

## Leçon II. Transitions de phase d'un corps pur diphasé

Cette leçon est consacré au systèmes diphasés, c'est-à-dire qui contiennent un corps pur simultanément dans deux phases physiques différentes.

### II.1. Corps purs diphasés à l'équilibre

#### II.1.a Expérience introductive

Le dispositif schématisé Figure 1.6 permet d'étudier **la compression ou la détente isotherme** d'un corps pur, ici l'hexafluorure de soufre,  $\text{SF}_6$ .

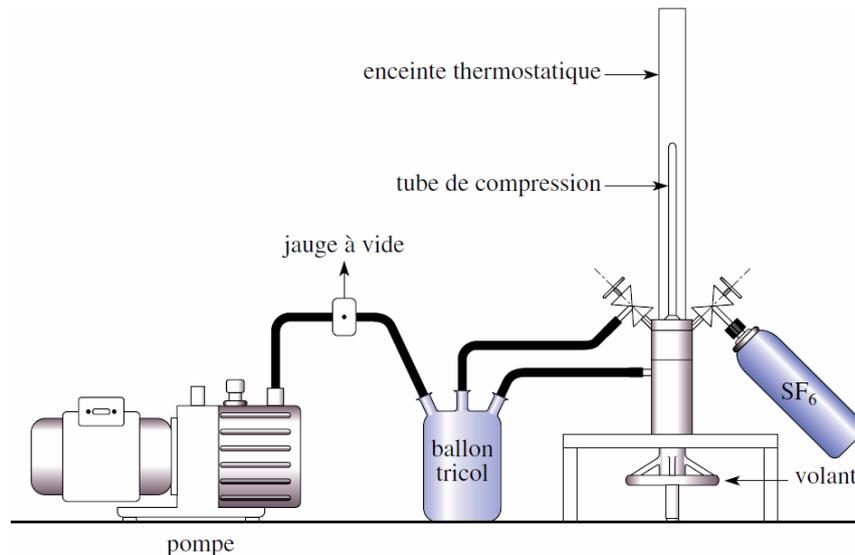


FIGURE 1.6 – Schéma du dispositif.

Le montage expérimental comprend un tube de compression. Le remplissage de celui-ci se fait d'abord en réalisant le vide, puis en introduisant le gaz à partir d'une bouteille. Ce tube est gradué afin que l'on puisse mesurer le volume du système étudié. Une enceinte thermostatique remplie d'eau à température fixée entoure le tube et maintient constante le corps pur à une température  $T_0$  fixée.

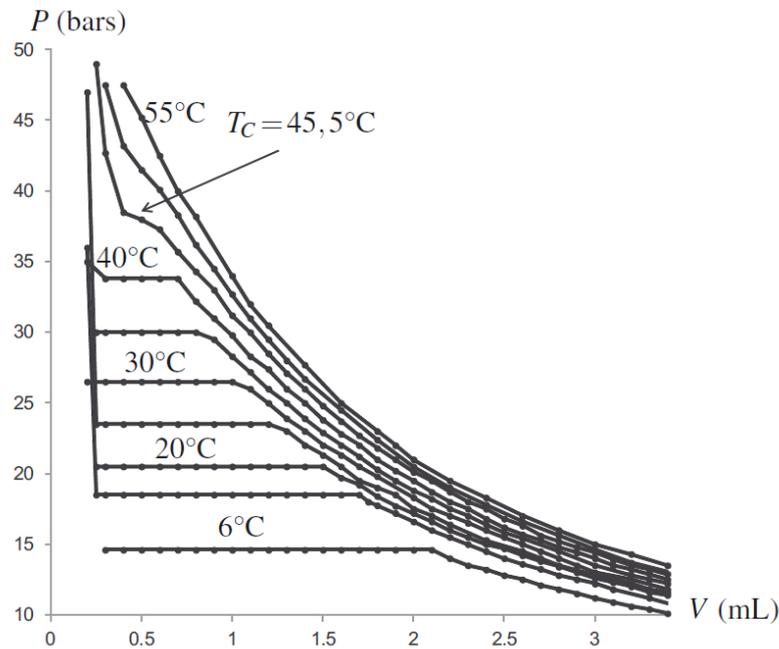
La rotation du volant, situé sous l'appareil, actionne un piston qui déplace une colonne de mercure assurant ainsi la compression ou la détente du corps pur étudié. Un manomètre permet la mesure de la pression  $P$  imposé au corps pur.

Les différentes valeurs de pression  $P$  et volume  $V$  du  $\text{SF}_6$  au cours de sa compression ont été acquises pour différentes valeurs de température  $T_0$ . On peut alors tracer l'évolution des jeux de grandeur  $(P, V)$  sous forme de courbes sur un diagramme de Clapeyron. Ces différentes courbes sont appelées **isothermes** du  $\text{SF}_6$ , elles sont présentées Figure 1.7. Nous pouvons tirer plusieurs informations des isothermes du  $\text{SF}_6$ .

Pour un gaz parfait, on sait que

$$PV = nRT_0 \quad \text{soit} \quad P = nRT_0 \frac{1}{V}.$$

Ainsi, comme  $n$ ,  $R$  et  $T_0$  sont des constantes ici, les isothermes d'un gaz parfait dans le diagramme de Clapeyron correspondent à des branches d'hyperbole. Dans le cas de  $\text{SF}_6$ , seule la première courbe qui correspond à une compression à  $T_0 = 55^\circ\text{C}$  ressemble à une branche d'hyperbole, mais cela n'implique pas qu'il soit un gaz parfait (pour le vérifier il faut étudier le produit  $PV$  et voir s'il est constant en fonction de  $V$  sur un diagramme

FIGURE 1.7 – Isothermes du SF<sub>6</sub>

nommé diagramme d'Amagat). On peut seulement observer qu'à cette température, le SF<sub>6</sub> se comporte bien comme un gaz : lorsque  $V$  diminue,  $P$  augmente.

Un phénomène particulier apparaît pour les autres isothermes. On voit l'apparition d'un palier au cours duquel la diminution de volume du système ne s'accompagne pas d'une augmentation de pression. Il s'agit d'un **palier de changement d'état**, dans le cas étudié ici, d'un **palier de liquéfaction** : le SF<sub>6</sub> à cette valeur de pression particulière, et cette valeur de température particulière, change de phase, il passe de l'état gaz à liquide. Lorsqu'on observe l'échantillon à l'aide du dispositif on voit que sur un palier les **deux phases coexistent**, on dit aussi que le système est **diphasé**.

Le volume du système diminue car tout au long du palier le gaz se transforme peu à peu en liquide, phase plus dense. Lorsque la dernière bulle de gaz s'est transformé en liquide, le palier est terminé, on voit que la diminution de volume s'accompagne de nouveau d'une augmentation de pression.

Comment savoir dans quel état, liquide ou gazeux, se trouve le système à gauche et à droite du palier. On doit utiliser la notion de **compressibilité**.

Un liquide est très peu compressible : une grande variation de pression correspond à une faible variation de volume, c'est ce qu'on constate à gauche du diagramme.

Un gaz est compressible : une faible variation de pression correspond à une certaine variation de volume, c'est ce qu'on constate à droite du diagramme.

### II.1.b Diagrammes de phases ( $P, T$ )

Grâce aux courbes précédentes on peut aussi tracer un diagramme de phase pression-température ou ( $P, T$ ) : un diagramme qui indique sous quelle phase physique le corps étudié se trouve en fonction des valeurs de certains paramètres, ici on a pris les paramètres ( $P, T$ ), avec la pression en ordonnée et la température en abscisse.

Pour ce faire on exploite le diagramme de Clapeyron précédent : on relève les valeurs de pressions  $P$  correspondant aux différents palier de changement d'état des isothermes de SF<sub>6</sub>. En plaçant ces valeurs ( $P, T_0$ ) sur le diagramme ( $P, T$ ) on construit peu à peu les frontières où les différentes phases, solide, liquide et gaz de SF<sub>6</sub> coexistent.

Par exemple, les diagrammes  $(P, T)$  de l'eau et du dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2$ , sont présentés Figure 1.8.

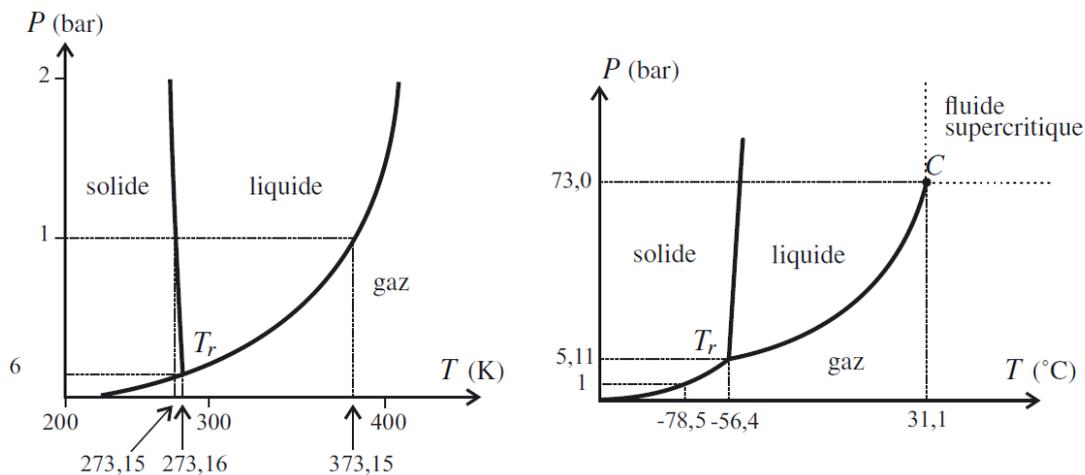


FIGURE 1.8 – Diagrammes  $(P, T)$  de l'eau et du dioxyde de carbone

La lecture de ces diagrammes nous permet de le nombre de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur soumis aux seules forces de pression.

- **Si le corps pur est dans une seule phase**

On a alors le choix d'une première grandeur d'état :  $T$  ou  $P$ . Si on choisit la pression  $P$  du système, on peut alors aussi choisir différentes valeurs de température  $T$  afin de caractériser l'état du système.  $P$  et  $T$  sont donc des paramètres indépendants lorsque le corps pur n'a qu'une seule phase : cela se traduit par des zones à deux dimensions sur le diagramme  $(P, T)$ .

- **Si le corps pur est diphasé**

On a encore le choix d'une première grandeur d'état :  $T$  ou  $P$ . Si on choisit la pression  $P$  du système, la valeur de  $T$  ne peut plus être choisie librement dans le cas d'un système diphasé, elle dépend de la valeur de pression  $P$  choisie : **l'équilibre entre deux phases impose une relation entre  $P$  et  $T$** , c'est la condition d'équilibre de diffusion. Cela se traduit par des courbes sur le diagramme  $(P, T)$ .

- **Si le corps pur est triphasé**

On voit directement sur le schéma que cet équilibre particulier entre les trois phases du corps correspond à un point, qu'on appelle **point triple** du corps. Dans ce cas, nous ne pouvons plus choisir la valeur d'une première grandeur d'état, **les valeurs de pression et température de ce point sont caractéristique du corps pur**, elles sont donc fixées et notées  $P_{Tr}$  et  $T_{Tr}$ .

Grâce à la lecture des diagrammes  $(P, T)$  on peut alors définir la condition d'équilibre entre deux phases d'un corps pur.

## ♥ Définition

Un corps ne peut exister à l'équilibre (équilibre mécanique, thermique et de diffusion) simultanément dans deux phases différentes  $I$  et  $II$  que s'il respecte la **condition d'équilibre entre deux phases**, c'est-à-dire si la pression  $P$  et la température  $T$  vérifient

$$P = P_{I-II}(T)$$

avec  $P_{I-II}(T)$  la **pression d'équilibre** à la température  $T$  pour les phases  $I$  et  $II$  du corps pur.

Dans le cas d'un équilibre liquide-gaz, cette pression d'équilibre est appelée **pression de vapeur saturante** notée  $P_{sat}(T)$ .

On peut constater l'existence d'un autre point sur les diagrammes  $(P, T)$ . Ce point s'appelle le **point critique** à delà duquel la frontière entre liquide et gaz disparaît, le corps est dans un état particulier, c'est un **fluide supercritique**. Il a les propriétés d'un gaz (aucune tension de surface, grande diffusivité) et d'un liquide (pouvoir de dissolution). Le point critique de l'eau n'est pas représenté sur le schéma car il est hors échelle ( $T_C = 647\text{ K}$  et  $P_C = 220\text{ bar}$ ).

## 👉 Nota bene

- L'eau fait partie des exceptions pour lesquelles la pente de la courbe séparant les zones de stabilité solide-liquide est négative dans le diagramme  $(P, T)$ . Dans le diagramme Clapeyron, pour une isotherme, la phase liquide de l'eau est à gauche alors que la phase solide est à droite : cela provient du fait que l'eau est plus dense sous forme liquide que sous forme solide, on appelle cela une anomalie dilatométrique (c'est aussi le cas pour l'antimoine, le bismuth, le gallium, le germanium, le plutonium et le silicium). C'est l'inverse dans la grande majorité des cas.
- Un corps dans une phase (solide, liquide ou gaz) peut avoir différentes organisations cristallines ou moléculaires, on parle alors de **variété allotropique**. Ces variétés allotropiques apparaissent comme des sous-zones des zones d'état sur les diagrammes d'un corps pur. Par exemple, on a recensé à ce jour **20 variétés allotropiques pour l'eau solide**.

## II.2. Étude de l'équilibre liquide-gaz

Dans cette partie nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'équilibre entre la phase liquide et la phase gaz d'un corps pur.

II.2.a Diagrammes de Clapeyron  $(P, v)$ 

Pour cela retraçons uniquement la partie de la courbe du diagramme  $(P, T)$  qui nous intéresse.

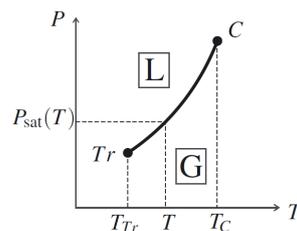


FIGURE 1.9 – Diagramme  $(P, T)$

Nous avons vu que les valeurs de pressions de la courbe séparant l'état liquide de l'état gaz d'un corps pur sur le diagramme  $(P, T)$ , **correspondent aux pressions de vapeur saturante pour la température considérée  $T_0$ , notée  $P_{sat}(T_0)$ .**

On voit que pour une température particulière  $T = T_0$

- si  $P < P_{sat}(T_0)$  le système contient uniquement du gaz
- si  $P = P_{sat}(T_0)$  le système contient à la fois du gaz et du liquide
- si  $P > P_{sat}(T_0)$  le système contient uniquement du liquide.

Ainsi au dessus de la courbe on observe seulement l'état liquide, et en dessous seulement l'état gaz. Lorsque à la température choisie  $T = T_0$ , la pression du corps atteint sa pression de vapeur saturante, il y a changement de phase. Si le changement se passe du liquide vers le gaz, c'est une vaporisation particulière appelée **ébullition**.

### ♥ Définition

On appelle **température d'ébullition** sous la pression  $P$  la température  $T_{eb}(P)$  telle que

$$P_{sat}(T_{eb}(P)) = P.$$

Nous allons maintenant tracer le diagramme de Clapeyron à partir du diagramme  $(P, T)$ . Plus précisément, le diagramme de Clapeyron  $(P, v)$  impliquant le volume massique  $v$  plutôt que le volume.

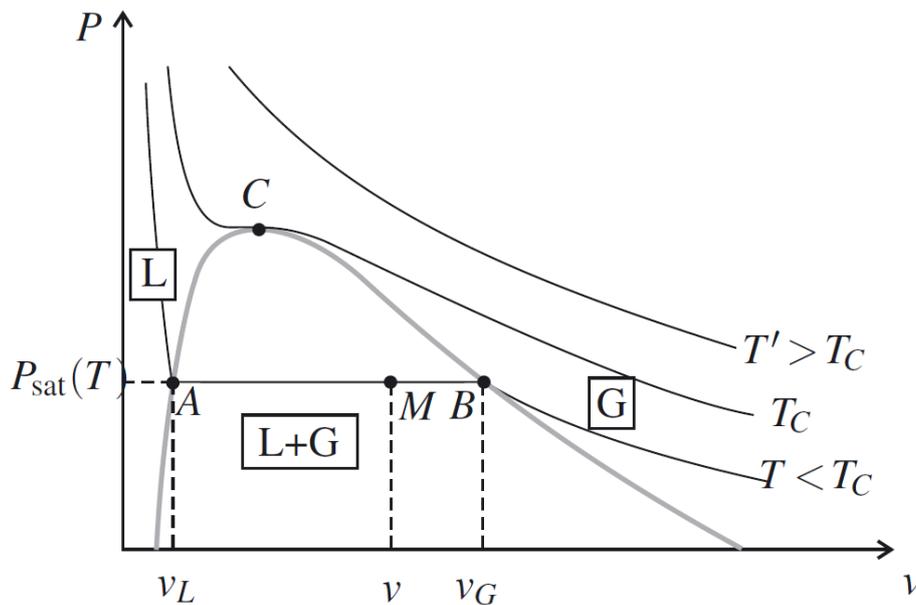


FIGURE 1.10 – Diagramme de Clapeyron ( $P > P_{Tr}$  et  $T > T_{Tr}$ )

On utilise le diagramme  $(P, T)$  en choisissant une température  $T$  supérieure à la température du point triple  $T_{Tr}$ . On choisit également une pression  $P$  supérieure à celle du point triple, et telle que nous nous situons dans la phase liquide du corps pur. On fait imaginer que nous puissions diminuer cette pression en gardant la température  $T$  constante. On progresse dans la phase liquide du diagramme  $(P, T)$  jusqu'à atteindre la courbe de coexistence des phases liquide-gaz. On a atteint la pression de vapeur saturante pour cette valeur de température  $P_{sat}(T)$ . Pour cette valeur de pression la température  $T$  correspond à la température d'ébullition du système  $T_{eb}(P)$ .

On peut tracer cette évolution sur le diagramme de Clapeyron : la diminution de pression du système en phase liquide s'accompagne d'une légère augmentation du volume, car la phase liquide est peu compressible.

Puis, au point  $A$ , le corps est arrivé à la valeur de pression saturante  $P_{sat}(T)$ , il y a apparition de la première bulle de gaz.

Le système, maintenu à cette valeur de pression et température, va voir apparaître de plus en plus de gaz : donc le volume du système augmente. Sur le diagramme de Clapeyron cela se traduit par **un palier de liquéfaction**. Sur ce palier le gaz et le liquide coexistent (cela correspond au point  $P_{sat}(T)$  de la courbe du diagramme  $(P, T)$ ).

Une fois la dernière goutte de liquide transformé en gaz, au point  $B$ , le système est totalement sous forme de gaz, il n'y a plus de palier, la diminution de la pression s'accompagne d'une augmentation du volume du gaz sur le diagramme de Clapeyron.

Sur le diagramme  $(P, T)$  on est passé dans la zone gaz.

Si on répète cette étude pour différente isotherme, différente valeur de température sur le diagramme  $(P, T)$ , on voit apparaître sur le diagramme de Clapeyron une courbe appelée **courbe de saturation** qui délimite le domaine d'existence du liquide et du gaz. Le sommet de la courbe  $C$  correspond au point critique. Au dessus de la courbe le système est un fluide supercritique qui a les propriétés du liquide et du gaz. À gauche du point critique  $C$  la courbe de pente positive importante est **la courbe d'ébullition** (passage liquide à gaz). À droite, la courbe de pente négative moins importante en valeur absolue est **la courbe de rosée** (passage gaz à liquide).

### 11.2.b Composition du mélange liquide-gaz

On considère, par exemple, un corps pur contenant du liquide et du gaz à la température d'ébullition  $T_{eb}$  et à la pression de vapeur saturante  $P_{sat}(T)$ . Ce système est représenté par le point  $M$  sur le diagramme de Clapeyron. L'abscisse de  $M$  est le volume massique  $v$  de l'échantillon.

Pour connaître l'état du système il faut connaître les titres massiques  $x_L$  ou  $x_G$  respectifs des phases liquides et gaz, tels que

$$x_L = \frac{m_L}{m} \quad \text{et} \quad x_G = \frac{m_G}{m}$$

avec  $m_L$  et  $m_G$  les masses des phases liquide et gaz, et  $m$  la masse totale du système.

Pour les obtenir, il faut considérer la position du point  $M$ . Au point  $M$  le volume  $V$  du système est la somme du volume de liquide et de gaz, soit

$$V = V_L + V_G$$

ou

$$V = \frac{V_L}{m_L} m_L + \frac{V_G}{m_G} m_G$$

on reconnaît les volumes massiques  $v_L = \frac{V_L}{m_L}$  et  $v_G = \frac{V_G}{m_G}$ , ainsi

$$V = v_L m_L + v_G m_G.$$

Comme le point  $M$  nous donne la valeur du volume massique  $v = \frac{m}{V}$  du corps, on peut diviser la relation précédente pour l'obtenir

$$v = v_L \frac{m_L}{m} + v_G \frac{m_G}{m}$$

soit

$$v = v_L x_L + v_G x_G.$$

Comme  $m = m_L + m_G$ , il vient que  $\frac{m}{m} = \frac{m_L}{m} + \frac{m_G}{m}$ , soit

$$1 = x_L + x_G$$

on peut donc exprimer un titre massique par rapport à un autre, par exemple  $x_L = 1 - x_G$ , donc

$$v = v_L (1 - x_G) + v_G x_G$$

en isolant  $x_G$  il vient que

$$v = v_L + x_G (v_G - v_L)$$

soit

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} = \frac{AM}{AB}.$$

On obtient alors  $x_L$

$$x_L = 1 - x_G = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} = \frac{MB}{AB}.$$

**La position du corps au point  $M$  du palier nous donne directement les titres massiques de la phase liquide et de la phase gaz.** Plus le point  $M$  est près de  $B$  plus  $x_L$  est faible, donc, plus il y a de gaz. Et inversement, plus  $M$  est près de  $A$  et plus  $x_G$  est faible, donc, plus il y a de liquide.

### 11.2.c Équilibre liquide-vapeur en présence d'une atmosphère inerte

Étudions maintenant un corps pur diphasé, par exemple l'eau, mais en présence d'une atmosphère inerte, c'est-à-dire que le gaz dans le système est un mélange de gaz qui ne réagissent pas chimiquement, par exemple, l'atmosphère.

On utilisera le terme **vapeur** pour désigner l'eau sous forme gaz.

À la température ambiante de 25 °C, soit 298 K, la pression de vapeur saturante de l'eau est  $P_{sat,eau} = 2337$  Pa. Or la pression atmosphérique est  $P = 1 \times 10^5$  Pa, donc d'après l'étude précédente, l'eau devrait être uniquement présente sous forme de liquide, et il ne devrait jamais se former de vapeur d'eau, donc le linge ne devrait jamais sécher et des flaques ne devraient pas disparaître.

Cela s'explique par le fait que la pression  $P$  ne correspond plus à la pression de la vapeur d'eau mais à la pression de tout le mélange de gaz. Le critère à retenir ne doit pas être la pression  $P$  du mélange de gaz, mais la **pression partielle de la vapeur**, noté  $P_{v,eau}$ .

#### ♥ Définition

On appelle **pression partielle** d'un constituant  $A$  d'un mélange gazeux, la pression  $P_A$  qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul l'ensemble du volume offert au mélange.

Pour obtenir la pression partielle, on fait l'approximation que les gaz sont des gaz parfaits. Par exemple si on veut obtenir la pression partielle du dioxygène dans l'air  $P_{O_2}$

$$P_{O_2}V = n_{O_2}RT$$

avec  $V$  le volume de tout le système, car on considère que le dioxygène est le seul à occuper le volume.

On sait que l'atmosphère est composée à peu près de 20% de dioxygène donc

$$n_{O_2} \approx 0,2 \times n$$

avec  $n$  la quantité de matière totale de l'atmosphère. Ainsi

$$P_{O_2}V = 0,2 \times nRT$$

soit

$$P_{O_2}V = 0,2 \times PV$$

avec  $P$  la pression  $P$  du mélange de gaz, soit finalement

$$P_{O_2} = 0,2 \times P.$$

**La pression partielle du dioxygène est égale à 20% de la pression totale de l'atmosphère.**

### Nota bene

Par définition, la pression partielle  $P_A$  d'un constituant  $A$  est toujours inférieure à celle du mélange gazeux  $P$ .

L'apparition de la phase liquide d'un constituant  $A$  dépend ainsi de la pression partielle saturante  $P_{sat,A}$  du constituant.

La pression partielle saturante  $P_{sat,A}$  est, on l'a vu, la pression partielle pour laquelle les deux phases liquide et solide sont à l'équilibre. **Le système va tendre vers  $P_{sat,A}$  pour atteindre l'équilibre.**

- Si  $P_A < P_{A,sat}(T)$ , le liquide va se vaporiser lentement jusqu'à ce qu'il y ait assez de gaz.
- Si  $P_A > P_{A,sat}(T)$ , le gaz va se liquéfier lentement, la quantité de matière du constituant sous forme gaz va diminuer et la pression partielle va diminuer.

Cela est valable pour un système fermé mais aussi pour un système ouvert comme l'atmosphère. Par exemple, **une flaque d'eau est vaporisée par évaporation et non par par ébullition** (température trop faible), mais car l'air au dessus d'elle sera toujours renouvelé et aura toujours une pression partielle d'eau inférieure à la pression partielle saturante d'eau.

### Nota bene

La **vaporisation** désigne tous les passages physiques d'eau à gaz.

L'**évaporation** est une vaporisation lente par la surface à n'importe quelle condition de température et pression.

L'**ébullition** est une vaporisation rapide au point d'ébullition  $P, T$  spécifique.

L'humidité relative d'un endroit est le rapport en pourcentage de la pression partielle de vapeur de l'endroit et de la pression partielle saturante de vapeur (qui est fonction de la température). Une humidité de 100% correspond à une atmosphère saturé en vapeur d'eau : aucune flaque ne se vaporise, et la transpiration ne s'évapore pas ce qui empêche à notre corps de se refroidir car toute transformation d'état (fusion, ébullition ou évaporation, etc.) s'accompagne d'une variation d'énergie du corps se transformant. par exemple, on constate que la transformation de l'eau liquide en vapeur d'eau est possible si on fourni de l'énergie à l'eau. Dans le cas de la transpiration, il y a transfert thermique du corps humain vers la transpiration qui s'évapore, permettant au corps humain de se refroidir.

Nous allons étudier cette variation d'énergie au cours d'un changement d'état.

## II.3. Enthalpie et entropie de changement d'état

### II.3.a Enthalpie d'une phase de changement d'état

Considérons comme un système un corps pur passant de l'état liquide à l'état gazeux à la température  $T$  et à la pression de vapeur saturante  $P_{A,sat}(T)$ . La pression extérieure est égale à la pression de vapeur saturante, il s'agit donc d'**une transformation monobare** car au cours d'un changement d'état les paramètres intensifs que

sont la température et la pression restent constant. On peut donc étudier **la variation d'enthalpie** du système entre l'état initial correspondant à l'état liquide et l'état final correspondant à l'état gazeux, soit

$$\Delta_{L-G}H = H_G - H_L = n(H_{G,m} - H_{L,m}) = m(h_{G,m} - h_{L,m})$$

avec  $H$  l'enthalpie des phases liquide ou gazeuse en J,  $H_m$  l'enthalpie molaire des phases liquide ou gazeuse en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $h_m$  l'enthalpie massique des phases liquide ou gazeuse en  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

### ♥ Définition

On appelle **enthalpie massique de changement d'état**  $\Delta h_{I-II}$  à la température  $T$  la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'un kilogramme de corps pur de l'état  $I$  à l'état  $II$  en un point du plan  $(P, T)$  où les phases  $I$  et  $II$  coexistent, soit

$$\Delta h_{I-II} = h_{II} - h_I.$$

On peut aussi trouver la notation  $l_{I-II}$  et l'appellation **chaleur latente**.

Pour un changement d'état de solide à liquide, on considère l'**enthalpie massique de fusion**  $\Delta h_{S-L}$ .

Le changement d'état de liquide à solide correspond à une enthalpie opposée à l'enthalpie de fusion, soit  $\Delta h_{L-S} = -\Delta h_{S-L}$ .

Pour un changement d'état de liquide à gaz, on considère l'**enthalpie massique de vaporisation**  $\Delta h_{L-G}$ .

Le changement d'état de gaz à liquide correspond à une enthalpie opposée à l'enthalpie de vaporisation, soit  $\Delta h_{G-L} = -\Delta h_{L-G}$ .

Pour un changement d'état de solide à gaz, on considère l'**enthalpie massique de sublimation**  $\Delta h_{S-G}$ .

Le changement d'état de gaz à solide correspond à une enthalpie opposée à l'enthalpie de sublimation, soit  $\Delta h_{G-S} = -\Delta h_{S-G}$ .

Comme les changements d'états ou changements de phases correspondent à des transformations monobare, on peut appliquer le premier principe de la thermodynamique impliquant l'enthalpie, soit

$$\Delta H_{I-II} = m\Delta h_{I-II} = Q$$

si les seules forces appliquées au système sont les forces de pressions.

Pour provoquer la fusion, la vaporisation ou la sublimation d'un corps, il faut lui apporter de l'énergie, l'échange thermique est donc positif pour le système,  $Q > 0$ , ainsi

$$\Delta h_{S-L} > 0 \quad \Delta h_{L-G} > 0 \quad \Delta h_{S-G} > 0.$$

On comprend pourquoi l'enthalpie massique de changement d'état est aussi appelée chaleur latente : on peut l'interpréter comme **l'énergie cachée dans le corps pur avant d'être libéré lors de la transition de phase** lorsqu'il passe de la phase gaz à liquide, liquide à solide ou de gaz à solide. Dans ces cas là, les changements d'états s'accompagnent d'un transfert thermique négatif pour le corps pur.

### 11.3.b Entropie d'une phase de changement d'état

La définition de l'entropie de changement d'état est aussi semblable à celle de l'enthalpie de changement d'état.

$$\Delta_{L-G}S = S_G - S_L = n(S_{G,m} - S_{L,m}) = m(s_{G,m} - s_{L,m})$$

avec  $S$  l'entropie des phases liquide ou gazeuse en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $S_m$  l'entropie molaire des phases liquide ou gazeuse en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $s_m$  l'entropie massique des phases liquide ou gazeuse en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

### ♥ Définition

On appelle **entropie massique de changement d'état**  $\Delta s_{I-II}$  à la température  $T$  la variation d'entropie au cours de la transformation d'un kilogramme de corps pur de l'état  $I$  à l'état  $II$  en un point du plan  $(P, T)$  où les phases  $I$  et  $II$  coexistent, soit

$$\Delta s_{I-II} = s_{II} - s_I.$$

Si on applique le deuxième principe de la thermodynamique au cours d'un changement d'états  $I$  à  $II$ , il vient que

$$dS_{I-II} = m ds_{I-II} = \delta S_c + \delta S_r.$$

Comme la transformation se produit à l'équilibre (équilibres mécanique, thermique et de diffusion) entre les phases  $I$  et  $II$ , l'entropie créée est nulle, soit  $\delta S_c = 0$ . Il vient que

$$m ds_{I-II} = \delta S_r = \frac{\delta Q}{T}$$

avec  $T$  la température de changement d'état. Cette température étant constante il vient que

$$m \Delta s_{I-II} = \frac{Q}{T}.$$

Or nous avons vu que la chaleur  $Q$  reçue par le système au cours de la transformation correspond à sa variation d'enthalpie au cours du changement d'état, soit son enthalpie massique multipliée par sa masse, ainsi

$$m \Delta s_{I-II} = m \frac{\Delta h_{I-II}}{T}.$$

### ♥ Définition

**L'enthalpie de changement d'état et l'entropie de changement d'état**, massiques ou molaires, à la température  $T$  sont liées par la relation

$$\Delta h_{I-II} = T \Delta s_{I-II} \quad \text{ou} \quad \Delta H_{m,I-II} = T \Delta S_{m,I-II}.$$

---

## Synthèse

---

### Connaissances

- Corps pur diphasé en équilibre. Diagramme de phases  $(P, T)$ .
- Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron  $(P, v)$ , titre en vapeur.
- Enthalpie associée à une transition de phase : enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, enthalpie de sublimation.
- Variation d'entropie associée à une transition de phase.

### Savoir-faire

- **Analyser** un diagramme de phase expérimental  $(P, T)$ .
- **Proposer** un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.
- **Positionner** les phases dans les diagrammes  $(P, T)$  et  $(P, v)$ .
- **Déterminer** la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme  $(P, v)$ .
- **Exploiter** l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.
- **Exploiter** la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase.