

Équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

Introduction

Jusqu'à présent, dans tous les systèmes étudiés, nous avons supposé que chaque phase ne subissait pas de transitions. Ainsi un glaçon restait sous forme de glace durant toute la durée de la transformation. Cependant, il est bien évident qu'un glaçon sorti du congélateur et placé à l'air ambiant finit par fondre. Ce sont ces transformations qui vont être abordées dans ce chapitre et on verra quels termes sont à ajouter dans les principes de la thermodynamique lors que le système subit une telle transition.

Plan du chapitre 19

A. Définitions

1. Phase	x
2. Corps pur.....	x
3. Transitions de phase	x

B. Étude des transitions de phase d'un corps pur

1. Diagramme (P, T).....	x
2. Diagramme de Clapeyron (P, v)	x
3. Diagramme final	x

C. Grandeurs caractéristiques

1. Pression de vapeur saturante.....	x
2. Enthalpie de transition de phase.....	x
3. Entropie de transition de phase	x

D. Applications

1. Évaporation.....	x
2. Ébullition	x
3. Stockage des fluides	x

Méthodes	x
----------------	---

Exercices	x
-----------------	---

A. Définitions

A.1. Phase

On a vu, dans le premier chapitre sur le vocabulaire de la thermodynamique, qu'une **phase** d'un système thermodynamique est un sous-système dans lequel tous les paramètres intensifs d'intérêt sont continus.

Par exemple, un glaçon peut être considéré comme monophasé puisqu'à l'intérieur de ce dernier, la pression, la température et la masse volumique sont des fonctions continues.

A.2. Corps pur

Définition 1

Un **corps pur** est un corps ne comportant qu'une seule espèce chimique.

Le corps pur s'oppose donc au mélange qui, lui, comporte plusieurs espèces chimiques. De plus, un corps pur peut être **simple**, lorsqu'il est constitué d'un seul type d'atomes (Ag, Cu, H₂, He...), ou **composé**, lorsqu'il est composé d'atomes différents (H₂O, NaCl, CO₂...). Enfin, un corps pur peut exister sous plusieurs phases : liquide, solide ou gazeuse.

Application 1

Parmi les systèmes thermodynamiques suivants, lesquels sont des corps purs et précisez s'ils sont simples ou composés : air, eau salée, zinc et propane.

Solution

L'air est un mélange principalement de diazote et de dioxygène. De la même manière, l'eau salée est un mélange d'eau et de chlorure de sodium. En revanche, un bloc de zinc est un corps pur simple et le propane (C₃H₈) est un corps pur composé.

A.3. Transitions de phase

Un corps pur peut exister sous plusieurs phases et il est susceptible de passer d'une phase à l'autre en effectuant une **transition de phase**.¹ Sur le graphe ci-dessous sont répertoriées les différentes transitions de phase possibles pour un corps pur.^{2 3 4}

1. Parfois on trouve également le terme **changement d'état** mais il fait plutôt bannir cette expression car le mot « état » fait plutôt référence à l'état d'équilibre.

2. Le terme **vapeur** est plutôt utilisé pour désigner la phase gazeuse d'un corps pur dans les conditions de température et de pression usuelles (20 °C et 1 atm).

3. La transition gaz-liquide est usuellement appelée condensation mais c'est un abus de langage.

4. Il ne faut pas confondre les phénomènes d'ébullition et de vaporisation.

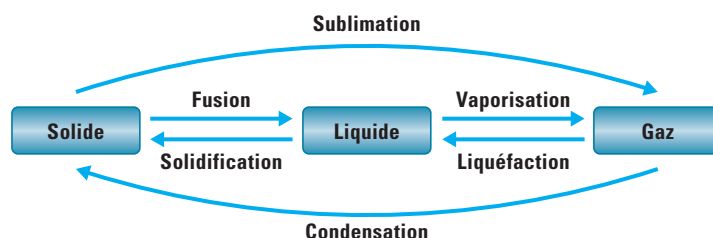


Fig. 1. Transitions de phase d'un corps pur.

B. Étude des transitions de phase d'un corps pur

B.1. Diagramme (P, T)

B.1.1. Construction du diagramme

Considérons un kilogramme de glace initialement placé dans une enceinte indéformable et parfaitement conductrice de la chaleur. Cette enceinte est fermée par un couvercle de masse négligeable pouvant se déplacer verticalement sans frottement. L'ensemble est placé dans un bain thermique dont la température T_{ext} est réglable. Enfin une pompe est placée au-dessus du couvercle et elle permet de régler la pression extérieure P_{ext} . Le dispositif est schématisé ci-dessous.

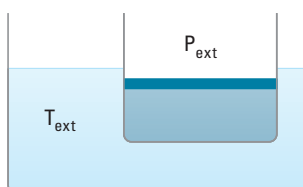


Fig. 2. Dispositif expérimental.

Trois expériences sont alors menées. Dans chaque expérience, la pression extérieure P_{ext} est maintenue constante et on augmente la température du bain thermique T_{ext} très progressivement. La température du système évolue alors de façon réversible. Enfin on négligera les pertes du bain thermique vers l'extérieur. De ce fait, toute l'énergie du bain thermique est transférée sous forme de chaleur à la glace.

Expérience 1 ($P_{\text{ext}} = 1 \text{ atm}$)

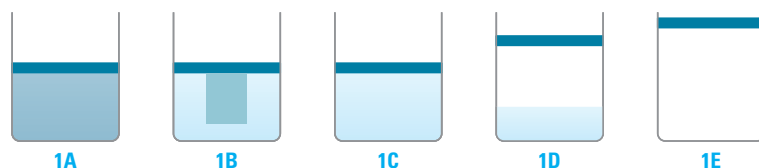


Fig. 3. Expérience 1.

Dans cette première expérience, tant que la température du bain thermique est inférieure à 0°C , on constate expérimentalement que le système reste sous forme de glace. La chaleur apportée permet de chauffer la glace de façon quasi isochore (1A). Puis, lorsque la température du bain thermique est égale à 0°C , une première goutte d'eau liquide apparaît. Sans changer la température du bain et grâce au transfert thermique apporté par ce dernier, la glace fond alors progressivement (1B) jusqu'au moment où elle a entièrement disparu. Ensuite, tant que la température du bain thermique est strictement comprise entre 0°C et 100°C , le système chauffe de façon quasi isochore et il reste liquide (1C). Lorsque la température du système atteint 100°C , une première bulle de gaz apparaît et, sans changer la température, tout le liquide finit progressivement par disparaître (1D). Enfin, lorsque la température du bain thermique est supérieure à 100°C , le système est gazeux et l'apport de transfert thermique permet son chauffage isobare (1E). Pendant ce chauffage, le volume du système augmente continûment.

Expérience 2 ($P_{\text{ext}} = 100 \text{ Pa}$)

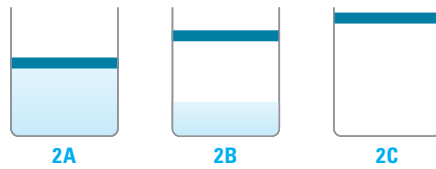


Fig. 4. Expérience 2.

Dans cette seconde expérience, tant que la température du bain est inférieure à -23°C , le système reste sous forme de glace. Il chauffe de façon quasi isochore (2A). Lorsque la température du bain thermique est égale à -23°C , une première bulle de gaz apparaît. Puis, sans changer la température du bain et grâce au transfert thermique apporté par ce dernier, le glaçon se sublime progressivement (2B) jusqu'à sa disparition totale. Enfin, lorsque la température du bain augmente au-dessus de -23°C , le système est entièrement gazeux et son volume augmente constamment (2C). L'apport de transfert thermique permet un chauffage isobare du système.

Expérience 3 ($P_{\text{ext}} = 100 \text{ MPa}$)

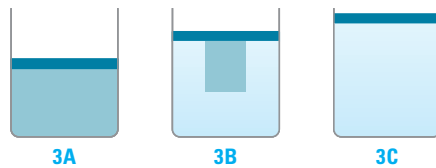


Fig. 5. Expérience 3.

Dans cette troisième expérience, tant que la température du bain est inférieure à -8°C , la glace s'échauffe de façon quasi isochore (3A). Lorsque la température du bain thermique est égale à -8°C , une première goutte de liquide apparaît. Puis sans changer la température du bain et grâce au transfert thermique fourni par ce dernier, la glace fond progressivement (3B) jusqu'à sa disparition totale. Ensuite, lorsque la température du bain augmente, le système est entièrement liquide et son volume augmente peu (3C). Enfin, si on continue d'augmenter la température du bain, on n'observe plus d'autre transition de phase.

Au final, en fixant la pression pour chaque expérience et en faisant varier la température, on construit expérimentalement point par point le diagramme de phases (P, T)⁵. Ainsi, on obtient :

5. On aurait aussi pu tracer ce diagramme en fixant la température et en faisant varier la pression.

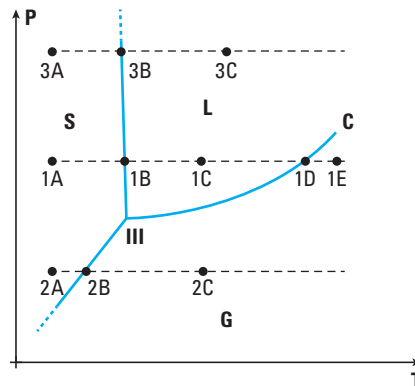


Fig. 6. Diagramme (P, T) pour l'eau.

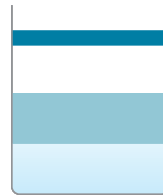
où S représente la zone où le système est solide, L la zone où le corps pur est liquide et G la zone où le système est gazeux. Ces différents domaines sont séparés par trois courbes d'équilibre :

6. Hormis pour l'eau et quelques autres corps purs tels que le Germanium, le Bismuth ou l'Antimoine, la pente de la courbe d'équilibre solide-liquide est en général **positive**.

- une courbe d'équilibre solide/gaz appelée **courbe de sublimation**
- une courbe d'équilibre solide/liquide appelée **courbe de fusion**⁶
- une courbe d'équilibre liquide/gaz appelée **courbe de vaporisation**

Expérimentalement, on a constaté que, sur ces courbes, les deux phases coexistent. Par ailleurs la pression et la température ne sont pas indépendantes; elles sont fonctions l'une de l'autre. Enfin, sur ce diagramme, deux points particuliers apparaissent : le point triple III et le point critique C.

B.1.2. Point triple III



7. Il existe cependant des corps purs qui ne possèdent pas de point triple. On peut citer par exemple l'hélium 3 ou l'hélium 4.

Expérimentalement, les trois courbes d'équilibre s'interceptent en un point appelé **point triple** et noté III. Ce point est caractéristique pour chaque corps pur⁷. Par exemple pour l'eau, le point triple a pour coordonnées : $P_{\text{III}} = 611 \text{ Pa}$ et $T_{\text{III}} = 273,16 \text{ K}$.

B.1.3. Point critique C

8. On parle aussi de gaz hypercritique

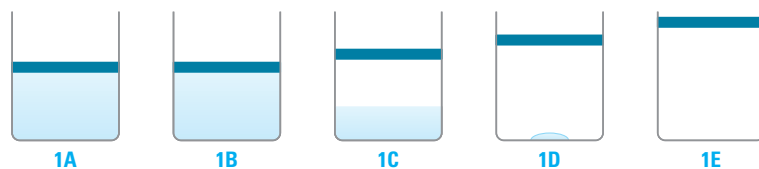
Expérimentalement, on constate que la courbe d'équilibre liquide-vapeur est limitée par un point appelé point critique C. Au-delà de ce point, le gaz et le liquide sont indiscernables : on passe continûment de l'un à l'autre. On parle alors ni de gaz ni de liquide mais de **fluide**⁸. Pour l'eau, le point critique a pour coordonnées $P_C = 218 \text{ bar}$ et $T_C = 647 \text{ °C}$. Ce point est différent pour chaque corps pur.

B.2. Diagramme de Clapeyron (P, v)

B.2.1. Construction du diagramme

9. La température extérieure est comprise entre la température du point triple et la température critique du corps pur.

Considérons un kilogramme d'eau liquide placé dans le même dispositif que celui décrit dans la partie précédente. Dans cette série d'expériences, la température extérieure T_{ext} est maintenue constante et on diminue réversiblement la pression P_{ext} . Dans une première expérience, la température extérieure est maintenue constante à la valeur $T_{\text{ext}} = 100 \text{ °C}$ ⁹.



Dans cette expérience, tant que la pression est strictement supérieure à 1 atm, le système est liquide et il se dilate peu car l'eau liquide est faiblement compressible. Par conséquent le volume massique change peu (1A). Ensuite, lorsque la pression devient égale à 1 atm, une première bulle de gaz apparaît (1B) et, sans changer de pression, l'eau liquide disparaît progressivement (1C), jusqu'au moment où la dernière goutte de liquide disparaît (1D). Le volume massique v passe alors continûment du volume massique de l'eau liquide à celui de l'eau gazeuse. Durant toute la transformation, la pression reste constante et est appelée **pression de vapeur saturante** (1D). Cette pression est notée P_{sat} .

Enfin, lorsque la pression diminue encore, le système est entièrement gazeux et le volume massique ne fait qu'augmenter (1E).

On peut renouveler cette expérience plusieurs fois, en changeant la température du bain thermique. On construit alors, point par point, le diagramme de Clapeyron, en traçant les différentes isothermes obtenues lors des expériences. Ces isothermes, tracées en pointillés, sont appelées **isothermes d'Andrews**. De plus, en trait continu, on peut construire le lieu des points où apparaît la première bulle de gaz. Cette courbe est appelée **courbe d'ébullition**. De la même façon en trait continu, on peut tracer le lieu des points où disparaît la dernière goutte de liquide. Cette courbe est appelée **courbe de rosée**. L'ensemble de ces deux courbes est appelé **courbe de saturation**. À droite de la courbe de saturation, le système est sous forme gazeuse (G) et à gauche il est sous forme liquide (L). En dessous de cette courbe, le système est à l'équilibre : une partie est gazeuse et l'autre est liquide (L+G). De plus, au-dessus de la courbe de saturation, le système est à l'état fluide. Son sommet correspond au point critique. En ce point, l'isotherme d'Andrews admet un point d'inflexion à tangente horizontale.

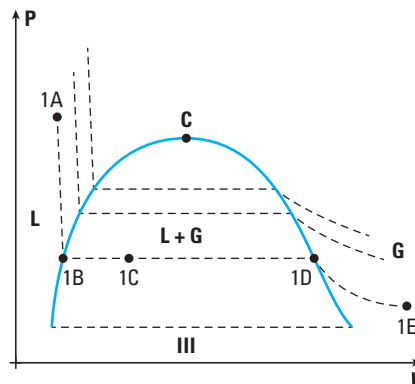


Fig. 7. Diagramme de Clapeyron.

Enfin, comme on peut le voir sur le diagramme de Clapeyron ci-dessus, la pente de l'isotherme d'Andrews, lorsque le système est liquide, est quasi infinie. Elle est beaucoup plus importante que la pente de l'isotherme lorsque le système est gazeux. En effet, dans la partie liquide, le système est quasi incompressible et il faudra changer très fortement la pression pour obtenir une faible variation du volume massique. En revanche, si le système est gazeux, il est fortement compressible. Par ailleurs, si la phase gazeuse est assimilée à un gaz parfait, la pression évolue dans cette zone comme l'inverse du volume massique¹⁰.

10. Pour un gaz parfait de masse m et de masse molaire M , on a :

$$P = \frac{mRT}{Mv}.$$

Théorème des moments

Reprenons la situation 1C de l'expérience du paragraphe précédent. Dans cette dernière, une partie de l'eau est sous forme liquide et l'autre sous forme gazeuse. Ce mélange est à l'équilibre à la température T_{ext} . Dans le diagramme de Clapeyron précédent, la situation 1C est représentée par le point 1C. Par ailleurs, le point 1D représente le moment où l'eau devient entièrement gazeuse et le point 1B le moment où elle devient entièrement liquide. On note la masse totale d'eau et son volume. Lors de l'expérience 1C, la masse totale vaut :

$$m = m_G + m_L$$

où m_L est la masse de la phase liquide et la masse de la phase gazeuse. De la même façon, le volume total du système vaut :

$$V = m_G v_G + m_L v_L$$

où v_L représente le volume massique de la phase liquide et le volumique massique de la phase gazeuse. En divisant par la masse totale du système, on obtient :

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

Si on note x_G la fraction massique de la phase gazeuse définie par $x_G = \frac{m_G}{m}$, on en déduit que la fraction massique x_L de la phase liquide vaut :

$$x_L = \frac{m_L}{m} = \frac{m - m_G}{m} = 1 - x_G$$

Par conséquent, on obtient :

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

En isolant x_G et en faisant de même pour x_L , on en déduit les expressions des fractions massiques du liquide et du gaz. Ainsi :

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} \quad \text{et} \quad x_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L}$$

Dans le diagramme de Clapeyron, on constate que les différences de volumes massiques $v - v_L$, $v_G - v_L$ et $v_G - v$ sont respectivement proportionnelles aux longueurs des segments [1B, 1C], [1B, 1D] et [1D, 1C]. Ainsi :

Théorème des moments

Pour un équilibre liquide-gaz donné en un point 1C du diagramme de Clapeyron, les fractions massiques de liquide et de gaz valent :

$$x_G = \frac{d([1B, 1C])}{d([1B, 1D])} \quad \text{et} \quad x_L = \frac{d([1D, 1C])}{d([1B, 1D])}$$

où $d([1B, 1C])$, $d([1B, 1D])$, $d([1D, 1C])$ représentent les longueurs des segments [1B, 1C], [1B, 1D] et [1D, 1C].

Enfin, on peut remarquer que le théorème des moments peut également s'écrire avec les grandeurs molaires.

Application 2

Déterminer les fractions massiques du gaz et du liquide dans l'expérience 1C à l'équilibre. En déduire la masse de vapeur d'eau et la masse de liquide.

Solution

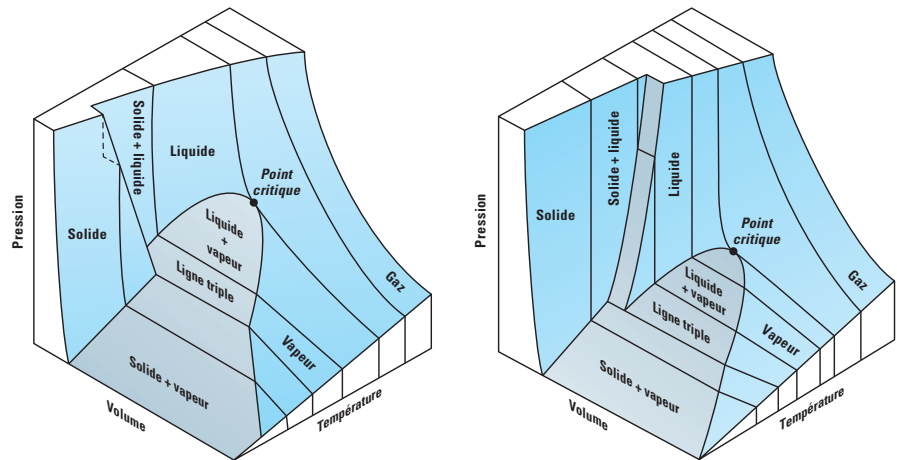
En mesurant graphiquement les longueurs des segments [1B, 1C], [1B, 1D] et [1D, 1C], on obtient /

$$x_G = \frac{1,0}{3,5} \simeq 0,3 \quad \text{et} \quad x_L = \frac{2,5}{3,5} \simeq 0,7$$

Au final on a sur un kilogramme d'eau, 700 grammes de liquide et 300 grammes de vapeur.

B.3. Diagramme final

En conclusion, pour un corps pur quelconque, il est possible de combiner les diagrammes (P, T) et (P, v) en un seul diagramme tridimensionnel (P, T, v). Dans ces diagrammes sont délimitées les zones d'existence des différentes phases solide, liquide et gazeuse. Ci-dessous, le diagramme de gauche correspond au cas de l'eau et le diagramme de droite représente le diagramme général d'un corps pur quelconque.



C. Grandeurs caractéristiques

C.1. Pression de vapeur saturante

Dans le diagramme (P, T) d'un corps pur, la courbe d'équilibre liquide-gaz est appelée courbe de vaporisation. Elle est délimitée par le point triple III et le point critique C. Sur cette courbe d'équilibre, la pression est uniquement fonction de la température.

Définition 2

Pression de vapeur saturante

On appelle **pression de vapeur saturante** d'un corps pur à la température T la pression d'équilibre liquide-gaz.

11. On peut également définir ce type de grandeur pour les équilibres solide-gaz et solide-liquide.

La pression de vapeur saturante à la température T notée $P_{\text{sat}}(T)$ est caractéristique pour chaque corps pur. C'est une grandeur positive, définie pour des températures comprises entre T_{III} et T_{C} ¹¹. Par exemple, pour l'eau, la pression de vapeur saturante vaut, lorsque la température est comprise entre 100 °C et 200 °C

$$P_{\text{sat}}(\Theta) = \left(\frac{\Theta}{100} \right)^4$$

où Θ est la température en Celsius et P_{sat} la pression de vapeur saturante. Cette formule empirique est appelée formule de **Duperray**. Plus généralement, pour de nombreux fluides, la pression de vapeur saturante est bien décrite expérimentalement par la formule :

$$\ln(P_{\text{sat}}) = A - \frac{B}{T} - C \ln T$$

12. Pour l'eau on a $A = 9,755$, $B = 1,372$ et $C = 2,317$.

où A, B et C sont des constantes qui ne dépendent que du corps pur¹² et T la température en kelvin. Cette formule empirique est appelée formule de **Dupré**.

C.2. Enthalpie de transition de phase

C.2.1. Définition et propriétés

On considère une transition de phase liquide-gaz d'un corps pur.

Définition 3

Enthalpie massique de vaporisation

On appelle **enthalpie massique de vaporisation** d'un corps pur, à la température T , la différence d'enthalpies massiques de la phase gazeuse et de la phase liquide à cette température et à la pression P_{sat} .

L'enthalpie massique de vaporisation à la température T est notée $h_{\text{LG}}(T)$. On a par définition :

$$h_{\text{LG}}(T) = h_{\text{G}}(T) - h_{\text{L}}(T).$$

où h_{G} est l'enthalpie massique du gaz à la température T et h_{L} l'enthalpie massique du liquide à cette température.¹³ L'enthalpie massique de vaporisation est une grandeur positive et a pour unité dans le système international $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Sur le graphe suivant, l'évolution d'une enthalpie massique de vaporisation avec la température a été représentée qualitativement en trait continu.

13. De la même manière, l'enthalpie massique de liquéfaction notée h_{GL} à la température T est définie par $h_{\text{GL}}(T) = h_{\text{L}}(T) - h_{\text{G}}(T)$. Il est immédiat que $h_{\text{GL}}(T) = -h_{\text{LG}}(T)$.

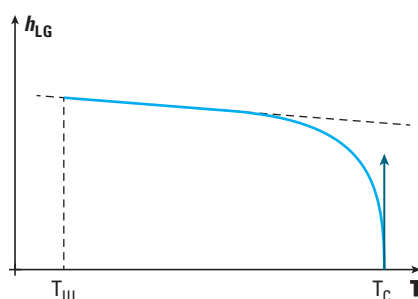


Fig. 8. Évolution de h_{LG} en fonction de la température T .

Comme on peut le voir sur le graphe en pointillé, dans une grande gamme de température, l'enthalpie massique de vaporisation peut être supposée linéaire avec la température dès que l'on est suffisamment loin du point critique. Ainsi, pour l'eau, la formule empirique de **Regnault** donne :

$$h_{\text{LG}}(T) = 3\,335 - 2,91T$$

où T est la température en Kelvin et h_{LG} l'enthalpie massique de vaporisation en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. De plus, au voisinage du point critique, on retrouve le fait qu'il est difficile de distinguer le liquide du gaz. En ce point, les enthalpies massiques des phases gazeuse et liquide deviennent égales et par conséquent l'enthalpie massique de vaporisation est nulle : $h_{\text{LG}}(T_c) = 0$. Par ailleurs, si le système thermodynamique a une masse m , son enthalpie de vaporisation ΔH_{LG} est définie par :

$$\Delta H_{\text{LG}} = m h_{\text{LG}}(T)$$

Enfin, par extension, il est possible de définir les enthalpies massiques de fusion h_{SL} et de sublimation h_{SG} ¹⁴. Ces grandeurs sont également positives¹⁵ et elles ne dépendent que de la température T . On donne dans le tableau ci-dessous quelques exemples d'enthalpies de transition de phase.

14. On pourrait également définir les enthalpies massiques de condensation h_{GS} et de solidification h_{LS} .

15. Il existe cependant une exception pour l'isotope de l'hélium ^3He . Son enthalpie massique de fusion est négative. Cet effet est appelé **effet Pomeranchuk**.

Corps pur	Grandeur	Enthalpie molaire ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Eau	$h_{\text{LG}}(100\text{ °C})$	40,66
Eau	$h_{\text{SL}}(0\text{ °C})$	6,00
Dioxygène	$h_{\text{LG}}(-183\text{ °C})$	6,80
Dioxygène	$h_{\text{SL}}(-219\text{ °C})$	0,44
Diazote	$h_{\text{LG}}(-196\text{ °C})$	5,56
Diazote	$h_{\text{SL}}(-210\text{ °C})$	0,71

C.2.2. Interprétation

Considérons un système thermodynamique constitué d'une masse $m = 1$ kg de liquide subissant une transition de phase liquide-gaz à la température T de façon **réversible** et **isotherme**. La transformation étant réversible, elle s'effectue de ce fait à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$. Elle est donc **isobare**. Appliquons à présent le premier principe de la thermodynamique.

– **Système** : {Liquide de masse m }

– **Type** : Fermé et macroscopiquement au repos

État initial	État final
Liquide	Gaz

Isobare, isotherme, réversible →

– **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta H = Q$$

Or la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état final est égale à l'enthalpie de vaporisation à la température T . Ainsi $\Delta H = \Delta H_{\text{LG}} + mh_{\text{LG}}(T)$. Sachant que la masse m vaut un kilogramme, on a :

$$h_{\text{LG}}(T) = Q$$

Ainsi, l'enthalpie massique de vaporisation est égale au transfert thermique Q nécessaire pour faire passer de façon **réversible** un kilogramme d'un corps pur de la phase liquide à la phase gazeuse. L'hypothèse de réversibilité est ici cruciale car sinon le transfert thermique apporté Q peut être différent de l'enthalpie massique de vaporisation car Q dépend de la transformation. En effet, Q n'est pas une fonction d'état. Si la transformation est réversible, le transfert thermique Q est appelé **chaleur latente massique de vaporisation** et il est noté, en général, $l_{\text{vap}}(T)$. Enfin, de la même manière, on peut définir les chaleurs latentes de fusion et de sublimation.

C.3. Entropie de transition de phase

Définition 4

Entropie massique de vaporisation

On appelle **entropie massique de vaporisation** d'un corps pur à la température T la différence d'entropies massiques de la phase gazeuse et de la phase liquide à cette température et à la pression P_{sat} .

L'entropie massique de vaporisation, à la température T , est notée $s_{\text{LG}}(T)$. On a par définition :

$$s_{\text{LG}}(T) = s_{\text{G}}(T) - s_{\text{L}}(T)$$

où s_{G} est l'entropie massique du gaz à la température T et s_{L} l'entropie massique du liquide à cette température¹⁶. Si le système thermodynamique a une masse m , son entropie de vaporisation ΔS_{LG} est définie par :

$$\Delta S_{\text{LG}} = ms_{\text{LG}}(T)$$

Enfin, par extension, il est possible de définir les entropies massiques de fusion et de sublimation s_{SG} ¹⁷. Comme dans le paragraphe précédent, considérons un système thermodynamique constitué d'une masse $m = 1$ kg de liquide subissant une transition de phase liquide-gaz à la température T de façon **réversible** et **isotherme**. Comme précédemment, la transformation étant réversible, elle est isobare. Appliquons le second principe de la thermodynamique.

– **Système** : {Liquide de masse m }

– **Type** : Fermé et macroscopiquement au repos

¹⁶. De la même manière, l'entropie massique de liquéfaction notée s_{GL} à la température T est définie par $s_{\text{GL}}(T) = s_{\text{L}}(T) - s_{\text{G}}(T)$. Il est immédiat que $s_{\text{GL}}(T) = -s_{\text{LG}}(T)$.

¹⁷. On pourrait également définir les entropies massiques de condensation s_{GS} et de solidification s_{LS} .

État initial	État final
Liquide	Gaz

Isobare, isotherme, réversible

– Second principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_e + S_c$$

Or la variation d'entropie, entre l'état initial et l'état final, est égale à l'entropie de vaporisation à la température T . Ainsi $\Delta S = \Delta S_{LG} = m s_{LG}(T)$. Par ailleurs, la transformation étant réversible, l'entropie créée S_c est nulle et l'entropie échangée vaut $S_e = \frac{Q}{T}$. En utilisant le résultat obtenu dans le paragraphe précédent, on a $Q = m h_{LG}(T)$. Ainsi :

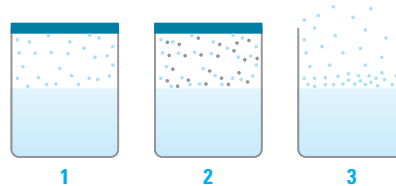
$$m s_{LG}(T) = \frac{m h_{LG}(T)}{T}.$$

D'où :

$$s_{LG}(T) = \frac{h_{LG}(T)}{T}.$$

D. Applications

D.1. Évaporation



D.1.1. Eau liquide et vide dans une enceinte fermée (schéma 1)

On introduit de l'eau liquide à la température T dans une enceinte **fermée** où l'on a fait le vide au préalable. Deux cas peuvent se présenter. S'il y a suffisamment d'eau liquide initialement, une partie de cette eau se vaporise instantanément jusqu'à atteindre un équilibre. À l'équilibre la pression de la vapeur d'eau P_{H_2O} (qui est également la pression totale P) est égale à la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$ à la température T . Il y a alors autant de molécules d'eau gazeuse qui se liquéfient que de molécules d'eau liquide qui se vaporisent (schéma 1) et on a :

$$P_{H_2O} = P_{sat}(T) \quad P = P_{H_2O}$$

En revanche, s'il n'y a pas assez d'eau liquide initialement, tout le liquide se vaporise quasi instantanément et on obtient à la fin seulement de la vapeur d'eau. Ainsi :

$$P_{H_2O} < P_{sat}(T) \quad P = P_{H_2O}$$

Application 3

On place une masse d'eau liquide $m = 1,00 \text{ g}$ à 100°C dans une enceinte fermée de volume $V = 1,00 \text{ L}$ initialement sous vide. Sachant que la pression de vapeur saturante à 100°C est $P_{sat}(100^\circ\text{C}) = 1,00 \text{ atm}$, déterminer l'état final du système. On donne $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{eau}} = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

Dans un premier temps, supposons que toute l'eau ne se vaporise pas. La pression finale est alors égale à la pression de vapeur saturante à 100 °C. Ainsi le nombre de moles d'eau dans la phase vapeur est d'après la loi des gaz parfaits $n = \frac{P_{\text{sat}} V}{RT}$. Sachant que la masse de la vapeur d'eau est reliée au nombre de moles par la relation $m = nM_{\text{eau}}$ où M_{eau} est la masse molaire de l'eau, on a :

$$m = \frac{P_{\text{sat}} V M_{\text{eau}}}{RT} = 0,58 \text{ g}$$

Ainsi l'hypothèse initiale est validée puisque la masse de vapeur obtenue est inférieure à un gramme. Le système final est composé de 0,58 g de vapeur d'eau et de 0,42 g d'eau liquide.

D.1.2. Eau liquide en présence d'une atmosphère inerte dans une enceinte fermée (schéma 2)

Dans la seconde expérience, on introduit de l'eau liquide à la température T dans une enceinte **fermée** qui contient initialement un gaz inerte à la température T et de pression P_g . La pression totale dans l'enceinte vaut donc $P = P_g$. À nouveau, deux cas se présentent. S'il y a suffisamment d'eau liquide initialement, une partie de cette eau se vaporise lentement jusqu'à atteindre un équilibre. À l'équilibre la pression **partielle** de la vapeur d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$ est égale à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$ à la température T . Lorsque l'équilibre est atteint, il y a autant de molécules d'eau gazeuse qui se liquéfient que de molécules d'eau liquide qui se vaporisent (schéma 2). Au final :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{sat}}(T) \quad P = P_g + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

En revanche, s'il n'y a pas assez d'eau liquide initialement, tout le liquide se vaporise et on obtient à la fin seulement de la vapeur d'eau mélangée avec l'atmosphère inerte. Ainsi :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{sat}}(T) \quad P = P_g + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Application 4

On place un gramme d'eau liquide à 100 °C dans une enceinte fermée de un litre contenant initialement de l'air sec à la température 100 °C et sous une pression de 1 atm. Sachant que la pression de vapeur saturante à 100 °C est $P_{\text{sat}}(100^\circ\text{C}) = 1,00 \text{ atm}$, déterminer la pression finale dans l'enceinte. On donne $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{eau}} = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

Dans un premier temps, supposons que toute l'eau ne se vaporise pas. La pression partielle de la vapeur d'eau est alors égale à la pression de vapeur saturante à 100 °C. Ainsi le nombre de moles d'eau dans la phase vapeur est d'après la loi des gaz parfaits $n = \frac{P_{\text{sat}} V}{RT}$. Sachant que la masse de la vapeur d'eau est reliée au nombre de moles par la relation $m = nM_{\text{eau}}$ où M_{eau} est la masse molaire de l'eau, on a :

$$m = \frac{P_{\text{sat}} V M_{\text{eau}}}{RT} = 0,58 \text{ g}$$

Ainsi l'hypothèse initiale est validée puisque la masse de vapeur obtenue est inférieure à un gramme. Le système final est donc composé de 0,58 g de vapeur d'eau et de 0,42 g d'eau liquide. On retrouve le même état d'équilibre que précédemment. Enfin la pression totale finale p vaut 2 atm.

D.1.3. Eau liquide en présence d'une atmosphère inerte dans une enceinte ouverte (schéma 3)

Dans la troisième expérience, on introduit de l'eau liquide à la température T dans une enceinte **ouverte**. Le gaz environnant, supposé inerte, de température T , a une pression P_g . Au voisinage de la surface libre, la pression partielle initiale de la vapeur d'eau est nulle et la pression totale P vaut $P = P_g$. Comme dans le cas précédent, la situation est hors équilibre et les molécules d'eau liquide commencent à se vaporiser. Cependant, à la différence du cas précédent où l'atmosphère inerte s'enrichissait en vapeur d'eau, la vapeur ici formée s'échappe puisque l'enceinte est ouverte (schéma 3). Ainsi, la pression partielle de l'eau au voisinage de la surface libre est toujours strictement inférieure à sa pression de vapeur saturante P_{sat} . Ainsi le liquide s'évapore totalement et on a :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{sat}}(T) \quad P \approx P_g$$

Au regard de ces trois expériences, on peut dire que le phénomène d'**évaporation** à la température T , qui consiste en la vaporisation d'eau liquide à cette température, a lieu tant que la pression partielle en eau est strictement inférieure à la pression de vapeur saturante à cette température. Ce phénomène s'arrête lorsque la pression partielle est égale à la pression de vapeur saturante à la température T .

D.2. Ébullition



Comme dans la troisième expérience du paragraphe précédent, on introduit de l'eau liquide à la température T dans une enceinte **ouverte**. Le gaz environnant, supposé inerte, de température T a une pression P . Ensuite, l'enceinte est chauffée et la température de l'eau liquide augmente. Lorsqu'elle atteint une certaine température notée T_{eb} , des bulles de gaz apparaissent dans le liquide. Les bulles de gaz remontent alors et elles viennent éclater à la surface de ce dernier. C'est le phénomène d'**ébullition**. L'ébullition se produit lorsque la pression dans le liquide P_l ¹⁸ est égale à la pression de vapeur saturante à la température T_{eb} . Ainsi on a un phénomène d'ébullition si :

$$P_l = P_{\text{sat}}(T_{\text{eb}}).$$

De façon équivalente, on peut définir la **température d'ébullition** T_{eb} comme la température pour laquelle la pression dans le liquide est égale à la pression de vapeur saturante. Dans le tableau ci-dessous sont données quelques températures d'ébullition T_{eb} de liquides sous une pression de 1 atm.

Corps pur	$T_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$
Eau	100
Dioxygène	-183
Hexane	69,0
Éthanol	78,5

¹⁸. En général, la pression du liquide P_l est proche de la pression totale P du gaz.

D.3. Stockage des fluides

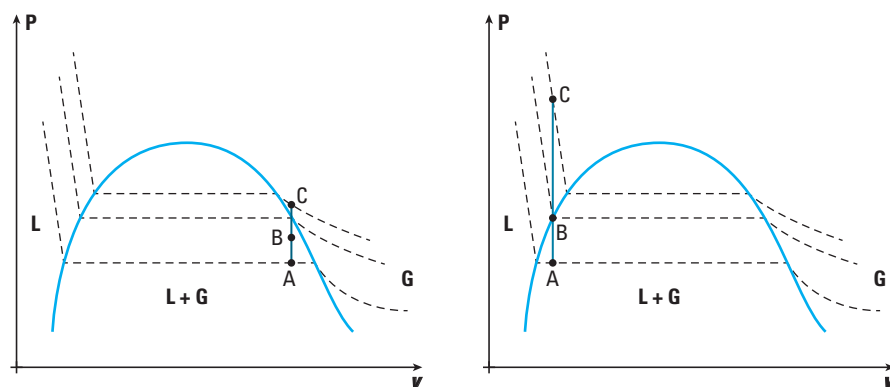
Il existe plusieurs méthodes pour stocker un fluide. Évidemment, si l'état stable du fluide à température ambiante et à pression atmosphérique est l'état liquide, le stockage est aisé et le volume occupé par le fluide est faible. Par exemple, c'est le cas de liquides tels que l'eau, l'éthanol ou l'octane. En revanche, si l'état stable à température ambiante et à pression atmosphérique est l'état gazeux, le volume occupé par le fluide pour le stocker serait alors gigantesque. En effet, pour stocker simplement un kilogramme de gaz, il faudrait plusieurs mètres cube. C'est le cas par exemple de gaz tels que l'hélium, le dihydrogène, le dioxygène, le diazote, le dioxyde de carbone, le butane ou le propane. Comment peut-on alors conditionner tous ces gaz ? Il existe plusieurs méthodes et nous allons dans cette partie en présenter trois.

D.3.1. Méthode 1 : Enceinte fermée et $T_C < T_{amb}$

La première méthode « naïve » repose sur l'idée simple que pour diminuer le volume d'un gaz, il suffit de le comprimer. Ainsi, il est possible de stocker un fluide en le plaçant dans une enceinte hermétiquement fermée et en le comprimant ; la température dans l'enceinte étant par ailleurs égale à la température ambiante T_{amb} puisqu'il y a équilibre thermique. En pratique cette méthode est utilisée lorsque la température critique T_C du corps pur est inférieure à la température ambiante T_{amb} . Dans ce cas-là, lors de la compression, le système reste sous forme **fluide**. On utilise ce procédé pour stocker notamment des fluides tels que le dioxygène ($T_C = 155 \text{ K}$) ou le diazote ($T_C = 126 \text{ K}$). Le principal risque avec cette méthode est l'explosion de l'enceinte si une surpression trop importante apparaît ; cette surpression pouvant être due, par exemple, à un échauffement.

D.3.2. Méthode 2 : Enceinte fermée et $T_C > T_{amb}$

Cependant pour certains fluides la température critique T_C est supérieure à la température ambiante T_{amb} . Dans ce cas-là, en comprimant le système, la liquéfaction s'opère et le gain de volume pour le stockage est très important puisqu'une partie du fluide est sous forme liquide. Ce procédé est notamment utilisé pour stocker le butane ($T_C = 425 \text{ K}$) ou le propane ($T_C = 370 \text{ K}$) dans une enceinte fermée. Cependant, ce type de stockage pose un problème si le système, représenté par le point A, est majoritairement sous forme liquide comme on peut le voir dans le diagramme de Clapeyron de droite.



Si la température du système s'élève, suite à un incendie par exemple, le gaz restant va alors progressivement disparaître jusqu'au moment où la dernière bulle disparaît. Sur le diagramme de Clapeyron, le système est alors au point B et la transformation entre A et B est isochore car le volume de l'enceinte reste

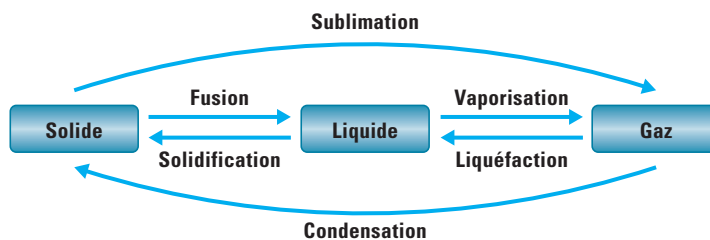
constante. Une fois que tout le système est liquide et si la température continue d'augmenter, la pression augmente alors très fortement. En effet, comme on peut le voir sur le diagramme de Clapeyron entre les points B et C, une faible augmentation de température entraîne pour la transformation isochore une très forte augmentation de pression puisque la pente d'une isotherme d'Andrews, dans cette zone, est très importante. L'enceinte explosera alors très rapidement. Par conséquent, si on veut stocker un fluide sous forme d'un mélange liquide-gaz, il faut que la proportion de liquide soit faible pour que le risque d'explosion soit moins important. Comme on peut le voir sur le diagramme de Clapeyron de gauche, si le système à l'équilibre est au point, une augmentation de température, suite à un incendie, entraîne la vaporisation du liquide restant jusqu'au point A. Le volume de l'enceinte étant constant, la transformation entre A et B est toujours isochore. Une fois que tout le système est gazeux et si la température continue d'augmenter, l'élévation de pression est en revanche beaucoup plus faible que dans le cas précédent. En effet, dans cette zone la pente de l'isotherme d'Andrews est beaucoup plus faible que dans le cas liquide. Ainsi, la pression finale au point C suite à la transformation isochore BC est insuffisante pour faire exploser l'enceinte. En conclusion, si on stocke un fluide sous forme liquide et gazeuse, il faut que la proportion de gaz soit beaucoup plus importante que la proportion de liquide pour éviter le risque d'explosion.

D.3.3. Méthode 3 : Enceinte ouverte

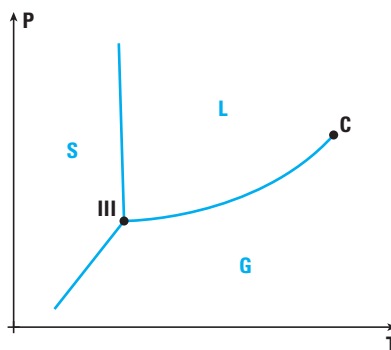
Enfin, pour éviter tous ces problèmes de surpression, une troisième méthode de stockage de fluides consiste à stocker ce dernier sous forme liquide, à pression atmosphérique, dans une enceinte ouverte. Pour ce faire, il faut maintenir le liquide à sa température d'ébullition T_{eb} , à pression atmosphérique. Ce procédé permet ainsi de stocker des fluides tels que le dihydrogène ($T_{eb} = -259\text{ °C}$) ou l'hélium ($T_{eb} = -269\text{ °C}$). Le principal problème avec ce procédé de stockage est qu'une partie du liquide peut s'évaporer.

L'essentiel

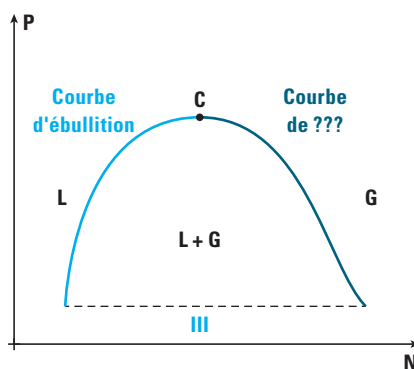
✓ Transitions de phase



✓ Diagramme (P, T)



✓ Diagramme de Clapeyron



✓ Théorème des moments

Pour un équilibre liquide-gaz donné en un point 1C du diagramme de Clapeyron, les fractions massiques de liquide et de gaz valent :

$$x_G = \frac{d([1B, 1C])}{d([1B, 1D])} \quad \text{et} \quad x_L = \frac{d([1D, 1C])}{d([1B, 1D])}$$

où $d([1B, 1C])$, $d([1B, 1D])$, $d([1D, 1C])$ représentent les longueurs des segments $[1B, 1C]$, $[1B, 1D]$ et $[1D, 1C]$.

✓ Pression de vapeur saturante

On appelle **pression de vapeur saturante** d'un corps pur à la température T la pression d'équilibre liquide-gaz.

✓ Enthalpie massique de vaporisation

On appelle **enthalpie massique de vaporisation** d'un corps pur, à la température T , la différence d'enthalpies massiques de la phase gazeuse et de la phase liquide à cette température et à la pression P_{sat} .

$$h_{\text{LG}} = mh_{\text{LG}}(T)$$

✓ Entropie massique de vaporisation

On appelle **entropie massique de vaporisation** d'un corps pur à la température T la différence d'entropies massiques de la phase gazeuse et de la phase liquide à cette température et à la pression P_{sat} .

$$\Delta S_{\text{LG}} = ms_{\text{LG}}(T)$$

$$\Delta_{\text{LG}}(T) = \frac{h_{\text{LG}}(T)}{T}$$

Exercices

QCM

Ex. 1

- L'enthalpie de vaporisation est une grandeur toujours positive.
- La pente de la courbe d'équilibre solide-liquide est toujours positive pour un corps pur.
- La pression de vapeur saturante dépend uniquement de la température.
- Lors d'une transition de phase à température constante, la variation d'enthalpie est nulle.

Niveau 1

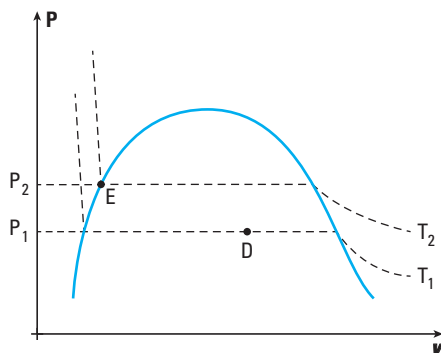
Ex. 2 Butane

Une bouteille de butane du commerce est sous pression. Initialement elle vaut $P_{\text{sat}} = 2$ bar et le butane est partiellement liquide à température ambiante. On ouvre légèrement le robinet de la bouteille.

Quelle est l'évolution de la pression dans la bouteille au cours du temps ?

Ex. 3 Isothermes d'Andrews

Dans le diagramme de Clapeyron ci-dessous, on considère deux isothermes d'Andrews de température T_1 et T_2 .



- La température T_1 est-elle supérieure ou inférieure à la température T_2 ?
- Placer sur le diagramme les points suivants :
 - A : Vapeur saturante à la pression P_1 sans liquide
 - B : Vapeur sèche à la pression P_1 à la température T_2
 - C : Liquide seul à la pression P_2 à la température T_2
- Quel est l'état du système aux points D et E ?

Ex. 4 Refroidir une bouteille d'eau

Pour refroidir une bouteille d'eau, on l'entoure de papier journal mouillé et on le laisse sécher.

Cette méthode est-elle efficace ?

Niveau 2

Ex. 5 Glaçons dans un verre d'eau

Un verre contient initialement une masse $m_e = 250$ g d'eau à la température 25°C . Deux glaçons de masse $m_g = 10$ g chacun et de température -19°C sont ensuite placés dans le verre. Enfin, on supposera que les échanges thermiques avec l'atmosphère sont négligeables.

1) Déterminer la température finale T_f et l'état final du système.

2) Calculer l'entropie créée S_c lors de la transformation.

Données : $\Delta H_{\text{fus}}(0^\circ\text{C}) = 333 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

$c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

$c_{\text{glace}} = 2,10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

Ex. 6 Glace dans un verre d'eau

Un verre contient initialement une masse $m_e = 250$ g d'eau à la température 25°C . Un morceau de glace de masse $m_g = 150$ g et de température -19°C est ensuite placé dans le verre. Enfin, on supposera que les échanges thermiques avec l'atmosphère sont négligeables.

1) Déterminer la température finale T_f et l'état final du système.

2) Calculer l'entropie créée S_c lors de la transformation.

Données : $\Delta H_{\text{fus}}(0^\circ\text{C}) = 333 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

$c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

$c_{\text{glace}} = 2,10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

Ex. 7 Éther vaporisé

Une masse de $m_{\text{éther}} = 7,40$ g d'éther liquide à $\Theta = 34,5^\circ\text{C}$ est vaporisé de façon réversible sous une pression de $1,00$ atm. On assimilera l'éther gazeux à un gaz parfait et son volume massique est très grand devant celui de l'éther liquide.

1) Calculer la variation d'enthalpie lors de la vaporisation.

2) Calculer la variation d'énergie interne lors de la vaporisation.

Données : $\Delta H_{\text{vap}}(34,5^\circ\text{C}) = 29,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M_{\text{ther}} = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Niveau 3

Ex. 8 Vaporisation

Un volume initial $V_i = 18,0 \text{ cm}^3$ d'eau liquide est placé dans un cylindre fermé par un piston mobile. La température de l'eau est $T_i = 100 \text{ °C}$ et la pression vaut $P_i = 1 \text{ atm}$. L'ensemble est en contact avec un thermostat dont la température est 100 °C . Le piston est tiré de façon réversible jusqu'au moment où la dernière goutte de liquide est vaporisée.

1) Calculer le volume final V_f du cylindre en considérant la vapeur d'eau comme un gaz parfait.

2) Représenter la transformation dans un diagramme de Clapeyron.

3) Calculer la variation d'énergie interne, le travail, le transfert thermique, la variation d'enthalpie et la variation d'entropie au cours de la transformation.

À présent les 18 cm^3 d'eau liquide sont placés dans le même cylindre mais dont le volume initial est V_f . La vaporisation est immédiate.

4) Déterminer l'entropie créée lors de la transformation.

Données : $\Delta H_{\text{vap}}(100 \text{ °C}) = 2\,250 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$

$\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$

$M_{\text{eau}} = 18 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$

Solutions des exercices

QCM

Exercice 1

- a) L'enthalpie de vaporisation est en général positive car il faut chauffer pour faire passer un système de l'état liquide à l'état gazeux.
- b) Certains corps purs tels que l'eau, le bismuth, l'antimoine... présentent une courbe d'équilibre solide-liquide dont la pente est négative. Cependant, pour la plupart des corps purs cette pente est positive.
- c) Pour tous les corps purs, la pression de vapeur saturante ne dépend que de la température. Elle est notée $P_{\text{sat}}(T)$.
- d) Lors d'une transition de phase à température constante, la variation d'enthalpie vaut pour une vaporisation, par exemple :

$$\Delta H = mh_{\text{LG}}(T)$$

où m est la masse de liquide initial et h_{LG} l'enthalpie massique de vaporisation à température constante. Ainsi ΔH est non nulle.

Exercices niveau 1

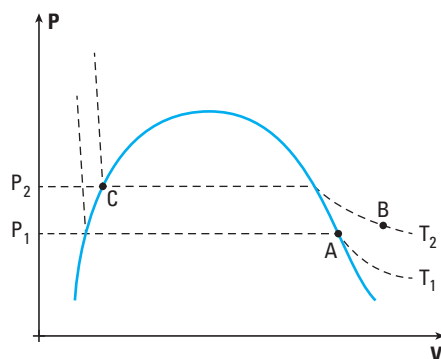
Exercice 2

Lorsqu'on ouvre le robinet de la bouteille de butane, la pression dans la bouteille reste égale à la pression de vapeur saturante P_{sat} jusqu'au moment où la dernière goutte de butane liquide disparaît. À partir de là, tout est gazeux et la pression dans la bouteille chute jusqu'au moment où elle est égale à la pression atmosphérique.

Exercice 3

- 1) La température T_1 est inférieure à la température T_2 . De plus les températures T_1 et T_2 sont comprises entre la température critique et la température triple.

2)



3) Au point E le système est entièrement liquide à la pression P_2 et à la température T_2 .


Au point D le système est à la fois sous forme liquide et sous forme gazeuse. Il faudrait utiliser le théorème des moments pour déterminer la proportion du liquide par rapport au gaz.

Exercice 4

Le papier journal mouillé qui entoure la bouteille d'eau contient de l'eau liquide. La situation est hors équilibre ; l'eau contenue dans le papier va se vaporiser entièrement. Pour ce faire, elle prélève de l'énergie à la fois dans l'atmosphère et dans la bouteille d'eau. Ainsi la température de l'eau contenue dans la bouteille va diminuer. Ce qui se passe au niveau du papier journal est analogue à la situation décrite dans la partie évaporation (schéma 3).

Exercices niveau 2

Exercice 5

- 1)  Pour résoudre ce genre d'exercice, il faut avoir une petite intuition de l'état final car il y a trois possibilités :
- les glaçons restent solides
 - les glaçons ont totalement fondu
 - les glaçons ont partiellement fondu.
- Mais une seule des trois hypothèses donnera un résultat cohérent.

• **Système :** {Eau liquide + Deux glaçons}

• **Type :** Fermé et macroscopiquement au repos

• **État initial**

Glaçons
 T_g

Eau liquide
 T_e

Isobare →

État final

Glaçons
 T_f

Eau liquide
 T_f

On fait l'hypothèse ici que les deux glaçons ont fondu.

• **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta H = Q$$

Sachant que l'enthalpie est extensive, on a :

$$\Delta H = \Delta H_e + \Delta H_g$$

Si on assimile l'eau sous forme de glace et sous forme liquide à une phase condensée on a pour :

Eau liquide: $\Delta H_e = m_e c_{\text{eau}} (T_f - T_e)$

Glaçons: $\Delta H_g = 2 m_g c_{\text{glace}} (T_0 - T_g) + 2 m_g \Delta H_{\text{fus}} (T_0) + 2 m_g c_{\text{eau}} (T_f - T_0)$

Le facteur 2 provient du fait qu'il y ait deux glaçons dans le système. Au final on a, puisque les échanges thermiques avec l'extérieur sont nuls ($Q = 0$) :

$$0 = m_e c_{\text{eau}} (T_f - T_e) + 2 m_g c_{\text{glace}} (T_0 - T_g) + 2 m_g \Delta H_{\text{fus}} (T_0) + 2 m_g c_{\text{eau}} (T_f - T_0)$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{-2 m_g c_{\text{glace}} (T_0 - T_g) - 2 m_g \Delta H_{\text{fus}} (T_0) + m_e c_{\text{eau}} T_e - 2 m_g c_{\text{glace}} T_0}{m_e c_{\text{eau}} + 2 m_g c_{\text{glace}}}$$

A.N.: $T_f = 16,4 \text{ } ^\circ\text{C}$.

La température finale est supérieure à $0 \text{ } ^\circ\text{C}$, l'hypothèse initiale est donc validée.

• Second principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_e + S_g$$

Sachant que l'entropie est extensive, il vient :

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_g$$

L'eau liquide et la glace étant assimilées à des phases condensées, on a :

$$\Delta S_e = m_e c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_e} \right)$$

$$\Delta S_g = 2 m_g c_{\text{glace}} \ln \left(\frac{T_0}{T_g} \right) + 2 m_g \frac{\Delta H_{\text{fus}}(T_0)}{T_0} + 2 m_g c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right)$$

De plus, puisque les échanges thermiques avec l'atmosphère sont négligés, on a :

$$S_e = 0.$$

Au final, l'entropie créée est :

$$S_c = m_e c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_e} \right) + 2 m_g c_{\text{glace}} \ln \left(\frac{T_0}{T_g} \right) + 2 m_g \frac{\Delta H_{\text{fus}}(T_0)}{T_0} + 2 m_g c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right)$$

A.N.: $S_c = 2,09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

L'entropie créée est strictement positive. Par conséquent, la transformation est irréversible lors de cette transition de phase.

Exercice 6

• **Système :** {Eau liquide + Morceaux de glace}

• **Type :** Fermé et macroscopiquement au repos

• **État initial**

Eau liquide Glace
 T_e T_g

Isobare \rightarrow

Eau liquide
 T_g

État final

Glace
 T_f

On fait l'hypothèse ici que le bloc de glace a seulement partiellement fondu. La masse de glace fondue est notée m'_g .

• **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta H = Q$$

Sachant que l'enthalpie est une fonction d'état extensive, on a :

$$\Delta H = \Delta H_e + \Delta H_g$$

Si l'eau liquide et la glace sont assimilées à des phases condensées, on a :

$$\Delta H_g = m_e c_{\text{eau}} (T_f - T_e) + m_g c_{\text{glace}} (T_0 - T_g) + m'_g \Delta H_{\text{fus}} (T_0)$$

Puisqu'on a supposé que seule une partie de la glace a fondu, il vient $T_f = T_0$.

Par ailleurs puisque les échanges thermiques avec l'extérieur sont négligés, on a $Q = 0$.

D'où :

$$m_e c_{\text{eau}} (T_0 - T_e) + m_g c_{\text{glace}} (T_0 - T_g) + m'_g \Delta H_{\text{fus}} (T_0) = 0$$

$$\Rightarrow m'_g = \frac{m_g c_{\text{glace}} (T_g - T_0) + m_e c_{\text{eau}} (T_e - T_0)}{\Delta H_{\text{fus}} (T_0)}$$

A.N. : $m'_g = 60,5 \text{ g}$.

La masse de glace fondue est donc 60,5 g. Elle est inférieure à 150 g. L'hypothèse initiale est par conséquent validée : une partie seulement du morceau de glace est fondue et la température finale du système est 0 °C.

• Second principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_c + S_e$$

Sachant que l'entropie est une fonction d'état extensive, on a :

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_g$$

L'eau liquide et la glace étant assimilées à des phases condensées, on a :

$$\Delta S_e = m_e c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_0}{T_e} \right)$$

$$\Delta S_g = m_g c_{\text{glace}} \ln \left(\frac{T_0}{T_g} \right) + m'_g \frac{\Delta H_{\text{fus}} (T_0)}{T_0}$$

De plus, puisque les échanges thermiques avec l'atmosphère sont négligés, on a :

$$S_e = 0.$$

Au final, l'entropie créée vaut :

$$S_c = m_e c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_0}{T_e} \right) + m_g c_{\text{glace}} \ln \left(\frac{T_0}{T_g} \right) + m'_g \frac{\Delta H_{\text{fus}} (T_0)}{T_0}$$

A.N. : $S_c = 4,95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

L'entropie créée est strictement positive. La transformation est donc irréversible.

Exercice 7

1) La variation d'enthalpie de l'éther est directement égale à son enthalpie de vaporisation car l'éther est initialement liquide et il est totalement vaporisé. Ainsi :

$$\Delta H = \frac{m_{\text{éther}}}{M_{\text{éther}}} \Delta H_{\text{vap}} (34,5 \text{ °C})$$

A.N. : $\Delta H = 2,90 \text{ kJ}$.

2) • **Système :** {Éther}

• **Type :** Fermé et macroscopiquement au repos

• **État initial**

Éther liquide

Isobare, réversible →

État final

Éther gazeux

• **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta U = W + Q$$

Lors de la transition de phase, la transformation est isobare et réversible. Ainsi :

$$W = -P(V_f - V_i)$$

où V_f est le volume final du système et V_i son volume initial. Sachant que le système est gazeux à la fin de la transition, on a d'après la loi des gaz parfaits :

$$PV_f = \frac{m_{\text{ether}}}{M_{\text{ether}}} R^\ominus$$

$$\Rightarrow V_f = \frac{m_{\text{ether}}}{M_{\text{ether}}} \frac{R^\ominus}{P}$$

De plus le volume initial est négligeable devant V_f car le volume massique de l'éther gazeux est grand devant le volume massique de l'éther liquide. Ainsi :

$$W \approx -PV_f$$

$$W \approx -\frac{m_{\text{ether}}}{M_{\text{ether}}} R^\ominus$$

Enfin puisque la transformation est isobare réversible, on a :

$$\Delta H = Q.$$

D'où :

$$\Delta U = -\frac{m_{\text{ether}}}{M_{\text{ether}}} R^\ominus + \frac{m_{\text{ether}}}{M_{\text{ether}}} \Delta H_{\text{vap}}(\Theta)$$

$$\Rightarrow \Delta U = -\frac{m_{\text{ether}}}{M_{\text{ether}}} (\Delta H_{\text{vap}}(\Theta) - R^\ominus)$$

A.N. : $\Delta U = 2,64 \text{ kJ}$

Exercices niveau 3

Exercice 8

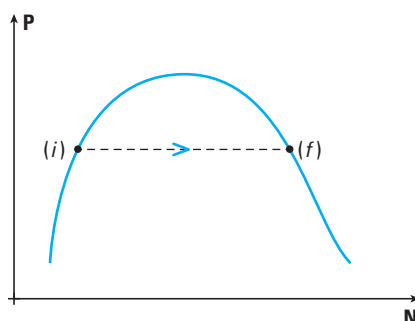
1) D'après l'équation des gaz parfaits on a, puisque la transformation est isobare :

$$V_f = \frac{nRT_i}{P_i} = \frac{m}{M_{\text{eau}}} \frac{RT_i}{P_i} = \frac{\rho_{\text{eau}} V_i}{M_{\text{eau}}} \frac{RT_i}{P_i}$$

$$\Rightarrow V_f = V_i \frac{\rho_{\text{eau}} RT_i}{M_{\text{eau}} P_i}$$

A.N. : $V_f = 30,6 \text{ L}$

2)



3) • **Système :** {Eau}

• **Type :** Fermé et macroscopiquement au repos

• État initial (i)		État final (f)
Eau liquide	$\xrightarrow{\text{Isobare, réversible}}$	Vapeur d'eau

• **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta U = W + Q$$

La transition de phase étant isobare réversible, on a :

$$W = -P_i(V_f - V_i)$$

A.N. : $W = -3,10 \text{ kJ}$

et

$$Q = m\Delta H_{\text{vap}}(T_i)$$

$$Q = \rho_{\text{eau}} V_i \Delta H_{\text{vap}}(T_i)$$

A.N. : $Q = 40,5 \text{ kJ}$

Ainsi :

$$\Delta U = \rho_{\text{eau}} V_i \Delta H_{\text{vap}}(T_i) - P_i(V_f - V_i)$$

A.N. : $\Delta V = 37,4 \text{ kJ}$

Enfin on a par définition :

$$\Delta H = m\Delta H_{\text{vap}}(T_i)$$

$$\Rightarrow \Delta U = \rho_{\text{eau}} V_i \Delta H_{\text{vap}}(T_i)$$

A.N. : $\Delta H = 40,5 \text{ kJ}$

• **Second principe de la thermodynamique**

$$\Delta S = S_e + S_c$$

Sachant que la transformation est réversible, on a $S_c = 0$. De plus, on a :

$$S_e = \frac{Q}{T_i}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T_i} = \rho_{\text{eau}} V_i \frac{\Delta H_{\text{vap}}(T_i)}{T_i}$$

A.N. : $\Delta S = 109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

4) • **Système :** {Eau}

• **Type :** Fermé et macroscopiquement au repos

• **État initial**

Eau liquide

$\xrightarrow{\text{Irréversible}}$

État final

Vapeur d'eau

• **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta U = W + Q$$

La vaporisation s'effectuant dans le vide, le système ne reçoit aucun travail. Ainsi $W = 0$.

L'énergie interne étant une fonction d'état, elle ne dépend pas de la transformation. Elle est donc égale à celle calculée dans la question précédente puisque les états initial et final sont identiques.

Ainsi : $Q = \Delta U$ $Q = 40,5 \text{ kJ}$

• **Second principe de la thermodynamique**

$$\Delta S = S_e + S_c$$

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation est la même que celle calculée dans la question précédente car les états initial et final sont identiques. De plus on a par définition :

$$S_e = \frac{Q}{T_i}$$

$$\Rightarrow S_c = \Delta S - \frac{Q}{T_i}$$

A.N. : $S_c = 8,30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

La transformation est ici irréversible car l'entropie créée est strictement positive.

