

Equilibres entre phases d'un corps pur

1) Conditions d'équilibre entre phases

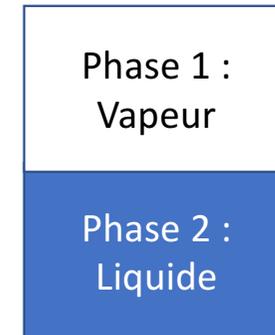
- Pour que 2 phases d'un même constituant soient en équilibre, il faut que l'interface soit : diathermane, mobile, perméable au transfert de matière

- Les conditions d'équilibre entre phases imposent :

→ l'équilibre thermique $T_{\text{vapeur}} = T_{\text{liquide}} = T_e$

→ l'équilibre mécanique $P_{\text{vapeur}} = P_{\text{liquide}} = P_e$

→ l'équilibre chimique $\mu_{\text{vapeur}}(T_e, P_e) = \mu_{\text{liquide}}(T_e, P_e)$



Système monoconstituant
Isolé de l'extérieur

- L'équilibre chimique montre qu'il existe une relation biunivoque entre T_e et P_e qui ne sont plus des variables indépendantes

2) Stabilité des phases et diagramme de co-existence

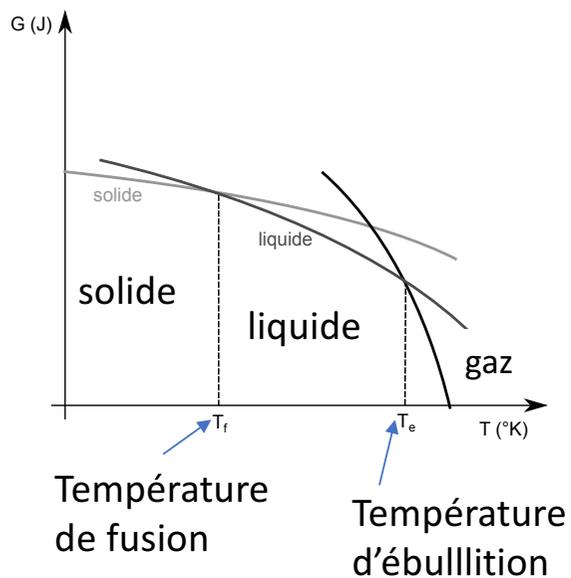
- L'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique pour un système fermé au repos mécanique en évolution monotherme et isobare et donc pour les changement de phase

$$G = G(T_1, P_1, m_1, T_2, P_2, m_2) \quad dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^2 \mu_i dm_i$$

- Pour une évolution à T et P constante : $dG = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = (\mu_1 - \mu_2) dm_1 < 0$
- Le transfert de masse se fait de la phase de potentiel chimique le plus grand à la phase de potentiel chimique le plus faible.
- Pour un système fermé $dE = \delta W + \delta Q = -P_{ext} dV + \delta Q$
Si la transformation est monotherme à température T_0 , $dS \geq \frac{\delta Q}{T_0}$
 $dE - T_0 dS + P_{ext} dV = d(E - TS + PV) = dG \leq 0$ avec $P_{ext} = P_0$
- La transformation monobare et monotherme d'un système fermé va voir son enthalpie libre diminuer.

Diagramme des phases

- Le principe de minimisation de l'enthalpie libre permet de prédire la stabilité des phases. Dans le diagramme (G, T) correspondant à une pression constante, la phase stable est celle correspondant à G minimale



Représentation dans l'espace $G(T,P)$

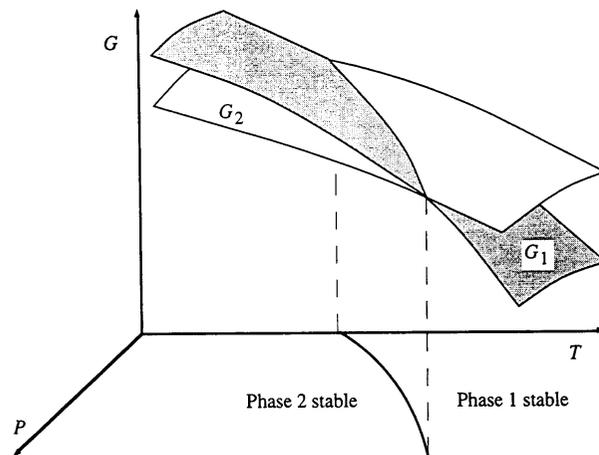
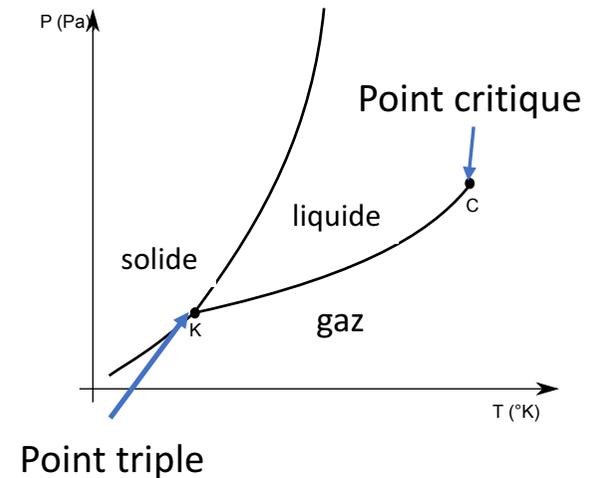


Diagramme de co-existence dans le plan (P,T) d'un corps pur



Pour l'eau : point triple $T_K=273,16 \text{ K}=0,01^\circ\text{C}$ et $P_K=6,11 \text{ mbar}$
Point critique $T_C=374,14^\circ\text{C}$ et $P_C=22,09 \text{ MPa}$

3) Enthalpie de transition de phase et relation de Clapeyron

- Lors d'une transition de phase, les dérivées partielles de l'enthalpie libre subissent une discontinuité

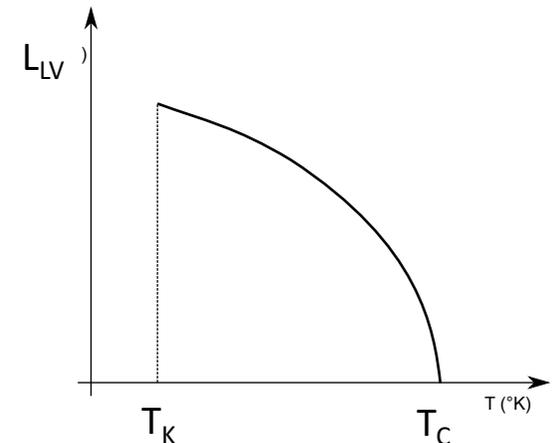
$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P,m_i} = -s \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,m_i} = v$$

Lors de la condensation ou l'évaporation le volume molaire subit une variation importante (facteur 1000), moins pour la fusion.

La discontinuité sur l'entropie est liée au transfert thermique réversible q_{12} associée à la transition de phase. La variation d'enthalpie s'écrit :

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 T ds + v dP = \int_1^2 T ds = T(s_2 - s_1) = q_{12} = L_{12}$$

Les enthalpies de transition de phase dépendent de la température



Relation de Clapeyron

- En appliquant les relations de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,m_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,m_i} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T,m_i} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

On utilise fréquemment la chaleur latente massique et les volumes massiques.

- Pour une fusion, une vaporisation ou une sublimation, la chaleur latente de changement de phase est positive ($L_{12} > 0$), le signe de la variation de pression avec la température est donc donné par la différence des volumes massiques. Pour une vaporisation ou une sublimation on a toujours $v_2 > v_1$ (la phase gazeuse a toujours un volume massique plus grand que la phase liquide ou solide) et donc $dP > 0$. Dans le cas de la fusion on a généralement $v_2 > v_1$ (et donc $dP > 0$) mais ce n'est pas toujours le cas ! Par exemple pour de l'eau $v_l < v_s$ et on a donc $dP < 0$.

Exemple

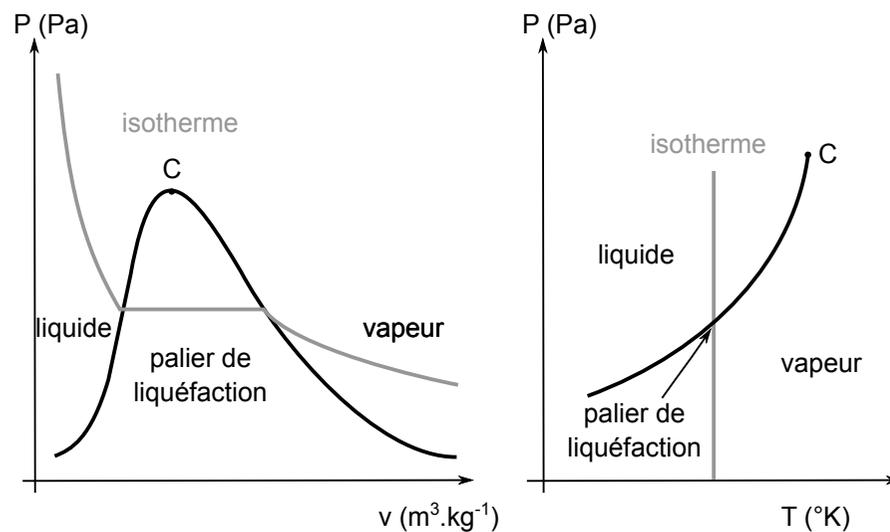
- Démontrer la formule de Dupré en intégrant la relation de Clapeyron pour une transition de phase liquide/vapeur en considérant que $v_l \ll v_g$ et que l'enthalpie de vaporisation décroît avec la température : $L_{lg} = L_{lg,0} - b(T - T_0)$

$$r \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = (L_{lg,0} + bT_0) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - b \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

- .

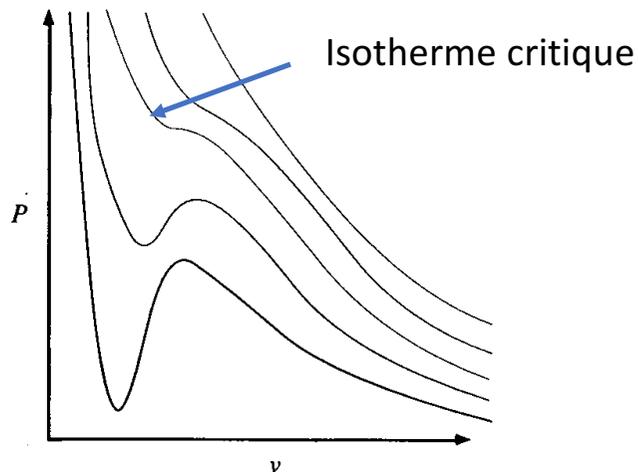
4) Palier de vaporisation et courbe de saturation

- Compression isotherme d'un gaz dans les diagrammes (P, v) et (P, T).
- Le volume du gaz commence à diminuer et la pression augmente, puis elle n'évolue plus. Le volume massique continue à diminuer à pression constante et à température constante : la vapeur se condense en liquide (palier de liquéfaction). A la fin du palier, tout le gaz est transformé en liquide et le volume massique et la température augmentent.
- La courbe enveloppe des paliers de liquéfaction est la courbe de co-existence des phases avec le point critique à son sommet.



Isothermes de Van der Waals

- Les isothermes de Van der Waals permettent de bien reproduire l'évolution (P,T) pour le gaz et pour le liquide et même pour l'état supercritique.



a et b peuvent être calculé à partir des coordonnées du point critique

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_C} = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_C} = 0 \rightarrow a = \frac{27 R^2 T_C^2}{64 P_C} \quad b = \frac{R T_C}{8 P_C}$$

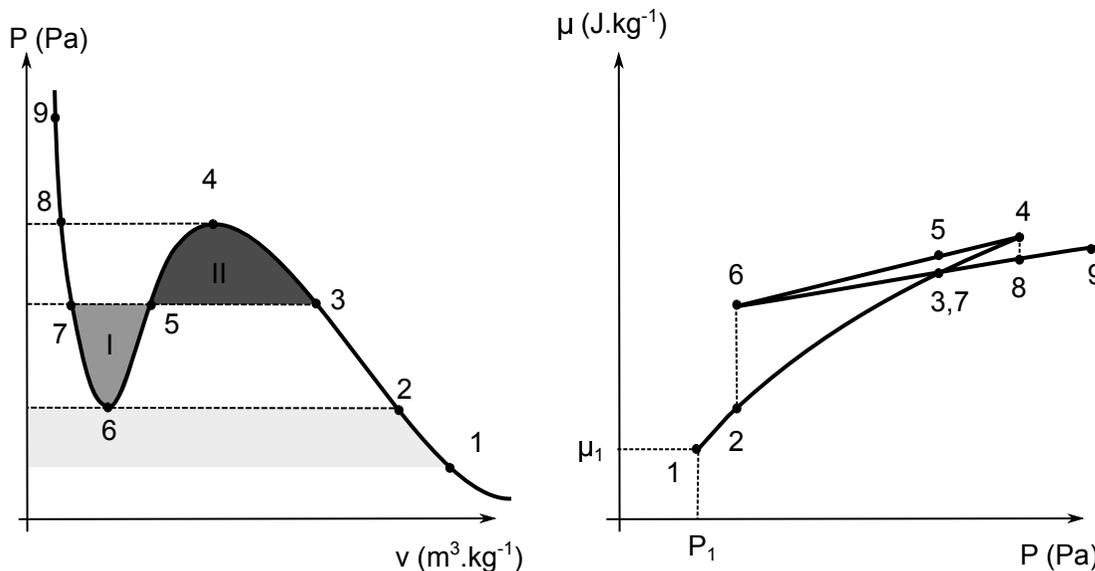
$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Pour les grands volumes molaires, l'équation \rightarrow Boyle Mariotte $Pv = RT$ (morceau d'hyperbole)

Pour les petits volumes massiques, P devient négligeable devant $\frac{a}{v^2} \rightarrow$ l'isotherme a une pente verticale (liquide)

Stabilité de l'équilibre thermodynamique : états métastables

- Le palier de liquéfaction correspond à l'équilibre entre phases donc à l'égalité des potentiels chimiques.
- Relation de Gibbs-Duhem : $sdT - vdP + d\mu = 0 \rightarrow$ intégration le long d'une isotherme $\mu - \mu_1 = \int_1 v dP$



1→4 le potentiel chimique croit
 4→6 μ décroît et $\chi_T = \left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T < 0$

incompatible avec l'équilibre
 mécanique → état instable

6→9 μ croît, état liquide
 3→6 palier de liquéfaction

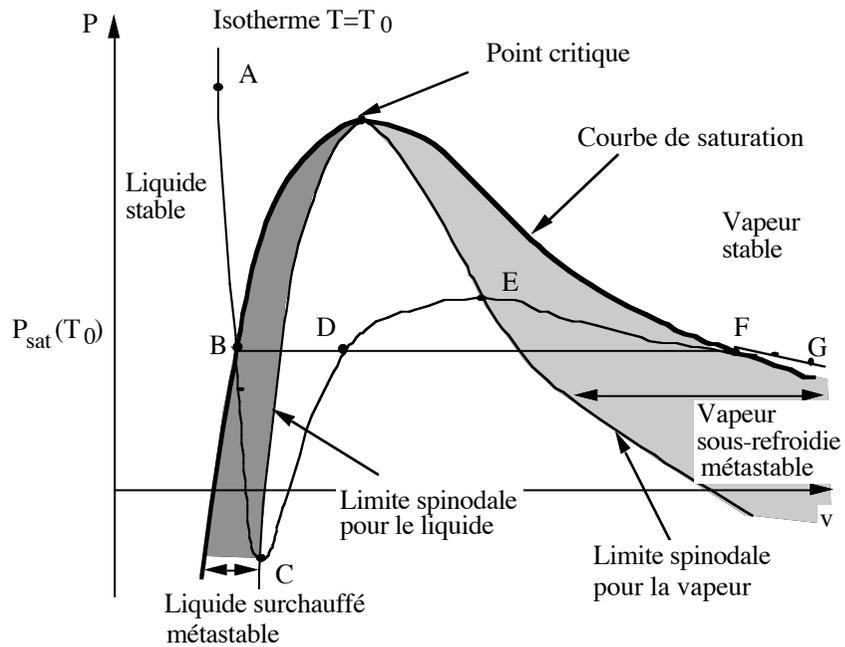
$\mu_3 = \mu_7$ Aire I = Aire II

Arcs 1→3 et 7→9 sont stables

Les arcs 3→4 et 6→7 correspondent à la
 vapeur sous-refroidie métastable et au liquide
 surchauffé métastable

Stabilité de l'équilibre thermodynamique : états métastables

- Titre massique de vapeur



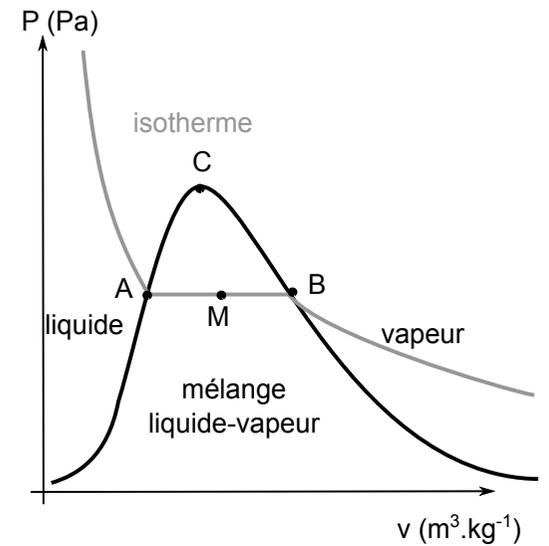
$$\frac{V}{m} = \frac{V_g}{m} + \frac{V_l}{m} = \frac{m_g}{m} v_g + \frac{m_l}{m} v_l = x v_g + (1 - x) v_l$$

$$\text{d'où } x = \frac{v - v_l}{v_g - v_l} = \frac{AM}{AB}$$

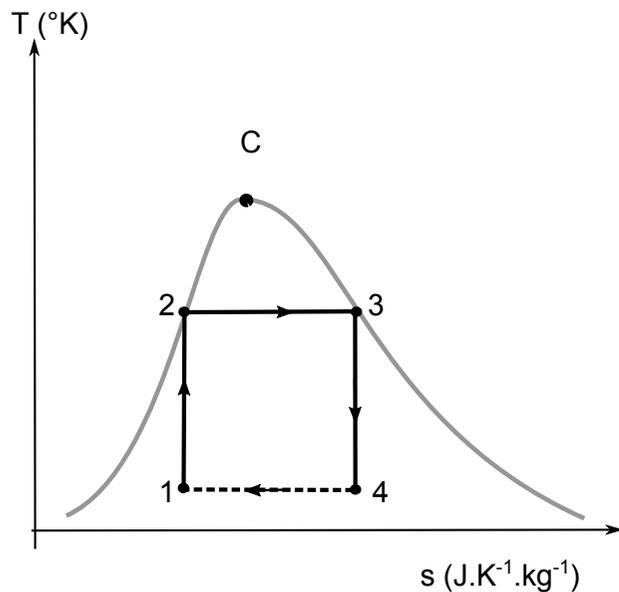
$$h = x h_g + (1 - x) h_l$$

$$h = x L_{lg} + h_l$$

$$s = x \frac{L_{lg}}{T} + s_l$$

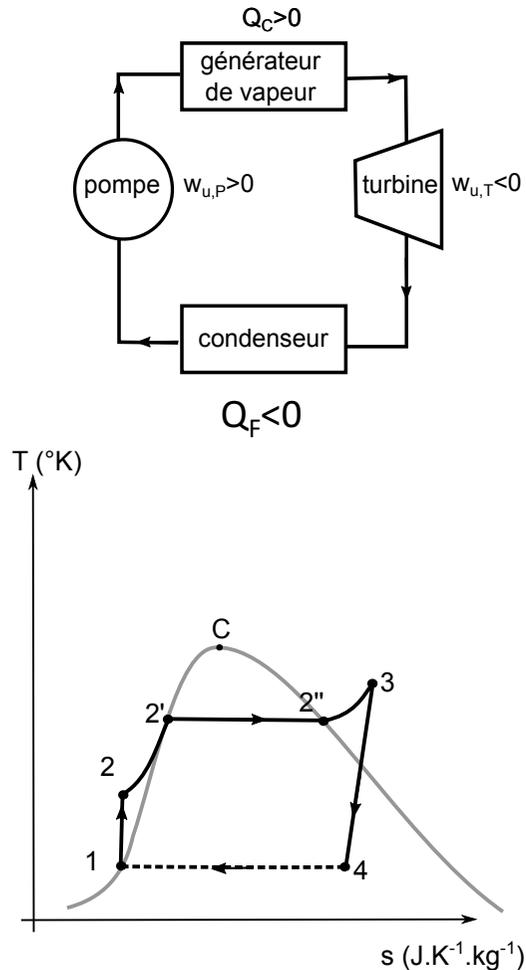


5) Cycles à vapeur moteur : Cycle de Carnot



- Le cycle de Carnot entre 2 températures permet d'obtenir le rendement thermique maximum
 - Les transferts thermiques isothermes sont difficiles à réaliser pour un gaz → intéressant de travailler sous la courbe de saturation (enthalpie de vaporisation 1000kJ/kg)
- 1→2 : compression isentropique par une pompe
- 2→3 : apport thermique dans un générateur de vapeur à la température de la source chaude $T_C (Q_C > 0)$
- 3→4 : détente isentropique dans une turbine
- 4→1 : rejet de la chaleur dans un condenseur à la température de la source froide $T_F (Q_F < 0)$
- Cycle pas réalisable en pratique car pompe et turbine traversés par un mélange diphasique

5) Cycles à vapeur moteur : Cycle de Rankine



- Le cycle doit être adapté

1→2 : compression isentropique du liquide saturé

2→3 : surchauffe du liquide (2-2'), vaporisation (2'-2'') et surchauffe de la vapeur (2-3) dans le générateur de vapeur

3→4 : détente isentropique dans une turbine- l'obtention de vapeur surchauffée n'est pas nécessaire en sortie de turbine ($x \approx 0.95$)

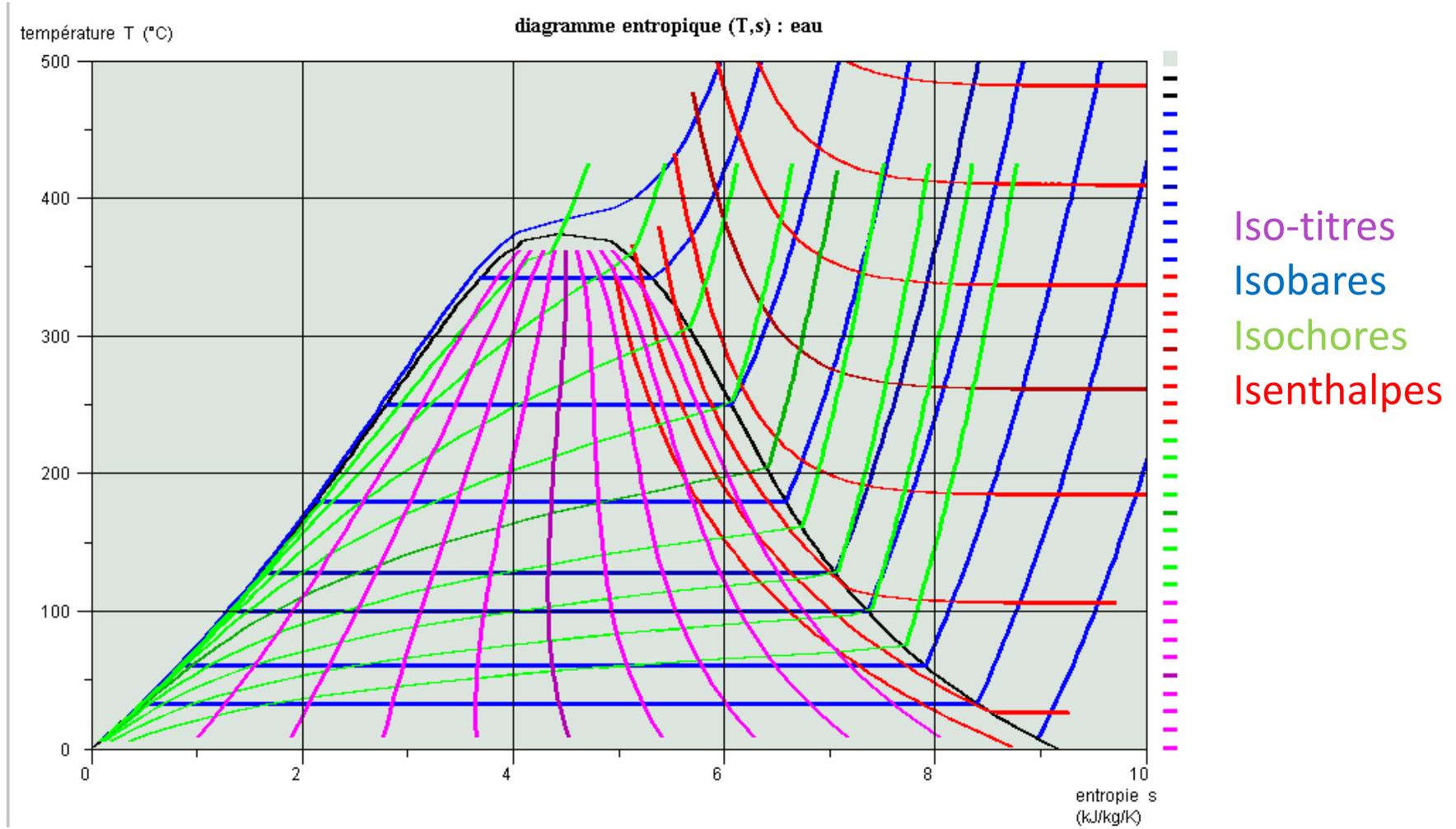
4→1 : Condensation de toute la vapeur

- L'efficacité du cycle est donnée par :

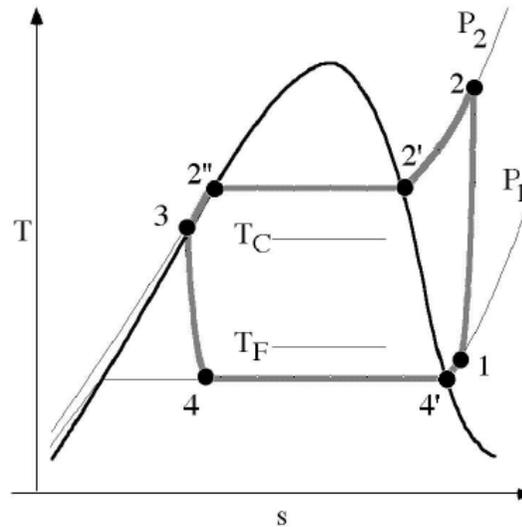
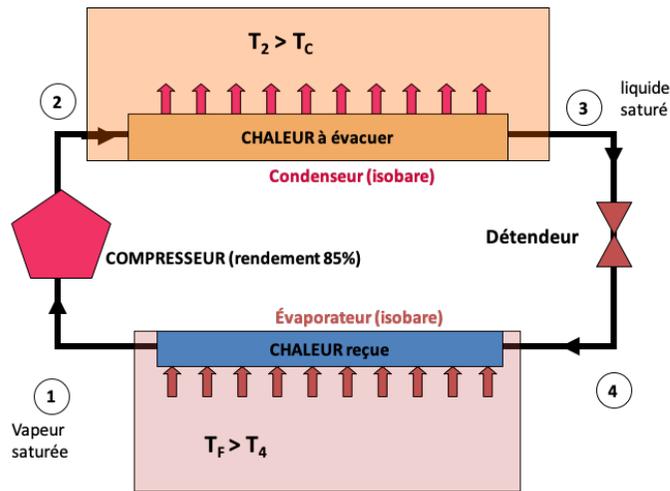
$$\eta_{th} = \frac{-w_u}{Q_C} = \frac{-w_{u,T} - w_{u,C}}{Q_C} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2}$$

- Les enthalpies massiques sont déterminées à partir des tables ou des diagrammes

Diagramme entropique pour l'eau



Cycle à vapeur récepteur : machines frigorifiques et pompes à chaleur



- 1-> 2 : compression isentropique ou réelle
- 2->3 : condensation totale et sous refroidissement du liquide
- 3->4 : détente isenthalpe du liquide (vanne à laminage)
- 4-> 1 : évaporation jusqu'à l'état de vapeur saturée ou sèche

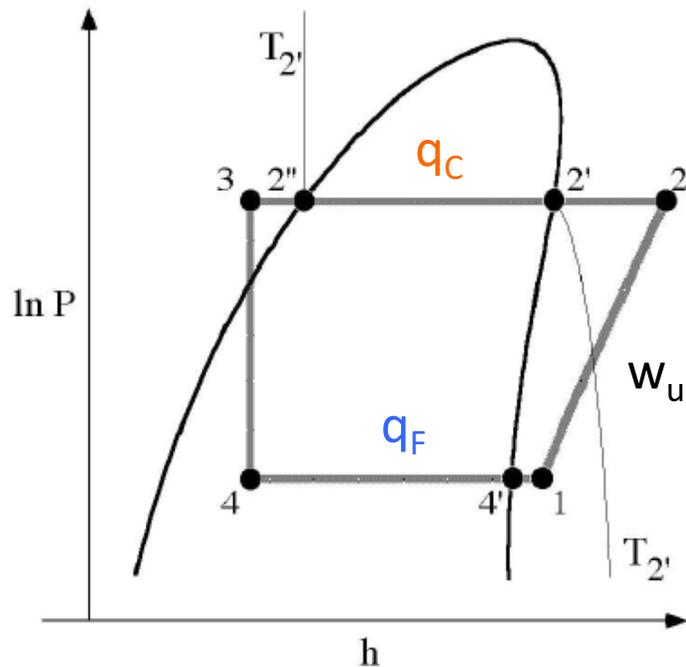
Coefficients de performances COP

$$COP_R = \frac{Q_F}{W_c} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1}$$

$$COP_{PC} = \frac{-Q_C}{W_c} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1}$$

Cycle à vapeur récepteur

Représentation du cycle dans le diagramme (Ln(P), h) -> échanges condenseur et évaporateur isobare et détente isenthalpe



$$\eta_{th,R} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1},$$
$$\eta_{th,PC} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1}.$$

1-> 2 : compression

2->3 : condensation totale

3->4 : détente isenthalpe

4-> 1 : évaporation

pression P (bar)

diagramme (h,P) : ammoniac

