

Cours I : Thermodynamique

1 Etude du corps pur sous deux phases

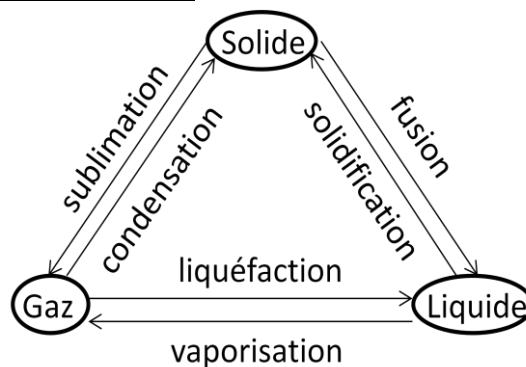
1.1 Equilibre du corps pur sous deux phases

1.1.1 Etats physiques d'un corps pur

On distingue 3 états physiques différents d'un corps pur :

- **solide** : les atomes ou molécules occupent une place déterminée, un ordre existe.
- **liquide** : les atomes ou molécules se déplacent les uns par rapport aux autres. Cet état est qualifié de condensé car la distance entre atomes ou molécules voisins est faible. Sa densité est de l'ordre de grandeur du solide.
- **gaz** : les distances entre particules sont beaucoup plus grandes, c'est l'état le moins ordonné.

Terminologie pour les changements d'état :



1.1.2 Variance d'un système polyphasé (HP)

Définition : Pour un système en équilibre chimique polyphasé, la variance est le nombre total de paramètres intensifs que l'on peut fixer librement sans rompre l'équilibre.

Pour un unique corps pur sous plusieurs phases, on peut appliquer la règle des phases :

$$v = 3 - \varphi$$

Avec : v = Variance (sans dimension)

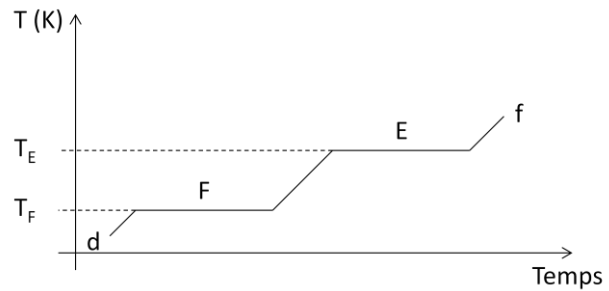
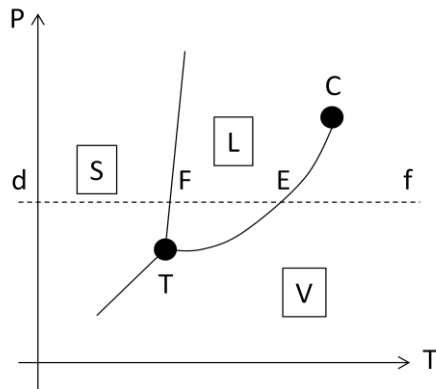
φ = Nombre de phases présentes (sans dimension)

1.1.3 Diagramme d'état (P,T)

Définition :

Dans un **diagramme (P,T)**, on représente la pression, P, du corps pur en fonction de sa température, T. On peut ainsi faire apparaître ses trois états physiques (solide (S), liquide (L), gaz ou vapeur (V)) ainsi que les courbes représentant ses changements d'état (= courbes d'équilibre diphasé) :

- **courbe de fusion** : équilibre solide-liquide
- **courbe de vaporisation** : équilibre liquide-gaz
- **courbe de sublimation** : équilibre solide-gaz



Points remarquables :

- **Point triple (T)** : se trouve à l'intersection des 3 courbes d'équilibre diphasé. Le corps pur est présent sous trois phases (Remarque : sa variance est nulle, on comprend alors qu'il faille le placer à une température et une pression fixées pour l'observer dans cet état).
- **Point critique (C)** : limite la courbe d'équilibre liquide-vapeur. Passer ce point, il est difficile de discriminer l'état liquide de gazeux, les distances entre molécules sont plus ou moins grandes. En contournant le point C, on ne verra donc pas de surface de séparation entre les deux états, on parle d'état fluide (à voir : expérience).
- La courbe de fusion est quasiment verticale penchée légèrement vers la droite pour quasiment tous les corps purs.

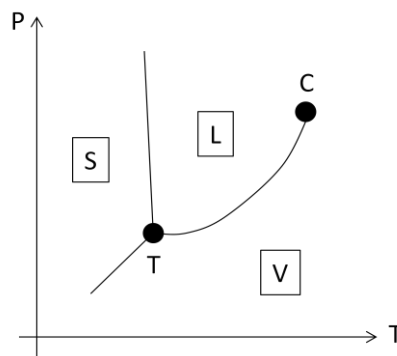
Etude des changements d'état : Suivons la courbe isobare df à pression constante :

- au départ, le système est sous forme solide
- la température augmente, on arrive en F (Fusion). Le changement d'état s'effectue à température constante.
- la température ré-augmente, on arrive en E (Ebullition). Le changement d'état s'effectue encore à température constante.

Si l'on représente la température en fonction du temps, on remarque l'existence de palier de température durant les changements d'état. Les **changements d'état** se font à **température constante** (à voir : expérience).

Particularités du diagramme de l'eau :

- la courbe de fusion possède une pente négative. Cette propriété rare explique que la glace flotte sur l'eau. Le volume massique de la glace est supérieur à celui de l'eau liquide.
- Point triple ($T_T = 273 \text{ K}$, $P_T = 6.10^2 \text{ Pa}$)
- Point critique ($T_C = 647 \text{ K}$, $P_C = 230.10^5 \text{ Pa}$)



1.1.4 Enthalpie de changement d'état

Rappel de première année :

Le cours de première année a permis de mettre en évidence l'enthalpie (ou chaleur latente) de changement d'état, $\Delta_{1 \rightarrow 2} H$. Cette quantité s'interprète comme l'énergie thermique que le corps pur peut emmagasiner ou restituer lors d'un changement d'état. Pour un changement d'état, de l'état 1 vers l'état 2, on la notera :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} H = H_2 - H_1$$

Cadre de l'étude :

Nous nous intéressons ici à un système diphasé. Supposons la **transformation réversible** ayant lieu à **pression constante**. Le premier principe de la thermodynamique nous dit que l'on peut identifier l'énergie thermique apportée, δQ_p , à la variation d'enthalpie du système, dH .

$$dH = dU + PdV + VdP = \underbrace{\delta Q_p}_{=0} + \underbrace{\delta W + PdV}_{=0} = \delta Q_p$$

Hors changement d'état, on retrouve la formule explicitée dans le cours de première année. A pression constante, le transfert thermique, δQ_p , est accompagné d'une variation de température, dT , selon :

$$dH = \delta Q_p = m.c_p.dT$$

Avec : c_p = Capacité thermique massique en $J.kg^{-1}.K^{-1}$

Au cours d'un changement d'état, l'apport d'énergie thermique sous pression constante permet la fusion ou la vaporisation d'une quantité de corps pur, sans variation de température. On peut relier le transfert thermique à la masse, dm , de corps changeant d'état par :

$$dH = \delta Q_p = dm.l$$

Avec : l = Enthalpie massique de changement d'état en $J.kg^{-1}$

On peut aussi relier le transfert thermique à la quantité de matière, dn , de corps changeant d'état :

$$dH = \delta Q_p = dn.L_m$$

Avec : L_m = Enthalpie molaire de changement d'état en $J.mol^{-1}$

Définition :

Pour un changement d'état sous pression constante, de l'état 1 vers l'état 2, le changement d'état se fait à température constante. On définit alors l'enthalpie massique de changement d'état comme la discontinuité que subit l'enthalpie massique lors de ce changement d'état :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) = h_2(T) - h_1(T) = l_{1 \rightarrow 2}(T) \quad (1)$$

Avec : $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$ ou $l_{1 \rightarrow 2}$ = Enthalpie massique de changement d'état en $J.kg^{-1}$

Remarque :

- **L'enthalpie massique de changement d'état** est couramment appelée **chaleur latente massique de changement d'état**.

- Elle peut être notée l_f si elle correspond à la fusion, ou l_v si elle correspond à la vaporisation.

Définition :

Lors un changement d'état, de l'état 1 vers l'état 2, on peut définir aussi l'enthalpie molaire de changement d'état :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m(T) = L_m(T) \quad (2)$$

Avec : $\Delta_{1 \rightarrow 2} H_m$ ou L_m = Enthalpie molaire de changement d'état en J.mol^{-1}

Propriété :

Soit un cycle thermodynamique réversible, faisant le tour du point triple sur le diagramme (P,T) sous pression et température fixées. Le corps pur va alors changer des états solide à liquide (fusion : $\Delta_{\text{fus}} H$) puis à gazeux (vaporisation : $\Delta_{\text{vap}} H$) avant de revenir à l'état solide (condensation : $\Delta_{\text{cond}} H = -\Delta_{\text{sub}} H$). On a une variation d'enthalpie nulle due au cycle et la relation suivante :

$$\Delta H = \Delta_{\text{fus}} H + \Delta_{\text{vap}} H + \Delta_{\text{cond}} H = \Delta_{\text{fus}} H + \Delta_{\text{vap}} H - \Delta_{\text{sub}} H = 0 \Rightarrow \Delta_{\text{fus}} H + \Delta_{\text{vap}} H = \Delta_{\text{sub}} H$$

1.1.5 Entropie de changement d'état

Pour une **transformation réversible** ayant lieu à **pression constante**, lors d'un changement d'état, on peut relier l'entropie, dS, au transfert thermique par :

$$dS = \delta S_e + \delta S_i = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dm.l}{T} = dm.s$$

Avec : s = Entropie massique de changement d'état en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Définition :

Lors un changement d'état, de l'état 1 vers l'état 2, on peut définir aussi l'entropie massique et l'entropie molaire de changement d'état :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} s(T) = s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{l_{1 \rightarrow 2}(T)}{T} \quad (3)$$

Avec : $\Delta_{1 \rightarrow 2} s$ ou $s_{1 \rightarrow 2}$ = Entropie massique de changement d'état en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} S_m(T) = S_m(T) = \frac{L_m(T)}{T} \quad (4)$$

Avec : $\Delta_{1 \rightarrow 2} S_m$ ou S_m = Entropie molaire de changement d'état en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Exercice : 1.3.1**1.2 Etude de l'équilibre liquide vapeur****1.2.1 Diagramme (P,v) dit de Clapeyron**

En diagramme (P,T), la phase de vaporisation est représentée par un unique point E à pression constante. Or, le volume du système notamment va changer considérablement, d'où la nécessité d'un nouveau diagramme.

Définition :

Dans un **diagramme de Clapeyron**, on représente la pression, P, du système en fonction du volume massique du corps pur, v. On ne s'intéresse ici qu'à l'équilibre liquide vapeur, ce sont donc les deux états qui apparaissent sur le diagramme de Clapeyron, ainsi que leur mélange diphasé.

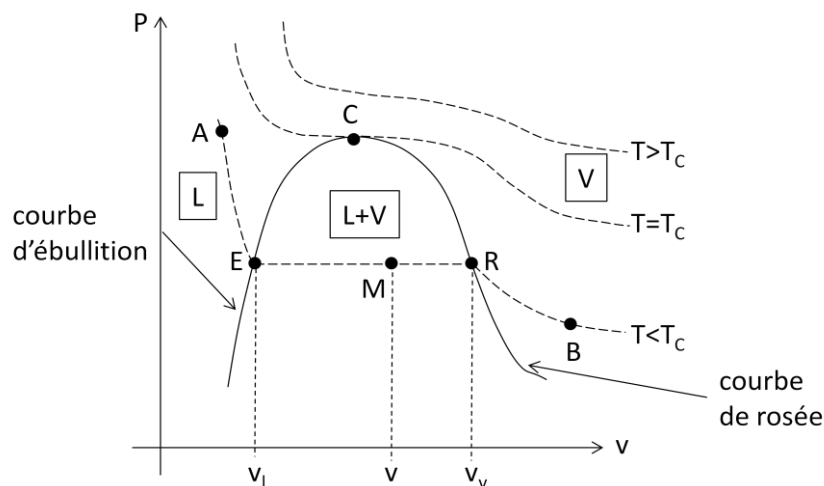
Représentation d'une isotherme (aussi appelé isothermes d'Andrews):

- phase liquide (point A) : le système est très peu compressible, la courbe est quasi verticale
 - au cours du changement d'état (de E à R) : pour une transformation isotherme, la pression ne varie pas, on obtient un lieu horizontal = **courbe ou palier de saturation ou de changement d'état**. Le système diphasé est qualifié de **vapeur saturante**. Au point E, on parle de **liquide saturant** et au point R, de **vapeur saturante sèche**.

- phase vapeur (point B) : la diminution de pression s'accompagne d'une augmentation de volume, la courbe est décroissante (hyperbole pour un gaz parfait). On parle de **vapeur sèche**.

Si $T=T_C$, l'isotherme passe par le point critique (C), on a un point d'inflexion.

Si $T>T_C$, aucun palier n'est décrit.

**1.2.2 Analyse d'un système diphasé liquide-vapeur**

On considère une masse, m , de corps pur en équilibre sous deux phases (sous forme de vapeur saturante). Son état est défini par deux paramètres intensifs :

- la pression, P , ou la température, T
- la proportion de masse de vapeur, m_v

Définition :

On définit le **taux de vapeur** ou **titre massique en vapeur**, x , par :

$$x = \frac{m_v}{m} = \frac{m_v}{m_v + m_l} \quad (5)$$

Avec : x = Titre massique en vapeur (sans dimension)
 m_v = Masse de vapeur en kg
 m_l = Masse de liquide en kg

Remarque :

- Si le système est sous forme de liquide saturant, x est nul ; s'il est sous forme de vapeur saturante sèche, x est égal à 1.
- Les deux phases étant disjointes, le volume du système, V , est égal à la somme des volumes de liquide, v_l , et de vapeur, v_v , soit :

$$V = m_v v_v + m_l v_l$$

- On peut alors exprimer le volume massique, v , du système diphasé en fonction des volumes massiques aux points E (liquide saturant) et R (vapeur saturante sèche) :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{m_v v_v + m_l v_l}{m} = x v_v + (1-x) v_l = v_l + (v_v - v_l) x$$

C'est ce qu'on appelle la **règle des moments**.

- En prenant le rapport des distances EM sur ER, on peut mesurer x directement. C'est la **règle des segments** :

$$\frac{v - v_l}{v_v - v_l} = x$$

Le **volume massique** au point M (d'abscisse v) appartenant au palier de saturation est donc égal à :

$$v = v_l + (v_v - v_l) x \quad (6)$$

Avec :	v	=	Volume massique au point M en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
	v_l	=	Volume massique de liquide en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
	v_v	=	Volume massique de vapeur en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

1.2.3 Enthalpie et entropie massiques du système diphasé

On considère toujours une **transformation réversible isobare** (donc isotherme) qui correspond à la vaporisation d'une masse dm de vapeur.

Au point E, on parle d'enthalpie massique du liquide saturant, h_l , et au point R, d'enthalpie massique de la vapeur saturant sèche, h_v . La différence de ces deux grandeurs donne l'enthalpie massique de vaporisation :

$$l_v = h_v - h_l$$

En appliquant la règle des moments, on aboutit à une formule similaire pour l'enthalpie massique et pour l'entropie massique :

$$h(x) = h_l + (h_v - h_l) x \quad (7)$$

Avec :	h	=	Enthalpie massique du système au point M en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
	h_l	=	Enthalpie massique du liquide saturant en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
	h_v	=	Enthalpie massique de la vapeur saturante sèche en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$s(x) = s_l + (s_v - s_l) x \quad (8)$$

Avec :	s	=	Entropie massique du système au point M en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	s_l	=	Entropie massique du liquide saturant en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	s_v	=	Entropie massique de la vapeur saturante sèche en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Remarque :

Il existe des tables de données thermodynamiques donnant les valeurs de ces enthalpies et entropies massiques.

Exercice : 1.3.2 et 1.3.3

A retenir et savoir faire :

- Représenter un diagramme (P,T) et un diagramme de Clapeyron (P,v).
- Connaître la règle des segments et savoir l'appliquer.
- Savoir calculer l'enthalpie et l'entropie massiques d'un système diphasé.
- Savoir utiliser les tables thermodynamiques et les diagrammes d'état lors de l'étude des cycles industriels.