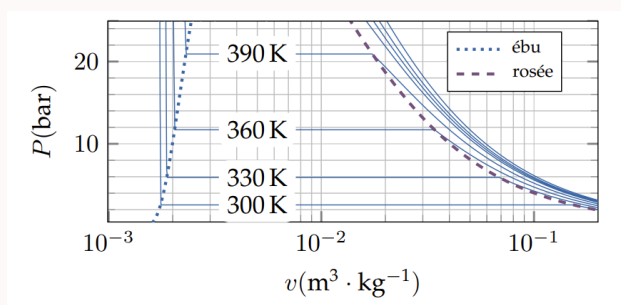
où $v - v_L = LM$, $v_G - v = MG$ et $v_G - v_L = LG$



(R) Comment ne pas confondre les deux expressions $x_G = \frac{LM}{LG}$ et $x_L = \frac{MG}{LG}$?
 Simple : on constate graphiquement que plus LM est grand (en imaginant qu'on augmente v), plus l'état du système tend vers le domaine exclusivement gazeux, donc logiquement, plus la fraction en vapeur x_G doit être grande. Ainsi, x_G ne peut pas être égal à $\frac{MG}{LG}$ mais plutôt égal à $\frac{LM}{LG}$.

Application n°2

On donne ci-dessous le diagramme de Clapeyron dans le cas du butane.



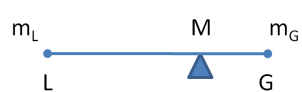
Quantité de gaz: 13kg
 Poids à vide: 11kg
 Poids total: 24kg
 Hauteur: 60cm
 Diamètre: 29cm



Stockage en intérieur principalement
 Conditionnée en France

1. Quel est le volume total V de la bouteille ci-contre ?
2. À température ambiante, quelle est la composition de l'équilibre diphasé dans la bouteille ?
3. Le butane a désormais été largement consommé et la bouteille ne pèse plus que 13 kg. Quelle est la nouvelle composition de l'équilibre ?

(R) La dénomination «théorème des moments» vient de l'analogie mathématique avec l'étude de l'équilibre d'une balance de centre de rotation M avec une masse m_L et m_G à chaque bout de la balance.



À l'équilibre, la compensation des moments des poids donne :

$$m_L LM = m_G MG \Rightarrow m_L (LG - GM) = (m - m_L) GM \Rightarrow \frac{m_L}{m} = \frac{MG}{LG}$$

On pourrait également établir : $\frac{m_G}{m} = \frac{LM}{LG}$...

B.4 Cas de l'eau dans l'atmosphère inerte

(R) «Inerte» signifie ici que l'on considère que l'atmosphère ne réagit pas chimiquement avec l'eau.

Voici quelque chose qui peut paraître étrange : on sait d'après le diagramme (P, T) de l'eau (voir paragraphe **A.1**) qu'à température ambiante, $P_{sat} = 23$ mbar. Pourtant, $P = P_{air\ ambient} = 1$ bar $> P_{sat}$: ainsi, la vapeur d'eau éventuellement présente dans l'air devrait-elle se transformer intégralement en liquide ? Pourtant, on arrive à faire sécher le linge, c'est-à-dire à vaporiser l'eau, qui est pourtant la transformation exactement inverse ! Paradoxe ? Non, car, attention, implicitement lorsqu'on s'intéresse au diagramme (P, T) d'un corps pur, la pression apparaissant en ordonnée est la pression de ce corps pur **si il était seul** dans le volume V considéré. Il ne faut donc pas confondre cette pression avec celle de l'air ambiant ! En présence de l'atmosphère, nous devons donc comparer P_{sat} non pas à la pression de l'air ambiant, mais à la pression qu'aurait la vapeur d'eau si elle était seule, ce qui nous amène à définir la pression partielle.

Définition

La **pression partielle** P_k d'un constituant k d'un mélange gazeux de pression P_{tot} est la pression qu'exercerait ce constituant gazeux sur les parois si il occupait seul l'ensemble du volume accessible au mélange.

Exemple

En quantité de matière, l'air contient 80% de N_2 et 20% de O_2 . La pression de l'air ambiant est $P_{tot} = 1,0$ bar. Quelle est la pression partielle de chacun des deux gaz, assimilables à des gaz parfaits ?

La relation des gaz parfaits appliquée à volume V d'air donne $P_{tot} = \frac{n_{tot}RT}{V}$. De plus, les pressions partielles sont

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{V} \text{ et } P_{N_2} = \frac{n_{N_2}RT}{V}.$$

D'où $\frac{P_{O_2}}{P_{tot}} = \frac{n_{O_2}}{n_{air}} = 20\%$. Soit $P_{O_2} = 0,2$ bar.

De même, $\frac{P_{N_2}}{P} = \frac{n_{N_2}}{n_{air}} = 80\%$. Et $P_{N_2} = 0,8$ bar.

Ainsi, on a bien $P_{tot} = P_{O_2} + P_{N_2}$.

Généralisons le résultat de l'exemple précédent : $P_{tot} = \sum_k P_k$, dans le cas d'un mélange de gaz parfaits.

Dans le contexte dans lequel on s'est placé :

$$P_{tot} = P_{H_2O} + P_{air}$$

où P_{H_2O} est la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère.

Revenons à notre problème initial : pourquoi le linge sèche-t-il à l'air libre sans avoir besoin de faire bouillir l'eau dont il regorge ? Pourquoi une flaque d'eau une fois la pluie passée finira par « disparaître » ? etc. D'après ce que nous avons déjà dit, l'ordonnée d'un diagramme (P, T) dans le domaine gazeux est en réalité la pression partielle P_{H_2O} . Il faut donc comparer P_{H_2O} à P_{sat} pour savoir si la vapeur sera sèche, ou saturante ou inexistante.

Exemple

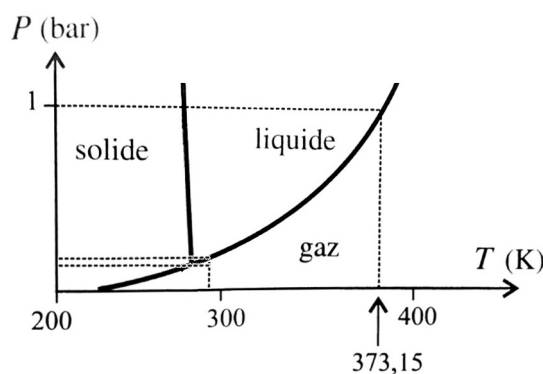
Posons un verre d'eau sur une table et attendons un peu (beaucoup). À 20°C (température de l'air ambiant), nous savons que $P_{sat} = 23$ mbar (d'après le diagramme (P, T) de l'eau).

Si initialement, la pression partielle en vapeur dans l'air ambiant est $P_{H_2O} = 5$ mbar par exemple, alors la condition $P_{H_2O} = P_{sat}$ n'est pas satisfaite et le mélange diphasé {eau liquide + vapeur d'eau dans l'air} doit évoluer jusqu'à ce que cela soit le cas. Ainsi l'eau liquide se vaporisera, la quantité de matière dans l'air augmentera, et donc la pression partielle P_{H_2O} aussi (voir relation des gaz parfaits) jusqu'à ce que : $P_{H_2O} = P_{sat} = 23$ mbar.



(R) Il est fort possible qu'il n'y ait pas assez d'eau liquide à vaporiser pour pouvoir atteindre cette valeur de pression. Dans ce cas, cela signifie que toute l'eau passera à l'état gazeux. Cela est surtout pratique pour faire sécher du linge par exemple ...

Mais, dans l'eau liquide contenue dans le verre elle aussi à 20°C , on a $P_{liq} = P_{atm} = 1,0$ bar (pression du liquide imposée par l'équilibre mécanique l'air ambiant). Ainsi, d'après le diagramme (P, T) de l'eau, celle-ci est bien sensée rester à l'état liquide, autrement dit **il ne peut pas y avoir d'ébullition dans le verre.**



Cet exemple montre qu'il existe un autre mode de vaporisation que la simple ébullition : **l'évaporation !**

Évaporation

L'**évaporation** correspond à une vaporisation ayant lieu à la surface libre d'un liquide en présence d'une atmosphère inerte, à une température inférieure à la température d'ébullition.

(R) *Interprétation à l'échelle microscopique : des molécules d'eau situées à la surface libre parviendront de temps en temps à s'extraire du liquide (si elles ont suffisamment d'énergie pour s'affranchir de l'attraction des autres molécules d'eau à proximité dans la phase liquide).*

On définit usuellement l'**humidité relative** comme le rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau P_{H_2O}

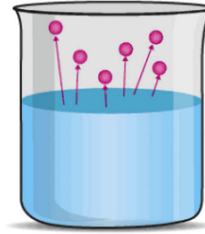
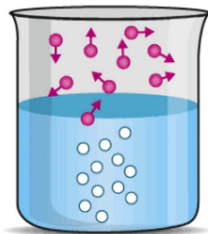
sur la pression saturante de l'air ambiant $P_{sat}(T_{amb})$:
$$H = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}(T_{amb})}$$

L'évaporation se produit lorsque $P_{H_2O} < P_{sat}(T_{amb}) \Leftrightarrow H < 1$

DEUX TYPES DE VAPORISATION

Ebullition

Evaporation



À l'inverse, si $P_{H_2O} > P_{sat}(T_{amb})$, alors le changement d'état inverse sera observé : la vapeur d'eau se condensera (liquéfaction).

Exemples

C'est pourquoi vous observez un film d'eau liquide se former sur le miroir de votre salle de bain après votre douche : la condensation peut effectivement y avoir lieu car le verre est un assez bon conducteur thermique, et comme la température est suffisamment basse au niveau du miroir, on peut avoir $P_{sat}(T_{miroir}) < P_{H_2O}$. Localement, proche du miroir, il faut donc que P_{H_2O} diminue pour atteindre l'équilibre et donc pour atteindre $P_{H_2O} = P_{sat}(T_{miroir})$. Il faut donc que l'eau se condense.



C'est exactement le même phénomène qui se produit lorsque vous sortez une carafe d'eau en verre bien fraîche du frigo : de la vapeur d'eau déjà présente dans votre cuisine se recondense sur la surface froide du verre parce que la pression saturante y prend une valeur assez faible à cause de la température du verre assez faible.



Même phénomène également lorsque vous roulez en plein hiver dans votre voiture : la vapeur d'eau que votre corps produit (transpiration) finit par se recondenser sur le pare-brise (de la même manière que sur la carafe d'eau). Comment y remédier ? En soufflant de l'air sec dessus (avec la ventilation) afin de chasser cette vapeur saturante présente proche du pare-brise et afin de la remplacer par un mélange gazeux moins chargé en vapeur d'eau. Ainsi, vous faites diminuer P_{H_2O} au niveau du pare-brise, suffisamment pour que $P_{H_2O} < P_{sat}(T_{pare-brise})$ et donc pour que l'évaporation de la buée sur le pare-brise ait lieu. Pratique pour éviter un accident de la route !

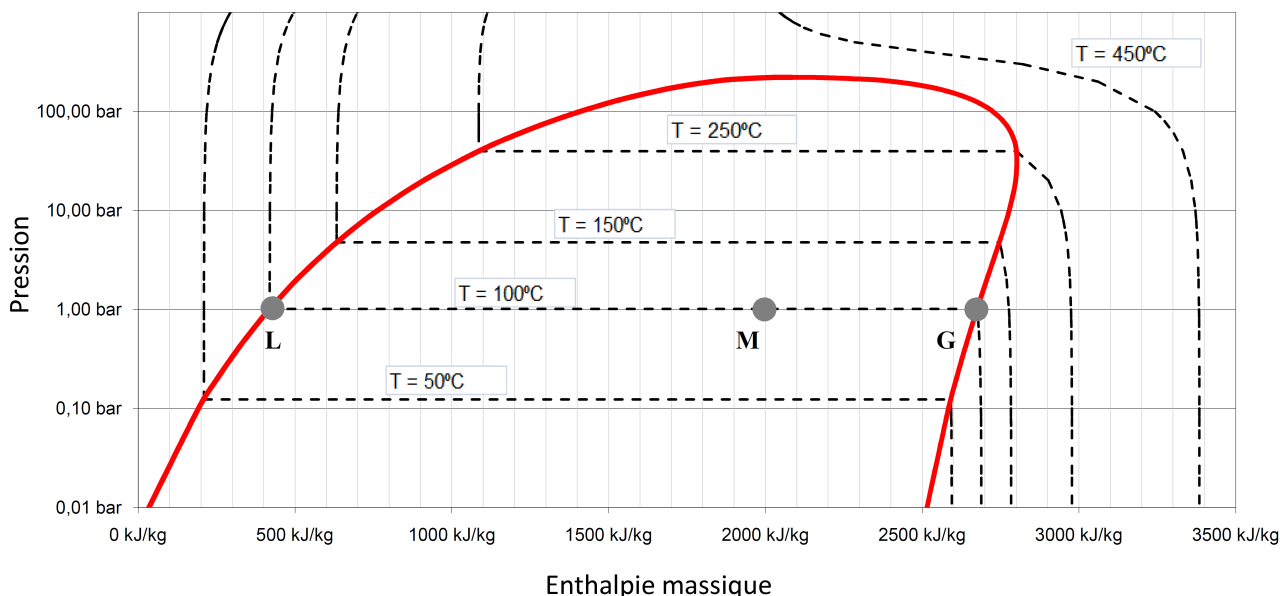


C Enthalpie et entropie de changement d'état

C.1 Bilans d'enthalpie

► Exemple de la transformation liquide ↔ gaz pour l'eau

On peut obtenir expérimentalement le diagramme ci-dessous (pression P en fonction de $h = \frac{H}{m}$) :



Les courbes en pointillés sont des isothermes. Ce diagramme semble assez similaire à celui-ci des isothermes d'Andrews représentées dans le diagramme de Clapeyron (avec $v = \frac{V}{m}$ en abscisse). On retrouve notamment une courbe de saturation, l'état liquide à gauche, l'état gazeux à droite, l'état fluide supercritique au-dessus de la courbe de saturation et l'état liquide+gaz à l'intérieur de la courbe de saturation.

Si on s'intéresse à une masse m d'eau subissant une transformation isotherme à $T = 100^\circ\text{C}$ entre l'état L (**liquide saturant**) jusqu'à l'état G (**vapeur saturante**), nous pouvons lire graphiquement les enthalpies massiques et en déduire les enthalpies de ces deux états :

$$h_G = 2,67 \text{ MJ.kg}^{-1} \Rightarrow H_G = mh_G \quad \text{et} \quad h_L = 0,41 \text{ MJ.kg}^{-1} \Rightarrow H_L = mh_L$$

pour en déduire la variations d'enthalpie suivantes :

$$\text{vaporisation } L \rightarrow G : \quad \Delta H_{vap} = H_G - H_L = m(h_G - h_L)$$

$$\text{liquéfaction } G \rightarrow L : \quad \Delta H_{liq} = H_L - H_G = m(h_L - h_G)$$

Notons alors $\Delta h_{vap} = h_G - h_L$ et $\Delta h_{liq} = h_L - h_G$, de sorte que $\Delta H_{vap} = m\Delta h_{vap}$ et $\Delta H_{liq} = m\Delta h_{liq}$.

Application n°3

1. Pour l'eau, quelles sont les valeurs de Δh_{vap} et Δh_{liq} à $T_1 = 100^\circ\text{C}$? à $T_2 = 250^\circ\text{C}$?
2. Sous pression atmosphérique, une masse $m = 500 \text{ g}$ d'eau liquide à la température T_1 est totalement vaporisée à l'aide d'un transfert thermique Q en maintenant la pression constante. Quelle est la valeur de Q ?

Partant du même état initial, on s'intéresse désormais à une vaporisation partielle jusqu'à l'état M .

3. Quelles sont les fractions massiques x_{vap} et x_{liq} respectivement en gaz et en liquide à l'état M ?
On pourra appliquer le **théorème des moments** en remplaçant les volumes massiques v_L et v_G par les enthalpies massiques h_L et h_G . (Pour s'en convaincre, reprendre la démonstration qui avait été présentée en remplaçant les lettres v par h , et les lettres V par H ...)
4. Quelle est la masse de liquide à vaporiser lorsqu'on passe de l'état L à M ? Quel est le transfert thermique Q nécessaire?
5. Avant l'état L , l'eau était préalablement à l'état I sous pression atmosphérique et à $T_0 = 50^\circ\text{C}$. Quel aura été le transfert thermique total pour la transformation $I \rightarrow M$ effectuée de manière isobare?

► Généralisation

Enthalpie massique de changement d'état

► Qu'est-ce ?

Pour un changement d'état (ou une transition de phase) d'un corps pur d'une phase α vers une phase β et ayant lieu à la température T , l'**enthalpie massique de changement d'état** $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}$ est la différence entre les enthalpies massiques des phases α et β évaluée à T :

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

(R) On rencontrera parfois la notation $\ell_{\alpha \rightarrow \beta}$ plutôt que $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}$.

► Comment s'en servir ?

Si une masse passe de la phase α à la phase β avec **mêmes températures initiale et finale T** , alors le **bilan d'enthalpie** correspondant est :

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = (\text{masse changeant d'état}) \times \Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}(T)$$

► Et pour le changement d'état inverse ?

Il est évident que pour une température donnée : $\Delta h_{\beta \rightarrow \alpha} = -\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}$

► Quelques notations usuelles :

- ❑ Pour la **fusion** : Δh_{fus} (ou ℓ_{fus}) et donc pour la **solidification** : $\Delta h_{sol} = -\Delta h_{fus}$ (ou ℓ_{sol})
- ❑ Pour la **vaporisation** : Δh_{vap} (ou ℓ_{vap}) et donc pour la **liquéfaction** : $\Delta h_{liq} = -\Delta h_{vap}$ (ou ℓ_{liq})
- ❑ Pour la sublimation : Δh_{sub} (ou ℓ_{sub}) et donc pour la **condensation solide**, l'enthalpie massique de changement d'état sera $-\Delta h_{sub}$ (ou $-\ell_{sub}$)

► Endo- ou exothermique ?

Δh_{fus} , Δh_{vap} et Δh_{sub} prennent des valeurs positives : d'après le premier principe, cela signifie donc qu'il faut apporter de l'énergie au corps pour que la transition de phase s'effectue. On parlera donc de transformations **endothermiques** pour la fusion, la vaporisation et la sublimation.

À l'inverse, la solidification, la liquéfaction et la condensation solide sont des processus **exothermiques** : ces changements d'état libèrent de l'énergie sous forme de transfert thermique.

Exemples

Pour l'eau :

- ❑ $\Delta h_{fus} = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$ à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (et donc sous 1 bar donc, d'après le diagramme (P, T) de l'eau)
- ❑ $\Delta h_{vap} = 2260 \text{ kJ.kg}^{-1}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (et donc sous 1 bar d'après le diagramme (P, T) de l'eau)

C.2 Bilan d'entropie

Pour une masse donnée passant de la phase α vers la phase β avec **mêmes températures initiale et finale T** , comme ΔS est indépendant du chemin suivi (puisque S est une fonction d'état), on peut imaginer que la transformation s'effectue sur un chemin fictif réversible au contact d'un thermostat de température T (transformation implicitement **isobare** à pression $P_{front.}(T)$). Alors, $\mathcal{S}_c = 0$ (transf. rév.). D'où, d'après le second principe :

$$\Delta S = \mathcal{S}_e = \frac{Q}{T} \quad , \quad \text{avec } Q = (\text{masse changeant d'état}) \times \Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}(T) \quad \text{d'après le 1er principe}$$

Entropie massique de changement d'état

Pour un changement d'état (ou une transition de phase) à la température T d'une phase α vers une phase β d'un corps pur donné, l'**entropie massique de changement d'état** est :

$$\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}(T)}{T}$$

de sorte que si une masse passe de la phase α à la phase β avec **mêmes températures initiale et finale T** , alors le **bilan d'entropie** correspondant est :

$$\Delta S = (\text{masse changeant d'état}) \times \Delta s_{\alpha \rightarrow \beta}(T)$$