

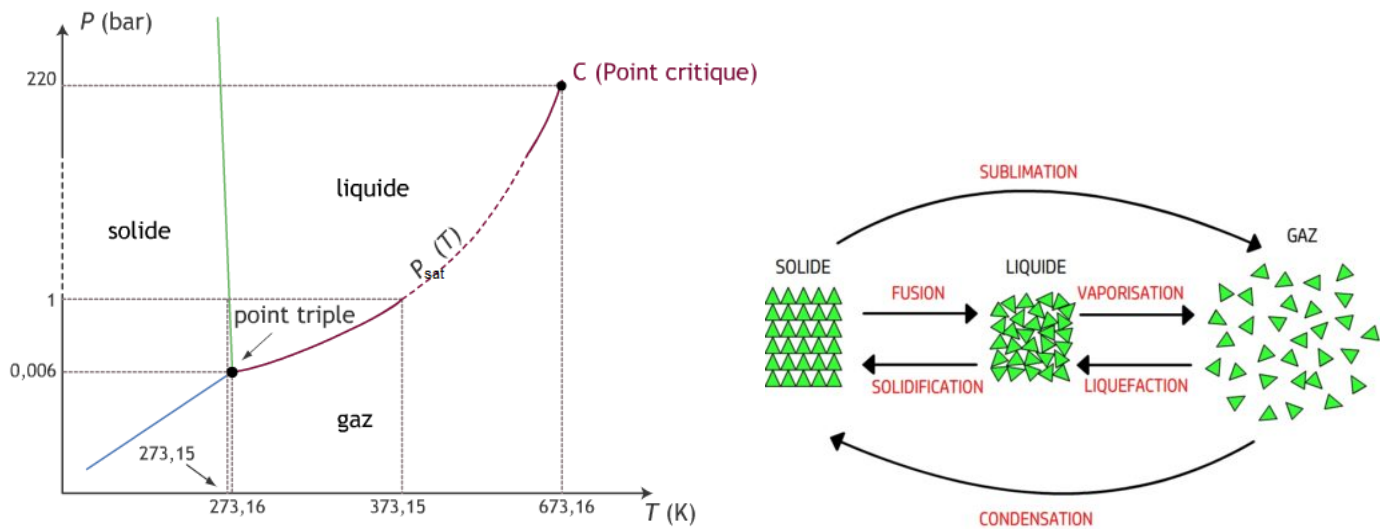
« *Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to the subject, it doesn't bother you anymore...* »

Arnold Sommerfeld, physicien allemand (1868-1951)

## I Diagramme de phase ( $P,T$ ) d'un corps pur

La notation des diagrammes en thermodynamique est un peu ambiguë : le diagramme ( $P,T$ ) est le graphe de la pression  $P$  (en ordonnée) en fonction de la température  $T$  (en abscisse).

Cas de l'eau :



Dans le cas de l'eau, la pente de la courbe de fusion est négative. On peut donc faire fondre de la glace en la comprimant (très fortement). Cela est lié au fait que la glace est moins dense que l'eau liquide ( $d_{\text{glace}} = 0,9$ ).

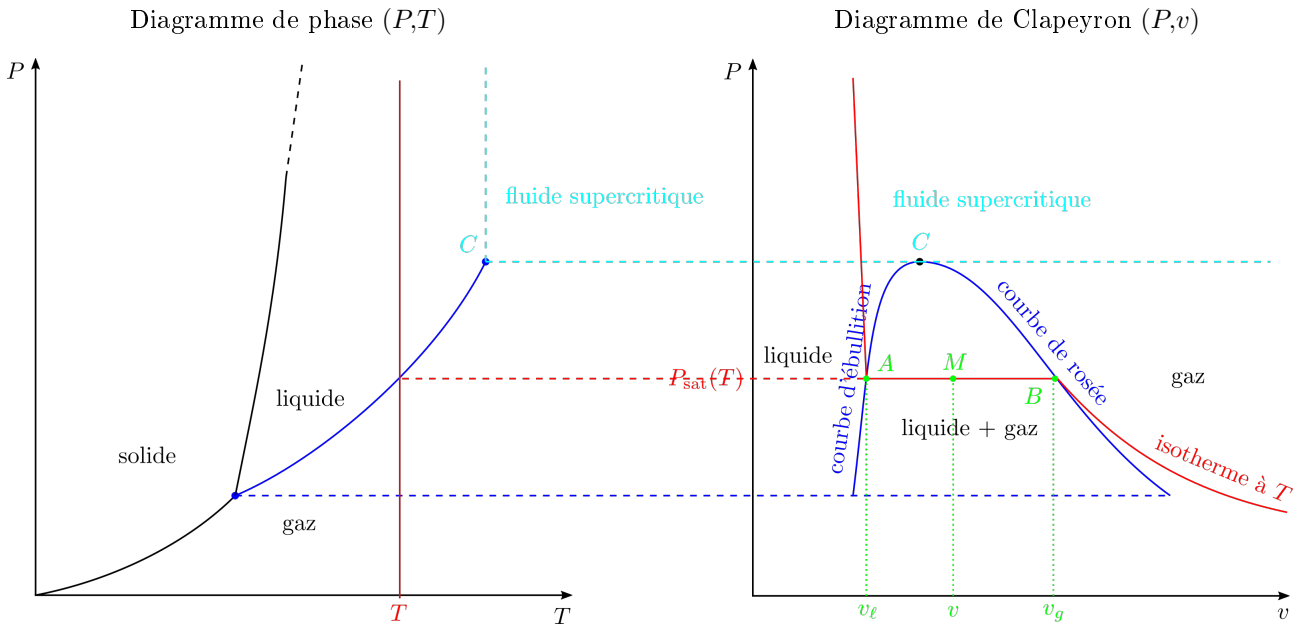
Pour la très grande majorité des corps purs, le solide est plus dense que le liquide et la pente de la courbe de fusion est positive.

L'équation de la courbe de vaporisation est  $P = P_{\text{sat}}(T)$ , c'est-à-dire que la **pression de vapeur saturante**  $P_{\text{sat}}(T)$  est la pression à laquelle le liquide et la vapeur sont en équilibre.

- Lorsque  $P > P_{\text{sat}}(T)$ , le gaz se liquéfie.
- Lorsque  $P < P_{\text{sat}}(T)$ , le liquide se vaporise.

## II Corps pur diphasé en équilibre - Cas de l'équilibre liquide-vapeur

### a Diagramme de Clapeyron ( $P,v$ )



Les courbes de rosée et d'ébullition forment la **courbe de saturation**. Le point  $A$  correspond au **liquide juste saturant**, le point  $B$  à la **vapeur juste saturante**.

La différence de pente entre l'isotherme du liquide et du gaz reflète la grande différence de compressibilité entre ces deux phases.

— L'équation d'une isotherme d'un gaz parfait dans le diagramme de Clapeyron ( $P,v$ ) est

$$P = \frac{RT}{Mv} = \frac{\text{constante}}{v}$$

Il s'agit d'une hyperbole.

— L'équation d'une isotherme d'une phase condensée incompressible et indilatante dans le diagramme de Clapeyron ( $P,v$ ) est :  $v = \text{constante}$ . Il s'agit d'une droite verticale.

### b Titre en vapeur - Théorème des moments

On définit le **titre en vapeur** :  $x = \frac{n_g}{n} = \frac{m_g}{m}$

Théorème des moments :  $v = (1-x)v_\ell + xv_g$

*Démonstration :*

$$\begin{aligned} V &= V_\ell + V_g \\ &= m_\ell v_\ell + m_g v_g \\ &= (1-x)mv_\ell + xmv_g \end{aligned}$$

$$\text{Ainsi, } v = \frac{V}{m} = (1-x)v_\ell + xv_g$$

On en déduit  $x = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{AM}{AB}$ . Comme  $\frac{v_g}{v_\ell} \sim 1000$ , on peut généralement négliger  $v_\ell$  au dénominateur.

### c Choix des variables d'état

Pour un corps pur diphasé à l'équilibre, les grandeurs  $T$  et  $P$  ne sont pas indépendantes car reliées par l'équation  $T = T_{\text{vap}}(P)$  ou  $P = P_{\text{sat}}(T)$ . Ainsi,  $\{n, T, P\}$  n'est plus un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé : il faut choisir  $\{n, (T \text{ ou } P), (x \text{ ou } V)\}$ , par exemple.

### III Enthalpie de changement d'état

La fonction d'état enthalpie massique  $h(T)$  d'un corps pur présente une discontinuité lors d'un changement d'état. Plus précisément, on a :

$$h_s(T) < h_\ell(T) < h_g(T)$$

On définit l'enthalpie massique de changement d'état entre un état 1 et un état 2 par  $\Delta_{12}h(T) = h_2(T) - h_1(T)$ , en particulier :

— enthalpie massique de fusion :  $\Delta_{\text{fus}}h(T) = h_\ell(T) - h_s(T)$

— enthalpie massique de vaporisation :  $\Delta_{\text{vap}}h(T) = h_g(T) - h_\ell(T)$

Les autres enthalpies massiques de changement d'état se déduisent des deux précédentes :

— enthalpie massique de solidification :  $-\Delta_{\text{fus}}h(T)$

— enthalpie massique de liquéfaction :  $-\Delta_{\text{vap}}h(T)$

— enthalpie massique de sublimation :  $\Delta_{\text{fus}}h(T) + \Delta_{\text{vap}}h(T)$

— enthalpie massique de condensation :  $-\Delta_{\text{fus}}h(T) - \Delta_{\text{vap}}h(T)$

Enfin, on peut généraliser le théorème des moments à l'enthalpie massique : l'enthalpie massique d'un système diphasé s'écrit :

$$h = x_1h_1 + (1 - x_1)h_2$$

*Démonstration :*

$$H = H_1 + H_2 = m_1h_1 + m_2h_2, \text{ or } m_1 = x_1m \text{ et } m_2 = (1 - x_1)m, \text{ donc } h = \frac{H}{m} = x_1h_1 + (1 - x_1)h_2$$

### IV Entropie de changement d'état

La fonction d'état entropie massique  $s$  d'un corps pur présente une discontinuité lors d'un changement d'état 1  $\rightarrow$  2. On définit l'entropie massique de changement d'état :  $\Delta_{12}s = s_2 - s_1$ . On a alors :

$$\Delta_{12}s(T) = \frac{\Delta_{12}h(T)}{T}$$

*Démonstration :*

Comme l'entropie est une fonction d'état,  $\Delta_{12}s(T)$  ne dépend pas du chemin suivi. On peut donc considérer un changement d'état réversible à  $T$  fixée.

Dans le cas d'une transformation réversible, le système reste pratiquement en équilibre avec l'extérieur tout au long de la transformation, donc  $T = T_{\text{ext}}$  et  $P = P_{\text{ext}}$ . De plus, il y a équilibre entre les phases 1 et 2 tout au long de la transformation, donc la pression reste constante, égale à la pression de changement d'état  $P_{12}(T)$ .

Le premier principe pour une transformation monobare, avec équilibre mécanique dans les états initial et final, s'écrit

$$\Delta_{12}H = Q$$

Le deuxième principe pour une transformation réversible s'écrit

$$\Delta_{12}S = S_\epsilon = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{\Delta_{12}H}{T}$$

Ainsi,

$$\Delta_{12}s = \frac{\Delta_{12}h}{T}$$

Enfin, pour un corps pur diphasé, on peut appliquer le théorème des moments à l'entropie massique :

$$s = x_1s_1 + (1 - x_1)s_2$$