

Chapitre 5 : Propriétés des substances pures

OBJECTIFS

- Définir les propriétés thermodynamiques des substances pures notamment en fonction des phases sous lesquelles elles peuvent exister ;
- Comprendre la physique du changement de phase et le nombre de variables indépendantes qui définissent leurs états ;
- Illustrer les différents diagrammes de présentation : $P - V$, $T - V$ et $P - T$;
- Comprendre et utiliser les tables des variables thermodynamiques (essentiellement de d'eau).

1. Substance pure

Une substance pure : c'est une substance de composition chimique **homogène** et **stable**.

– L'eau liquide, un mélange eau/glace ou eau/vapeur sont des substances pures ;

– un mélange de gaz, tel que l'air, n'est pas à proprement parler une substance pure. Mais sous certaines conditions, il se comporte comme une substance pure, de sorte qu'on pourrait utiliser le terme de substance pseudo-pure.

Phase : quantité de matière physiquement homogène et de composition chimique uniforme.

État : Description thermodynamique d'un système.

2. Température et pression de saturation / Définitions

Quand on chauffe un solide de substance pure, sa température augmente avec le temps jusqu'à ce qu'elle commence à fondre. À ce moment sa température reste constante même si on continue à chauffer. Lorsque toute la matière de cette substance est fondue (état liquide), sa température reprend à augmenter avec le temps jusqu'au début d'ébullition pendant laquelle sa température reste constant jusqu'à ce que la dernière goutte liquide passe à l'état vapeur (état vapeur). La température reprend alors son augmentation (figure ci-dessous).

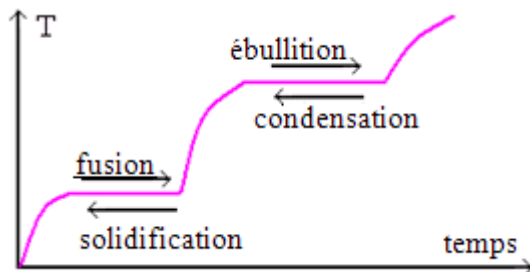


Figure 1

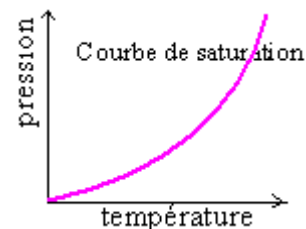


Figure 2

Température de saturation (T_{sat}) : désigne la température à laquelle se produit l'évaporation pour une pression donnée.

Pression de saturation (P_{sat}) : désigne la pression à laquelle se produit l'évaporation pour une température donnée.

Ces deux grandeurs (Pression et température à l'état de saturation) sont liées par une relation fonctionnelle, que l'on appelle **courbe de vaporisation** de cette substance (figure ci-bas).

Lorsqu'une substance est en partie sous forme liquide et en partie sous forme de vapeur (mélange liquide/vapeur), on définit le **titre en vapeur** ou simplement **titre** comme étant le rapport de sa masse de vapeur à sa masse totale :

$$x = \frac{m_v}{m} ; \text{ c'est une variable intensive.}$$

La figure ci-dessous (figure 3) donne les différents changements de phase d'une substance pure et ses nomenclatures.

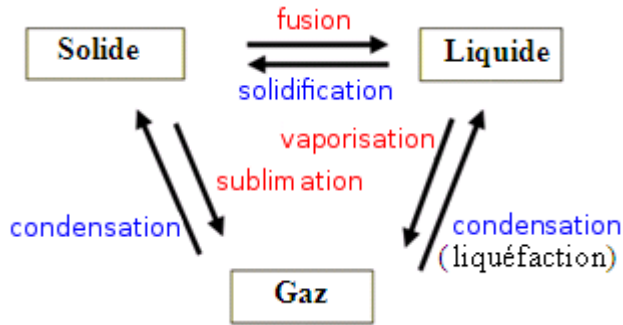


Figure 3 : vocabulaire

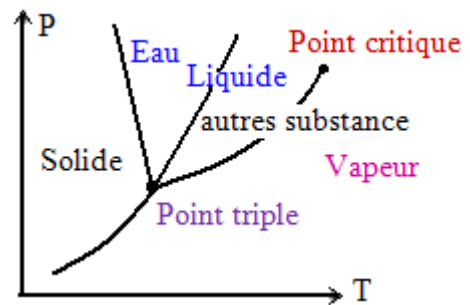


Figure 4 : diagramme P-T

Toutes les substances pures ont un comportement semblable, mais les conditions au point **critiques** et les conditions au point **triple** varient grandement d'une substance à l'autre.

4. Les diagrammes P-v et T-v

Le **point critique** est identifiée par l'indice c (T_c, v_c, P_c). Dans ce diagramme on peut tracer des isobares.

La courbe de saturation se compose d'une branche à droite du point critique appelée courbe de **vapeur saturée** et la branche à gauche du point critique nommée courbe de **liquide saturée**.

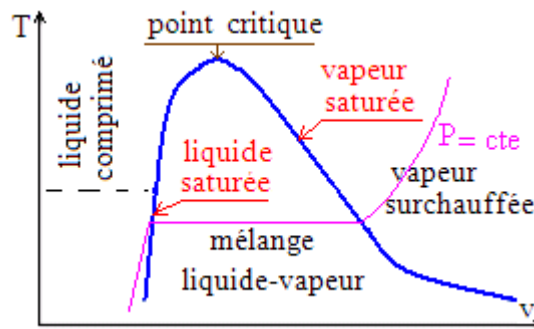


Figure 5 : Diagramme T-v Vocabulaire et représentation d'une isobare.

La courbe de saturation est représentée en **bleu**.

Ce diagramme température – volume ($T-v$) décrit bien les propriétés des mélanges liquide - vapeur. Les étudiants sont appelés à s'entraîner à le reproduire.

- Les isobares dont la pression $P < P_c$ présente un palier dans la zone de saturation ;
- Au delà de la pression critique, P_c , l'évolution de la température est continue et une seule phase est présente en chaque point : on ne peut plus distinguer liquide et vapeur, on parle simplement de fluide.

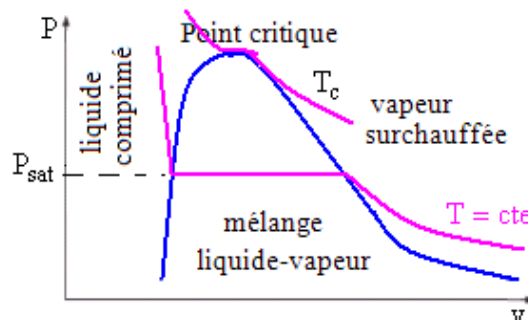


Figure 6 : Diagramme P-v Vocabulaire et représentation d'une isotherme.

La courbe de saturation est représentée en **bleu**.

Ce diagramme $P-v$, est équivalent au diagramme $T-v$, et comporte des isothermes sachant que les isothermes avec palier si $T < T_c$ et sans palier $T > T_c$.

5. Variables indépendantes d'une substance pure

Les substances pures (monophasique) ont (en l'absence de mouvement, d'effets de pesanteur et d'effets superficiels, électriques ou magnétiques) la propriété que leur état est entièrement défini par deux variables indépendantes. Donc, si on connaît par exemple température et volume massique, on peut déterminer la pression (ainsi que toutes les autres variables qui seront introduites ultérieurement).

Remarquons que sur les courbes de changement de phase (vaporisation, fusion, sublimation), P et T ne sont pas indépendantes, $P(T)$. Un état saturé ne peut donc pas être défini par le couple (P, T) , mais doit plutôt être défini par le couple (P, x) (ou (T, x)) ou encore par le couple (P, v) (ou (T, v)).

6. Fonctions d'état d'un corps pur sous deux phases

Définitions et calcul des variations

Un système diphasé se compose de deux sous systèmes 1 et 2 disjoints. Comme U , H , S et G sont extensives, elles s'écrivent pour un système à deux phases :

$$U = U_1 + U_2 ; \quad H = H_1 + H_2 ; \quad S = S_1 + S_2 , \quad G = G_1 + G_2 .$$

On note u_i , h_i , s_i et g_i les fonctions d'état massiques de la phase i et on peut écrire avec x titre massique de la phase vapeur :

$$\begin{aligned} u &= xu_g + (1-x)u_f ; & h &= xh_g + (1-x)h_f ; \\ s &= xs_g + (1-x)s_f ; & g &= xg_g + (1-x)g_f . \end{aligned}$$

Définitions:

On appelle **enthalpie massique de transition de phase**, $h_{12}(T)$ à la température T , la différence des enthalpies massiques du corps pur dans les phases 1 et 2, à la même température T et pression $P = P(T)$:

$$h_{12}(T) = h_2(T) - h_1(T)$$

On définit ainsi l'enthalpie de fusion, l'enthalpie de sublimation et l'enthalpie de vaporisation qui sont **positives** mais négatives pour les transitions de phases inverses.

On appelle **chaleur latente massique de changement d'état** ℓ_{12} , l'enthalpie massique de transition de phase $\ell_{12} = h_{12}(T)$.

De même on définit l'entropie massique de transition de phase $s_{12}(T)$ par :

$$s_{12}(T) = s_2(T) - s_1(T) ; \quad \text{etc.}$$

Remarques:

1. L'enthalpie de vaporisation $h_{LV}(T) = h_V(T) - h_L(T)$, décroît avec la température jusqu'à s'annuler à la température critique T_c .
2. Dans une transition de phase isotherme et réversible entre deux états 1 et 2, on a :

$$s_{12} = s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{h_{12}}{T} .$$

Dans le cas d'un mélange diphasé liquide-vapeur, lors d'une variation du titre x à la même température T , on a :

$$dh(T) = h_{LV}dx \quad \text{et} \quad ds(T) = (h_{LV}/T)dx .$$

Dans les liquides, $dh_L \approx c dT$ et $ds_L \approx c dT/T$, c est indépendante de la température et le fluide est incompressible et de volume massique négligeable.

Conditions d'équilibre entre deux phases

Soit un système formé d'une masse m d'un corps pur. Au cours d'un changement de phase, les conditions d'équilibre sont :

- même température, $T_1=T_2$, **équilibre thermique** ;
- même pression, $P_1=P_2$, **équilibre mécanique** ;
- même potentiel chimique, $\mu_1 = \mu_2$, c'est à dire $g_1=g_2$, **équilibre chimique**.

En effet, on sait que le système est monovariant (Variance = 1) donc $P = P(T)$, et comme $T = \text{cte}$ au cours d'un changement de phase alors $P = \text{cte}$.

«Dans un changement de phase isobare et isochore, l'équilibre a lieu lorsque les **enthalpies libres molaires** des deux phases sont égales».

Calcul des variations des fonctions d'état dans un changement de phase

Les fonctions d'état considérées sont U , H , S , F et G . Soit v_i le volume massique de la phase i dans le mélange. Au cours d'un changement (vaporisation par exemple) de phase relatif à l'unité de masse (donc transformation isotherme et isobare) d'un corps pur, on a :

- la variation d'énergie interne massique est : $\Delta u = \ell_v - P(v_g - v_f)$;
- la variation d'enthalpie libre massique est : $\Delta h = \ell_v$;
- la variation d'entropie massique est : $\Delta s = \frac{\ell_v}{T}$;
- la variation d'énergie libre est : $\Delta F/m = \Delta u - T\Delta s = -P(v_g - v_f)$;
- la variation d'enthalpie libre est : $\Delta G/m = \Delta h - T\Delta s = 0$.

C'est à partir de cette dernière relation qu'on établit que chaque constituant a même potentiel chimique à l'équilibre, dans toutes les phases.

7. Changement d'état de première espèce - Equation de Clapeyron

Considérons maintenant le système des deux phases en équilibre : la condition d'équilibre est $g_1 = g_2$ pour une température T et une pression p données. Donc le long d'une courbe d'équilibre, $dg_1 = dg_2$. or $dg = -s dT + v dP$; d'où on écrit :

$$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (1)$$

Les variations discontinues de s et v correspondent à des dérivées partielles de g discontinues par rapport aux variables P et T . C'est la caractéristique de changement d'état de première espèce.

A l'équilibre, le changement de phase est réversible, on a :

$$s_2 - s_1 = (\Delta h_{12} / T) = (\ell_{12} / T) \quad (2)$$

A pression constante, $\Delta H_{12} = \ell_{12}$: chaleur latente de changement d'état.

Les équations (1) et (2) donnent : $\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T(v_2 - v_1)}$ cette équation est dite **équation de Clapeyron**.

Elle est parfaitement adaptée aux changements de phase à la fusion et à la solidification et peut se simplifier dans les cas de la vaporisation et sublimation où le volume molaire de la phase vapeur est très grand par rapport aux volumes molaires des phases solide et liquide.

➔ Dans ces conditions on a : $\frac{dp}{dT} \approx \frac{\ell_v}{T v_g}$.

Si la vapeur est un gaz parfait, alors on a $\frac{dP}{P} \approx \frac{M \ell_v dT}{RT^2}$.

- Si ℓ_v est indépendant de la température (loin de la température critique), on a : $\ln P = A - \frac{B}{T}$,

Formule de Rankine.

- Si $\ell_v = L_0 - bT$, on a : $\ln P = A - \frac{B}{T} - C \ln T$, **Formule de Dupré**, avec $B = \frac{ML_0}{R}$, $C = \frac{Mb}{R}$
et $\frac{d\ell_v}{dT} = -b = C_{pg} - C_{pf}$;
- Pour l'eau, le fluide le plus utilisé techniquement, la **formule de Duperray** valable entre 100°C et 200°C à savoir $P = (t/100)^4$ où la pression est en atmosphères et la température en Celsius.

8. Tables des variables thermodynamiques

Les tables se présentent en trois (ou quatre) parties :

- **une table des propriétés du mélange saturé en fonction de la température** : pour chaque température sont fournies la pression de saturation correspondante, ainsi que les propriétés de la phase liquide et de la phase gazeuse, par exemple les volumes massiques v_f et v_g ;
- **une table des propriétés d'un mélange saturé en fonction de la pression**, qui inclut la pression de saturation correspondante et les propriétés des deux phases ;
- **une table des propriétés de la vapeur surchauffée** (en fonction de P et T) ;
- **une table des propriétés du liquide comprimé.**

Pour un état saturé (mélange liquide/vapeur), le volume massique du mélange s'obtient en remarquant que le volume du mélange est la somme des volumes de chaque phase. On a donc :

$$V = mv = V_f + V_g = m_f v_f + m_g v_g$$

On en déduit les relations suivantes : $v = (1-x)v_f + xv_g = v_f + x(v_g - v_f)$ et $x = \frac{v - v_f}{v_g - v_f}$ où x

est le titre du mélange : rapport de la masse de la phase vapeur à la masse totale du mélange.

Utilisation des tables de la substance eau

La table de la vapeur saturée correspond à l'eau sous la forme d'un mélange liquide et vapeur. Elle englobe tous les états thermodynamiques sous la courbe de saturation.

Dans cette table :

- T est la température de saturation,
- P est la pression de saturation,
- v_f (volume fluide) est le volume massique ($= 1/\rho$) du liquide saturé,
- v_g (volume gaz) est le volume massique de la vapeur saturée,
- $v_{fg} = v_g - v_f$; puisque c'est massique alors $v_{fg} \approx v_g$.

Les indices f et g sont aussi utilisés pour les autres variables thermodynamiques u (énergie interne massique), h (enthalpie massique) et s (entropie massique).

Connaissant les volumes massiques des phases liquide v_f et vapeur v_g , on peut calculer le volume massique du mélange en utilisant le titre x, soit :

$$v = v_f + xv_{fg} \approx xv_{fg}, \text{ approximation valable uniquement pour les volumes.}$$

Cette relation est aussi valable pour les autres variables thermodynamiques extensives. On peut ainsi écrire :

$$u = u_f + xu_{fg} \quad h = h_f + xh_{fg} \quad s = s_f + xs_{fg}$$

9. Exercices d'application

Exercice 1. Equilibre d'un corps pur sous deux phases

Un corps pur peut exister sous trois phases différentes : solide, liquide ou vapeur.

- 1) Comment s'appellent les transitions de phase (ou changements d'état) liquide-vapeur, vapeur-liquide, solide-liquide, liquide-solide, solide-vapeur et vapeur-solide.
- 2) Pour décrire complètement un corps pur sous deux phases on peut prendre la pression ou température et un autre paramètre. Quelles sont les possibilités ?
- 3) Placer sur un diagramme (P,T) les trois courbes correspondant à l'équilibre monovariant du corps pur sous deux phases. Attribuer les lettres S pour solide, L pour liquide, V pour vapeur aux domaines séparés. Commenter la présence du point critique. Quelle est la particularité du diagramme (P,T) de l'eau ?
- 4) Sur le diagramme (P,V) de Clapeyron donner l'allure de deux isothermes d'Andrews ($T > T_c$ et $T < T_c$). Faire apparaître sur le diagramme les courbes d'ébullition, de rosée et de saturation. Comment s'appelle la pression d'équilibre liquide-vapeur ?
- 5) On considère une isotherme d'Andrews $T < T_c$. Soit L le point d'intersection de l'isotherme avec la courbe d'ébullition, V le point d'intersection avec la courbe de rosée et M un point situé entre L et V. Montrer que le titre massique en vapeur peut s'écrire $x_v = \frac{v - v_f}{v_g - v_f} = \frac{LM}{LV}$

Indication de solution

Les questions 1/ 2/ 3/ et 4/ voir le cours.

5/ Par définition $x = \frac{m_g}{m_f + m_g}$, or $V = mv = V_f + V_g = m_f v_f + m_g v_g$

On en déduit en divisant par m et compte tenu de la définition du titre en vapeur et de la relation $m = m_f + m_g$, la relation $v = (1 - x)v_f + xv_g = v_f + x(v_g - v_f)$

En inversant cette dernière relation, on peut déduire le titre lorsqu'on connaît le volume massique du mélange : $x = \frac{v - v_f}{v_g - v_f}$ et il est évident de voir que $v - v_f \equiv LM$ et $v_g - v_f \equiv LV$ d'où le résultat.

Exercice 2 : compression isotherme et changement de phase

Un cylindre muni d'un piston contient une mole d'eau $M = 18g$ à l'état de vapeur. Les parois du cylindre sont supposées perméables à la chaleur et placées dans un bain dont on peut régler la température T. On considèrera la vapeur, même à l'état de vapeur saturante, comme un **gaz parfait**.

- 1) La température étant maintenue à $T_0 = 300K$, on comprime la vapeur de manière réversible du volume $V_0 = 3m^3$ au volume $V_1 = 0,63m^3$. La vapeur se trouve alors partiellement liquéfiée, la pression étant $P_1 = 13.10^2 Pa$.
 - a- Calculer le volume V_g où apparaît la première goutte de liquide.
 - b- Quel est le travail échangé pendant la compression isotherme de V_0 à V_1 ?
 - c- Le volume massique de l'eau liquide étant $v_f = 1cm^3 / g$, calculer la fraction de mole de vapeur d'eau dans l'état P_1 , V_1 , c'est le titre x_1 .
- 2) Le volume étant fixé à V_1 , on élève la température de T_0 à T.

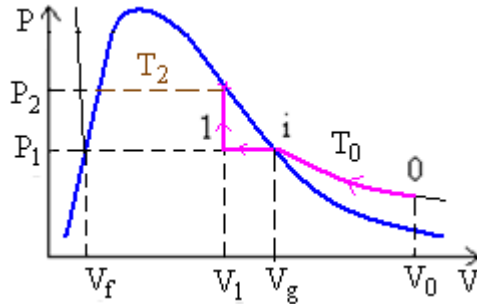
Sachant que la chaleur latente de vaporisation de l'eau varie avec la température selon la loi empirique $L_v = aT + b$ ($a = -48,66J / mol / K$; $b = 56587J / mol$).

a- montrer que, si l'on néglige le volume molaire de l'eau liquide devant celui de la vapeur saturante, la pression de vapeur saturante est liée à la température T par une relation de la forme

$$\ln P_g = A - \frac{B}{T} + C \ln T.$$

b- trouver une relation donnant la température T_2 à laquelle la phase liquide disparaît (on calculera une valeur approchée de T_2 en posant $T_2 = T_0 + \delta T$ et en considérant $\delta T \ll T_0$).

Indications de solution



1a/ La vapeur saturant, état i a le comportement du gaz parfait $P_1 V_g = P_0 V_0 = RT_0$; $V_g = 1,92 \text{ m}^3$

$$\text{b/ } W = \int_1^2 -P dV = -RT_0 \ln \frac{V_g}{V_0} - P_1 (V_1 - V_g) \quad W = 2790 \text{ J}$$

$$\text{c/ } x = \frac{V_1 - M v_f}{V_g - M v_f} \approx \frac{V_1}{V_g} = 0,328 \quad (\text{approximation valable car il s'agit du volume spécifique molaire}).$$

2.a/ Puisque la vapeur est un gaz parfait, alors on a $\frac{dP}{P} \approx \frac{L_v dT}{RT^2}$ et si $L_v = aT + b$, on aura :

$$\ln P = A - \frac{B}{T} + C \ln T, \text{ Formule de Dupré, avec } B = -\frac{Mb}{R}, C = \frac{Ma}{R} \text{ et } A \text{ constante.}$$

$$\text{b/ } \ln P_1 = \frac{Ma}{R} \ln T_0 - \frac{Mb}{RT_0} + A ; \ln P_2 = \frac{Ma}{R} \ln T_2 - \frac{Mb}{RT_2} + A$$

$$\text{Soit } \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{Ma}{R} \ln \frac{T_2}{T_0} - \frac{Mb}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_0} \right). \text{ D'autre part } P_2 V_1 = RT_2 \text{ et } P_1 V_g = RT_0 \text{ donne}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_g T_2}{V_1 T_0} \approx \frac{T_2}{x T_0}. \text{ En reportant, on obtient : } \left(1 - \frac{Ma}{R} \right) \ln \frac{T_2}{T_0} = \ln x - \frac{Mb}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_0} \right).$$

$$T_2 = T_0 + \delta T \quad (\delta T \ll T_0) \text{ donne } \ln \frac{T_2}{T_0} \approx \frac{\delta T}{T_0} \text{ et } \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_0} \approx -\frac{\delta T}{T_0^2} \text{ soit}$$

$$\delta T = (T_0 \ln x) \left(1 - \frac{Ma}{R} - \frac{Mb}{RT_0} \right)^{-1}.$$

$$\text{A.N. } \delta T = 21 \text{ K} ; \frac{\delta T}{T_0} = 0,07 \ll 1 \text{ (l'application numérique justifie à posteriori l'hypothèse faite}$$

pour linéariser la résolution à savoir $\delta T \ll T_0$).

Exercice 3 : Évaporation d'eau

Une casserole contient 2.5L d'eau à 10°C et sous la pression atmosphérique ambiante de 1 bar. On donne $\ell_v = 56587 \text{ J/mol}$ et 1 mole d'eau liquide occupe un volume de 0,018 L, $c = 4185 \text{ J/kg/K}$.

1/ Combien faut-il de chaleur pour évaporer entièrement l'eau de la casserole d'eau ?

2/ Représenter, de façon qualitative (c'est-à-dire sans représenter les valeurs numériques), l'évolution de cette transformation sur les diagrammes T-V et P-V en y représentant la courbe de saturation.

3/ Le réchauffement est effectué avec une plaque électrique de $\dot{Q} = 1500 \text{ W}$. Combien de temps faut-il pour vaporiser l'eau, et quel est le coût engendré par l'expérience ? L'opérateur facture 0,15dh par kWh et les pertes de la plaque dans la pièce sont de l'ordre de 10 %.

Indications de solution

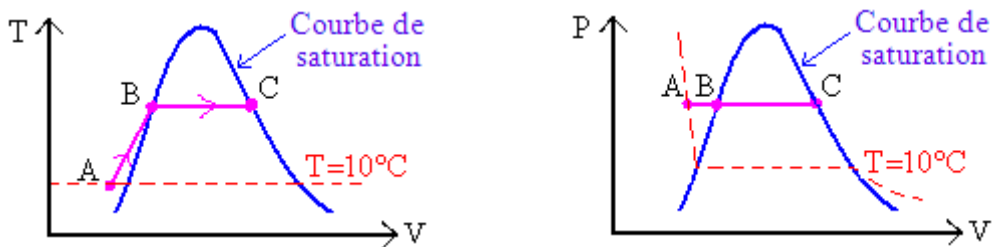
1/ Nombre de moles d'eau dans 2.5L d'eau : $n = 2.5/0.018 = 138.89 \text{ moles}$

L'opération de l'évaporation doit s'effectuer en deux phases : chauffage jusqu'à saturation (ébullition) de $A \rightarrow B$ puis évaporation totale jusqu'à la dernière goutte de $B \rightarrow C$.

- Etape du chauffage $Q_{A \rightarrow B} = nc(T_B - T_A)$ sachant que l'eau bout à 100°C sous pression normale, on obtient : $Q_{A \rightarrow B} = 941.6 \text{ kJ}$.
- Etape d'évaporation : $Q_{B \rightarrow C} = n\ell_v = 7859.4 \text{ kJ}$

Bilan de l'opération : $Q_{A \rightarrow C} = Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow C} = 8801 \text{ kJ}$

2/ Représentation de la transformation



3/ Temps d'évolution : $\Delta t = \frac{1.1Q_{A \rightarrow C}}{\dot{Q}} = 1\text{h}38\text{mn}$, soit, en prenant en compte les pertes de la plaque, un coût de 594dh.

Exercice 4 : Un premier moteur à vapeur

Un ingénieur effectue une expérience avec de la vapeur d'eau, dans l'idée de mettre au point un petit moteur très simple. Il insère 2L d'eau liquide à 20°C dans un grand cylindre. L'eau est comprimée à 2 bars par un piston jusqu'à la température $T_B = 58^\circ\text{C}$. Il chauffe l'eau et le piston se déplace en maintenant la pression constante jusqu'à ce que le volume ait atteint 300L. On admet que $T_{\text{sat}}(2\text{bar}) = 120^\circ\text{C}$ et que $v_g(120^\circ\text{C}) = 0.8857 \text{ m}^3/\text{kg}$.

On donne $\ell_v = 56587 \text{ J/mol}$ et 1 mole d'eau liquide occupe un volume de 0,018L. $c = 4185 \text{ J/kg/K}$.

1/ Représenter l'évolution sur les diagrammes T-V et P-V, de façon qualitative et en y représentant la courbe de saturation.

2/ Quel a été le travail effectué ?

3/ Combien de chaleur a-t-il fallu apporter ?

4/ Quels seraient les transferts de travail et de chaleur si la détente était poursuivie jusqu'à 4500L ?

Indications de solution

Les données de l'exercice : $V_A = V_B = 2\text{L}$ (transformation isochore) $T_A = 20^\circ\text{C}$, $T_B = 58^\circ\text{C}$, $V_D = 300\text{L}$, $T_C = 120^\circ\text{C}$, $V_E = 4500\text{L}$, $v_g = 0.8857 \text{ m}^3/\text{kg}$

1/ Représentation de la transformation dans les diagrammes



2/ Travail échangé : $W_{A \rightarrow B} = 0$, $W_{B \rightarrow D} = -P_B(V_D - V_B)$ donne $W_{B \rightarrow D} = -59.6 \text{ kJ}$

3/ Chaleur échangée : Avec V_D on calcule le titre $x_D \approx \frac{V_D}{V_v}$, donne $x_D \approx 0.1694$

$$Q_{B \rightarrow C} = nc(T_C - T_B) \text{ donne } Q_{B \rightarrow C} = 522 \text{ kJ}$$

$$Q_{C \rightarrow D} = nx_D \ell_v \text{ donne } Q_{C \rightarrow D} = 1064.8 \text{ kJ}$$

$Q_{B \rightarrow D} = Q_{B \rightarrow C} + Q_{C \rightarrow D}$ donne $Q_{B \rightarrow D} = 1586 \text{ kJ}$ soit 26 fois le travail échangé pendant la même transformation.

4/ Travail échangé : $W_{D \rightarrow E} = -P_B(V_E - V_D)$ donne $W_{D \rightarrow E} = -840 \text{ kJ}$ au total $W_{B \rightarrow E} = -899.6 \text{ kJ}$
Chaleur échangée : etc.

Exercice 5 : Entropie d'un mélange

On considère un mélange liquide – vapeur d'un corps pur, en équilibre à l'état (T, x) où x est son titre en vapeur. Ce fluide passe de l'état $A(T, x)$ vers l'état $B(T + dT, x + dx)$. On pose c_f et c_g les chaleurs massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante et L la chaleur de vaporisation à la température T .

a/ Donner, en coordonnées P-v, une représentation de la courbe de saturation et des états A et B.

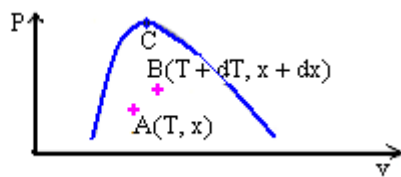
b/ L'expression de la chaleur échangée est $\delta Q = xc_g dT + (1-x)c_f dT + Ldx$; justifier les différents termes figurants dans cette expression.

c/ En utilisant le deuxième principe et le fait que l'entropie est une fonction d'état, montrer la relation suivante : $c_g - c_f = dL/dT - L/T$.

d/ En déduire l'équation d'une adiabatique réversible d'un mélange.

Indications de solution

a/



b/ $\delta Q = xc_g dT + (1-x)c_f dT + Ldx$:

- $xc_g dT$ échauffement de la vapeur saturante à x constant ;
- $(1-x)c_f dT$ échauffement du liquide saturant à x constant ;
- Ldx chaleur latente de vaporisation ou de condensation à $T + dT$.

c/ $ds = \frac{xc_g dT + (1-x)c_f dT + Ldx}{T}$, comme ds est une différentielle totale alors on a :

$$\frac{\partial [xc_g + (1-x)c_f]/T}{\partial x} = \frac{\partial L/T}{\partial T}, \text{ ce qui donne } \frac{c_g - c_f}{T} = \frac{\partial L}{T \partial T} - \frac{L}{T^2} \text{ d'où on démontre le résultat.}$$

d/ En reportant le résultat de b/ dans l'expression de ds pour éliminer c_g , on obtient :

$$ds = \left(\frac{\partial L}{\partial T} - \frac{L}{T} \right) x \frac{dT}{T} + c_f \frac{dT}{T} + \frac{L}{T} dx \quad \Rightarrow \quad ds = d\left(\frac{xL}{T} \right) + c_f \frac{dT}{T}$$

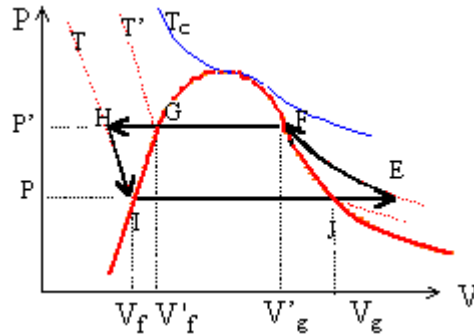
Par intégration on obtient l'équation de l'adiabatique (isentropique) du mélange liquide – vapeur :

$$\frac{xL}{T} + c_f \ln T = \text{cte}.$$

Exercice 6 : Chaleur latente L de vaporisation en fonction de la température

On s'intéresse à la chaleur latente L de vaporisation en fonction de la température, $L(T)$.

1. Définir chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau.
2. On fait subir à une mole d'eau le cycle des transformations EFGHIJE (figure ci-dessous).

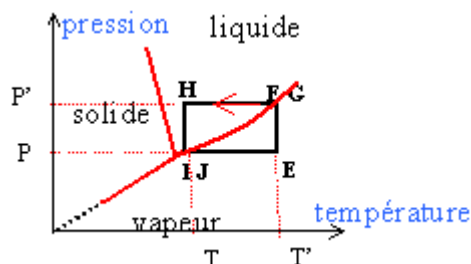


Les volumes molaires de l'eau liquide respectivement aux températures T et T' sont notés V_f et V'_f . De même on note V_g et V'_g les volumes molaires de la vapeur d'eau aux températures T et T' . On négligera les volumes molaires du liquide face aux volumes molaires de la vapeur. On admettra de plus que la dilatation ou la compression isotherme du liquide s'effectue sans échanges de chaleur avec le milieu extérieur. Les capacités calorifiques molaires C_p et C_{pg} respectivement des phases liquide et vapeur, sont considérées comme indépendantes de la température. On indique que C_p est supérieure à C_{pg} . La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

Représenter le cycle étudié sur le diagramme des phases en coordonnées P et T

3. On appelle L et L' les chaleurs molaires de vaporisation respectivement aux températures T et T' . Appliquer le premier principe de la thermodynamique au cycle considéré et déterminer l'expression de la différence $L - L'$ en fonction de C_p , C_{pg} , T et T' . En déduire que la chaleur latente de vaporisation peut s'écrire sous la forme $L = L_0 - aT$ où L_0 et a sont deux constantes positives.

Indications de solution



La chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau est la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer 18 g d'eau (1 mol) de l'état liquide à l'état de vapeur.

D'après le **premier principe** de la thermodynamique, sur un cycle $W + Q = 0$

Isotherme E → F : $\Delta U_{EF} = 0 = W_{EF} + Q_{EF}$.

Changement d'état F → G : $\Delta U_{FG} = W_{FG} + Q_{FG}$ avec $W_{FG} = -P'(V'_1 - V'_g) \approx P'V'_g$ et $Q_{FG} = -L'$.

Isobare G → H : $\Delta U_{GH} = W_{GH} + Q_{GH}$ avec $W_{GH} = -P(V_g - V_l) \approx 0$ et $Q_{GH} = c_p(T - T')$.

Isotherme H → I : $\Delta U_{HI} = W_{HI} + Q_{HI}$.

Changement d'état I-->J : $\Delta U_{IJ} = W_{IJ} + Q_{IJ}$ avec $W_{IJ} = -P(V_g - V_l) \approx -PV_g$ et $Q_{IJ} = L$.

Isobare J-->E : $\Delta U_{JE} = W_{JE} + Q_{JE}$ avec $W_{JE} = -P(V_E - V_g)$ et $Q_{JE} = c_{pg}(T' - T)$.

La somme des variations d'énergie interne est nulle sur le cycle :

$$P'V_g' - L' + C_p(T - T') - PV_g + L - P(V_E - V_g) + C_{pg}(T' - T) = 0$$

Utiliser l'équation des gaz parfaits avec n= 1 mole :

$$L - L' + RT' - RT - RT' + RT + C_p(T - T') + C_{pg}(T' - T) = 0 \text{ d'où } L - L' = (C_p - C_{pg})(T - T')$$

Soit $L = L' + (C_p - C_{pg})(T - T')$ et par comparaison avec $L = L_0 - aT$ on obtient :

$$L_0 = L' + (C_p - C_{pg})T' \text{ et } a = C_p - C_{pg}.$$

Exercice 7 : Calcul de la chaleur échangée au cours d'une vaporisation ou d'une liquéfaction

On s'intéresse à la chaleur latente de vaporisation ou de liquéfaction d'un fluide qui évolue entre les états 1, 2 et 3. On donne ℓ_v chaleur latente de vaporisation, P_1 la pression de saturation aux états considérés et x_2 le titre du mélange à l'état 2. On note v_g le volume de la phase vapeur du fluide.

1/ Calculer les chaleurs Q_{12} , Q_{23} , Q_{21} et Q_{32} .

2/ Calculer les travaux W_{12} , W_{23} , W_{21} et W_{32} .

$$\begin{aligned} Q_{12} &= \int_1^2 \ell_v dx = \ell_v x_2 ; & W_{12} &\approx -P_1 v_g \\ Q_{23} &= \int_2^3 \ell_v dx = \ell_v (1 - x_2) ; & W_{23} &\approx -P_1 v_g (1 - x_2) \\ Q_{32} &= -Q_{23} = \ell_v (x_2 - 1) ; & W_{32} &\approx P_1 v_g (1 - x_2) \\ Q_{21} &= -Q_{12} = -\ell_v x_2 ; & W_{21} &\approx P_1 v_g \end{aligned}$$

