

CORPS PUR SOUS DEUX PHASES

1 États du corps pur

1.1 Phases

Un corps pur est un corps constitué d'une seule espèce chimique.

Phase : tout ou partie d'un système où les grandeurs intensives varient de façon continue. À l'interface entre 2 phases, les grandeurs d'état varient rapidement sur des distances de l'ordre de quelques atomes (discontinuité). Les 3 phases les plus connues sont les phases liquide, solide et gazeuse.

	gaz	liquide	solide
échelle macroscopique			
forme propre	non	non	oui
volume propre	non	oui	oui
échelle microscopique			
ordre à courte distance	non	oui	oui
ordre à grande distance	non	non	oui

1.2 Diagramme d'équilibre (P, T)

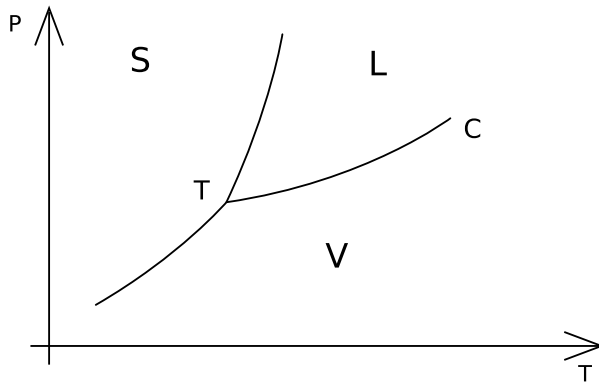


Diagramme d'équilibre d'un corps

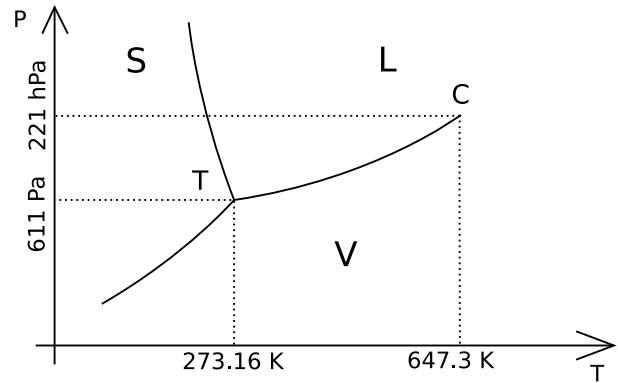


Diagramme d'équilibre de l'eau

Suivant la température et la pression, on porte sur un diagramme l'état physique du corps. En un point d'une ligne, il y a coexistence possible de deux phases. Au-delà du point critique, il n'apparaît pas de transition entre le liquide et le gaz (pas d'interface visible). Le fluide est dit supercritique. Le point triple est l'unique point où les 3 phases peuvent coexister.

On peut observer l'existence d'un état physique dans des conditions (P, T) où le corps n'est pas à l'équilibre : c'est le retard au changement de phase.

1.3 Relations entre variables d'état

Un corps pur est décrit par les variables d'état P, V, T, n , liées par une équation d'état.

Les systèmes monophasiques homogènes sont représentés par des surfaces dans le diagramme (P, T). 2 variables intensives sont nécessaires pour décrire l'état du système. Le système est divariant.

Les systèmes diphasiques sont représentés par des lignes sur le diagramme. Ils ne sont décrits que par T ou P , ces deux paramètres étant liés. Le système est monovariant.

Un système triphasique n'existe qu'au point triple. C'est un point où à la fois P et T sont fixés. Le système est « zérovariant ».

À T donné, on ne peut avoir coexistence $L + V$ qu'à une pression $P(T)$ donnée, appelée pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$. Il n'existe pas de liquide à $P < P_{\text{sat}}(T)$. Si $P > P_{\text{sat}}(T)$, le corps pur est nécessairement liquide.

En raisonnant à P fixée, on a à l'équilibre : $T_{\text{eq}} = T_{\text{vap}}(P)$ température de vaporisation/liquéfaction.

2 Équilibre d'un mélange diphasique

2.1 Enthalpie de changement de phase

Soit un corps pur pouvant apparaître sous deux phases φ_1, φ_2 . On fait subir au corps une transformation de la phase φ_1 à la phase φ_2 . Soit H_1 l'enthalpie du corps (φ_1), H_2 l'enthalpie du corps (φ_2).

ΔH = enthalpie de transformation = $H_2 - H_1$ = enthalpie de changement de phase.

$$L_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{m} = \Delta h_{1 \rightarrow 2} = h_2 - h_1 = \text{chaleur latente / enthalpie massique de changement de phase.}$$

Si le changement de phase est isotherme, on aura $\Delta h_{1 \rightarrow 2} = T \Delta s_{1 \rightarrow 2}$

$$\text{Entropie massique de changement de phase : } \Delta s_{1 \rightarrow 2} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

Pour une transformation isobare, on aura $\Delta H = Q_p \Rightarrow L_{1 \rightarrow 2} = q$

$L_{1 \rightarrow 2} = -L_{2 \rightarrow 1}$ $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$ et $L_{1 \rightarrow 2}$ sont de même signe.

Formule de Clapeyron : $L_{1 \rightarrow 2} = T(v_2 - v_1) \frac{dP}{dT}$ avec v_1 et v_2 les volumes massiques des phases 1 et 2.

2.2 Titre massique en vapeur

On considère un mélange $L + G$ à l'équilibre. On appelle titre massique en vapeur le rapport :

$$x = \frac{m_v}{m_{\text{tot}}} \quad \begin{array}{l} m_v = \text{masse de vapeur} \\ m_{\text{tot}} = \text{masse totale} \end{array}$$

$0 \leq x \leq 1$ Si le système est entièrement liquide, $x = 0$. Si le système est entièrement vaporisé, $x = 1$.

Titre en liquide du mélange : $\frac{m_L}{m_{\text{tot}}} = 1 - x$

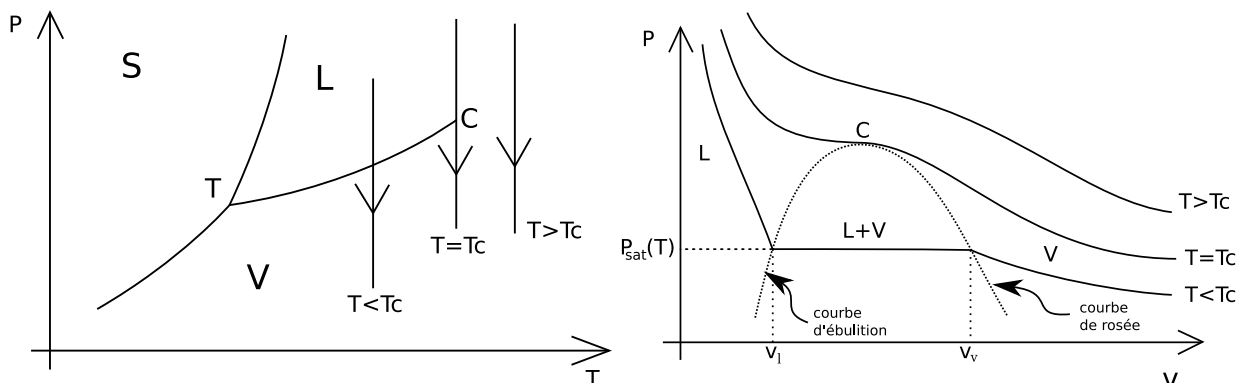
Volume total : $V = x m v_V + (1 - x) m v_L$

Volume massique total : $v = \frac{V}{m} = x v_V + (1 - x) v_L$

Ces expressions se généralisent à n'importe quelle grandeur extensive.

3 Diagramme de Clapeyron

3.1 Isothermes d'Andrews



On considère un système fermé auquel on fait subir une détente isotherme d'un état liquide vers un état gazeux. On trace différentes isothermes dans le diagramme de Clapeyron.

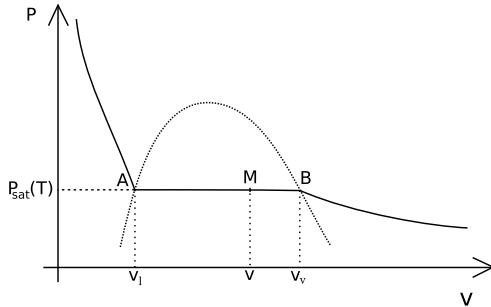
Si $T > T_c$, P est une fonction décroissante de v .

Si $T = T_c$, on observe un point d'inflexion avec une tangente horizontale au passage par le point critique.

Si $T < T_c$, la détente se fait en 3 phases. D'abord, décompression d'un liquide peu compressible, jusqu'à la pression de vapeur saturante où la première bulle de gaz apparaît (point d'ébullition). Si l'on continue à fournir de la chaleur

au système, le liquide continue à de vaporiser jusqu'au point de rosée où la dernière goutte de liquide disparaît (la vapeur est sèche). Le système redevient monophasique et est fortement compressible (pente faible). En A, la vapeur est saturante sèche. En B, le liquide est saturant.

3.2 Paliers de changement de phases



On peut lire directement sur le diagramme les volumes massiques : en A, $v = v_l$ (liquide saturant). En B, $v = v_g$ (vapeur saturante). Pour un système diphasique représenté par le point M, le volume massique du mélange $L + V$ se lit directement sur l'axe des abscisses. $v = xv_v + (1 - x)v_l$

Règle des moments : $x = \frac{AM}{AB}$

4 Diagramme entropique

On veut tracer le diagramme (T, s) dans la zone où le corps pur peut être diphasique. On posera par convention $s = 0$ au point triple (c'est un point fixe).

4.1 Courbe d'ébullition

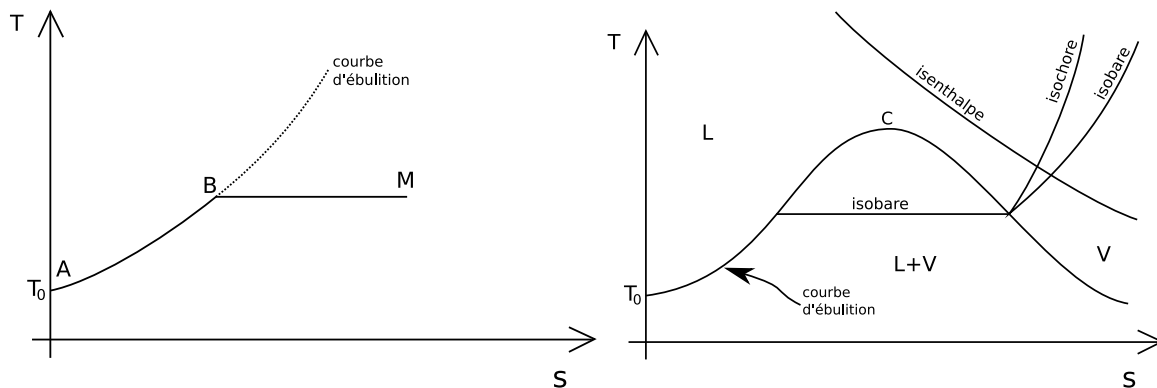
On considère le liquide saturant, que l'on fait passer réversiblement de (T, s) à $(T + dT, s + ds)$ en restant sur la courbe d'ébullition. Si c_l est la capacité thermique massique du liquide, on aura : $T = T_0 e^{\frac{s}{c_l}}$. La courbe d'ébullition est une exponentielle, mais seulement pas trop près du point critique.

4.2 Entropie d'un mélange $L + V$

L'entropie d'un mélange $L + V$ est donnée par :

$$s(M) = s(T, x) = \frac{xL_{\text{vap}}}{T} + c_l \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

4.3 Construction du diagramme



On connaît l'équation de la courbe d'ébullition, la courbe de rosée est décrite par $x = 1$ dans l'expression de l'entropie d'un mélange : $s_{\text{rosée}} = \frac{L_{\text{vap}}}{T} + c_l \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$. Connaissant $L_{\text{vap}}(T)$, on peut tracer la courbe.

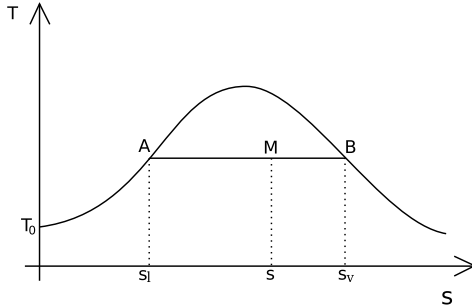
Pour les mélanges diphasiques, les isobares sont des isothermes.

Pour $s \rightarrow +\infty$, la vapeur se comporte comme un gaz parfait.

Les isothermes sont des isenthalpes.

Les isobares sont des exponentielles. Les liquides étant quasiment incompressibles, les isobares pour des liquides sont très proches de la courbe d'ébullition.

4.4 Utilisations



On peut calculer des aires, et donc des quantités de

chaleur reçues : $\int_A^B T ds = q_{AB(\text{rev})}$.

La règle des moments s'applique aussi dans ce diagramme :

$$x = \frac{AM}{AB}$$

Tables thermodynamiques : ce sont des tables regroupant, pour un corps pur donné, les grandeurs nécessaires pour déterminer l'entropie d'un mélange $L + V$.

T	$P = P_{\text{sat}}(T)$	$s_l(T)$	$s_v(T)$

5 Diagramme de Mollier

C'est un diagramme enthalpique (h, s) dans la zone diphasique. On prendra $s = 0$ et $h = 0$ au point triple. Au lieu de faire des calculs d'aire dans le diagramme (T, s), on lit directement $\Delta h = q_p$.

5.1 Construction

- Pour la zone « vapeur », lorsque $s \rightarrow \infty$, les isenthalpes sont des isothermes $\Rightarrow$ une isotherme aura une asymptote horizontale.
- Les isobares sont des exponentielles : $h = c_p T_0 \left(e^{\frac{s}{c_p}} - 1 \right)$. De plus, le long d'une isobare, $dh = T ds$, $\frac{dh}{ds} = T$, les isobares sont des droites de pente T
- Courbe de saturation : la courbe d'ébullition correspond à une isobare pour le liquide, le point critique étant le point de température la plus élevée pour la courbe de saturation, c'est donc le point d'inflexion de la courbe de saturation.

L'enthalpie d'un mélange $L + V$ est : $h(M) = h(x, T) = c_l (T - T_0) + x L_{\text{vap}}(T)$

5.2 Utilisation

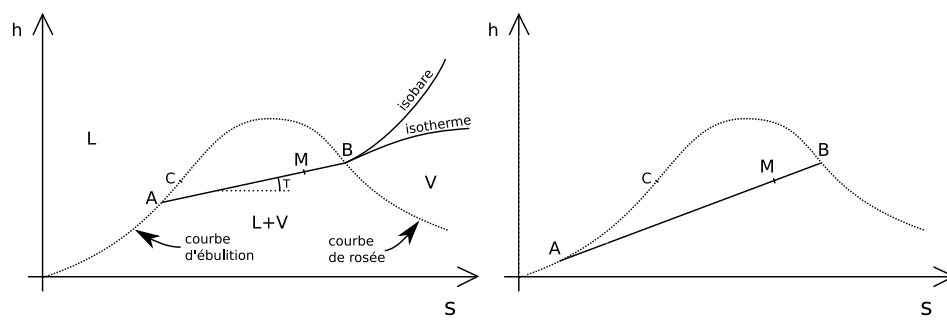
Par lecture directe, on détermine Δh

Calcul d'un titre massique : $x = \frac{AM}{AB}$

Il existe aussi des tables thermodynamiques regroupant les valeurs nécessaires au calcul de h et s pour un mélange :

T	$P = P_{\text{sat}}(T)$	$s_l(T)$	$s_v(T)$	$h_l(T)$	$h_v(T)$

$$h(M) = x h_l + (1 - x) h_v \quad s(M) = x s_l + (1 - x) s_v$$



Pour calculer des enthalpies de points ne figurant pas sur le diagramme, on considère 2 point auxiliaires B et M sur la même isotherme, et pour calculer h_A , on sait que $h_M = xh_B + (1 - x)h_A$ ce qui donne :

$$h_A = \frac{h_M - xh_B}{1 - x}$$