



# Thermodynamique et mécanique des fluides appliquées aux machines thermiques

## Chapitre 4 : Thermodynamique et changements d'états

### Sommaire

	Page
<b>1 Expression différentielle des deux premiers principes thermodynamiques</b>	<b>2</b>
1.1 Le premier principe sous forme différentielle . . . . .	2
1.2 Le deuxième principe sous forme différentielle . . . . .	4
1.3 Identités thermodynamiques - pression et température thermodynamiques . . . . .	5
1.3.1 Identités thermodynamiques . . . . .	5
1.3.2 Pression et température thermodynamiques . . . . .	6
1.3.3 Expressions de la variation d'entropie pour quelques cas classiques . . . . .	6
<b>2 Notion de potentiel thermodynamique</b>	<b>7</b>
2.1 Potentiel en physique . . . . .	7
2.2 La néguentropie . . . . .	7
2.3 Définition d'un potentiel thermodynamique . . . . .	7
<b>3 Evolutions monothermes et monobares en équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final - fonction enthalpie libre <math>G</math></b>	<b>8</b>
3.1 Système de composition constante . . . . .	8
3.1.1 Introduction, signification et propriétés de la fonction enthalpie libre $G$ . . . . .	8
3.1.2 Identité thermodynamique relative à $G$ - Variables naturelles . . . . .	10
3.2 Système de composition variable . . . . .	11
3.2.1 Variables de GIBBS . . . . .	11
3.2.2 Grandeur molaire . . . . .	11
3.2.3 Potentiel chimique . . . . .	12
3.2.4 Expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques . . . . .	12
3.2.5 Critère d'évolution spontanée (composition variable) . . . . .	12
<b>4 Les transitions de phases</b>	<b>13</b>
4.1 Vocabulaire . . . . .	13
4.2 Transformation d'un corps pur . . . . .	14
4.2.1 Condition d'évolution . . . . .	14
4.2.2 Condition d'équilibre . . . . .	14
4.3 Variance . . . . .	15
4.3.1 Définition . . . . .	15
4.3.2 Règle des phases de GIBBS . . . . .	15
4.4 Diagramme d'état ( $P, T$ ) (rappel) . . . . .	16

<b>5</b>	<b>Enthalpie et entropie de changement d'état</b>	<b>18</b>
5.1	Expressions générales des fonctions d'état d'un corps pur sous deux phases . . . . .	18
5.2	Enthalpie massique de changement d'état . . . . .	18
5.2.1	Définitions . . . . .	18
5.2.2	Cas du changement d'état liquide - vapeur . . . . .	19
5.3	Entropie massique de changement d'état . . . . .	20
5.4	Lien entre enthalpie massique et entropie massique de changement d'état . . . . .	20
<b>6</b>	<b>Etude de l'équilibre liquide-vapeur - Diagrammes thermodynamiques</b>	<b>20</b>
6.1	Diagramme de CLAPEYRON ( $P, v$ ) - isothermes d'Andrews (rappel) . . . . .	21
6.1.1	Tracé du diagramme . . . . .	21
6.1.2	Vapeur sèche, vapeur saturante . . . . .	22
6.1.3	Différence de comportement entre vapeur sèche et vapeur saturante . . . . .	22
6.1.4	Théorème des moments . . . . .	23
6.2	Diagramme ( $T, s$ ) . . . . .	24
6.2.1	Description . . . . .	24
6.2.2	Evolutions particulières . . . . .	25
6.3	Diagramme de MOLLIER ( $h, s$ ) . . . . .	26
6.3.1	Description . . . . .	26
6.3.2	Evolutions particulières . . . . .	26
6.4	Diagramme des frigoristes ( $\log P, h$ ) . . . . .	28
6.4.1	Description . . . . .	28
6.4.2	Evolutions particulières . . . . .	28

# 1 Expression différentielle des deux premiers principes thermodynamiques

## 1.1 Le premier principe sous forme différentielle

### Premier principe (rappel) :

- Pour tout système, on peut définir une fonction d'état extensive  $U$  appelée énergie interne
- Cette énergie interne  $U$  est telle que pour tout système fermé en évolution entre un état d'équilibre initial et un état d'équilibre final, la variation de l'énergie totale  $E_m + U$  du système est égale à la somme du travail  $W$  et du transfert thermique  $Q$  échangés avec l'extérieur :

$$\Delta E_m + \Delta U = W + Q \quad (1)$$

Remarques :

- Cette relation n'est valable que pour un système fermé.
- Cette relation traduit le principe de conservation de l'énergie. L'énergie ne se perd pas, ne se crée pas, mais s'échange. Si le système perd de l'énergie, c'est que le milieu extérieur l'a gagnée.

- Le concept de fonction d'état est extrêmement important. Si les états initial et final sont des états d'équilibres thermodynamiques, cela signifie que  $U$  est indépendante du type de transformation subie par le système pour passer d'un état d'équilibre à l'autre. Cela justifie la notation  $\Delta U$ .
- Ce n'est pas le cas de  $W$  et  $Q$  : ce sont des quantités qui ne peuvent pas être définies comme des variations. Elles sont dépendantes de la transformation subie par le système, même si les états initial et final sont les mêmes. Cela justifie la notation sans  $\Delta$ .
- Lorsque la variation d'énergie mécanique du système est nulle, l'équation (1) s'écrit plus simplement :

$$\Delta U = W + Q \quad (2)$$

C'est souvent sous cette forme qu'on l'utilisera par la suite.

### Forme différentielle du premier principe :

Lors d'une transformation élémentaire, c'est-à-dire telle que les modifications des paramètres d'état entre l'état initial et l'état final sont très petites, la relation traduisant la conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$dE_m + dU = \delta W + \delta Q \quad (3)$$

*Remarques :*

- Ces notations sont très importantes, elles traduisent sous forme mathématique les remarques faites plus haut : les quantités élémentaire  $dE_m$  et  $dU$  peuvent être exprimées comme des différentielles (notation « d ») car  $E_m$  et  $U$  sont des fonctions d'état, ce qui n'est pas le cas de  $W$  et  $Q$  (notation «  $\delta$  »).
- Lorsque la variation d'énergie mécanique du système est nulle, l'équation (3) s'écrit plus simplement :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (4)$$

## 1.2 Le deuxième principe sous forme différentielle

### Deuxième principe de la thermodynamique (rappel) :

- A tout système thermodynamique est associée une fonction d'état extensive, notée  $S$  et appelée *entropie*.
- Pour tout système fermé, en contact avec un ensemble de thermostat ( $i$ ) de température  $T_i$ , la variation d'entropie du système est donnée par le bilan :

$$\Delta S = S_e + S_c \quad (5)$$

avec  $S_e$  l'entropie échangée avec les thermostats :

$$S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (6)$$

( $Q_i$  est le transfert thermique reçu par le système de la part du thermostat  $i$ ) et  $S_c$  l'entropie créée. Ce terme est nécessairement positif ou nul :

$$S_c \geq 0 \quad (7)$$

- ▶ Dans le cas d'une transformation réversible :  $S_c = 0$ .
- ▶ Dans le cas d'une transformation irréversible :  $S_c > 0$ .

Remarques :

- L'inégalité  $S_c \geq 0$  fournit le critère d'évolution du deuxième principe. En effet, une transformation envisagée pour laquelle l'entropie créée serait négative est irréalisable.
- $S$  est une fonction d'état. Ses variations sont notées  $\Delta S$  car elle est indépendante du chemin suivi (i.e. de la transformation subie)
- A l'inverse  $S_e$  et  $S_c$  ne sont pas des fonctions d'état : l'entropie échangée  $S_e$  et l'entropie créée  $S_c$  dépendent du chemin suivi.
- Alors que le travail et le transfert thermique jouent un rôle équivalent dans le premier principe, l'expression de l'entropie échangée fait apparaître la dissymétrie entre ces deux grandeurs : seul le transfert thermique intervient.
- L'entropie s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .
- La présence de l'inégalité  $S_c \geq 0$  dans le bilan d'entropie signifie que l'entropie n'est pas une grandeur physique conservative, contrairement à l'énergie qui ne peut être créée, mais uniquement échangée.

**Forme différentielle du deuxième principe :**

Pour une transformation élémentaire, les équations de l'énoncé du deuxième principe s'écrivent :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad (8)$$

$$\delta S_e = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \quad (9)$$

$$\delta S_c \geq 0 \quad (10)$$

**1.3 Identités thermodynamiques - pression et température thermodynamiques****1.3.1 Identités thermodynamiques**

Considérons un système fermé régi par une équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ . Exprimons la variation élémentaire  $dU$  de l'énergie interne au cours d'une transformation réversible dans le cas où seules les forces de pression travaillent :

▷

La relation précédente a été obtenue pour une transformation réversible. Néanmoins, elle ne fait intervenir que des fonction d'état ( $P, T$ ) ou des différentielles de fonctions d'état ( $dU, dS, dV$ ). Cette relation, appelée *identité thermodynamique* est donc valable pour tout type de transformation, réversible ou non. Elle pourra donc être intégrée entre un état initial et un état final pour une transformation quelconque.

De la même manière, il est possible d'exprimer la variation  $dH$  de l'enthalpie :

▷

**Identités thermodynamiques relatives à  $U$  et  $H$  :**

$$dU = TdS - PdV \quad (11)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (12)$$

### 1.3.2 Pression et température thermodynamiques

L'identité thermodynamique  $dU = TdS - PdV$  fait apparaître  $U$  comme une fonction des variables  $S$  et  $V$ . En effet, si  $U = U(S, V)$ , sa différentielle s'écrit :

▷

$S$  et  $V$  sont appelées *variables naturelles* de la fonction  $U$ .

Une petite augmentation d'énergie dans un système mécanique est le résultat d'une force multipliée par un petit déplacement. Ainsi une augmentation de l'énergie d'un système thermodynamique peut être exprimé comme une somme de produits de certaines « forces », qui hors équilibre provoquent des « déplacements ». Le produit de cette « force » par ce « déplacement » représente l'énergie transférée. Ces forces et leurs déplacement associés sont appelés *variables conjuguées*.

Par exemple, considérons la paire conjuguée  $PV$ . La pression  $P$  agit comme une « force » : une différence de pression peut impliquer une variation de volume  $dV$ , et leur produit est l'énergie perdue par travail par le système. Ici la pression est la force et le volume associé le déplacement, et les deux variables forment une paire de variables conjuguées. De même, les différences de température induisent des variations de l'entropie, et leur produit est l'énergie transférée par transfert de chaleur.

Ces considérations amènent à définir la pression  $P$  et la température  $T$  à partir de l'identité thermodynamique (on parle alors de pression et de température thermodynamique) :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (13)$$

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (14)$$

### 1.3.3 Expressions de la variation d'entropie pour quelques cas classiques

En utilisant l'identité thermodynamique relative à l'énergie interne, établissons l'expression de la variation d'entropie  $\Delta S$  de  $n$  moles d'un gaz parfait de capacité thermique à volume constant  $C_V$  entre un état initial  $(T_I, V_I)$  et un état final  $(T_F, V_F)$  :

▷

De la même manière, établissons la variation d'entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable de capacité thermique  $C_P \sim C_V \sim C$  entre un état initial  $(T_I)$  et un état final  $(T_F)$  :

▷

## 2 Notion de potentiel thermodynamique

### 2.1 Potentiel en physique

En mécanique, le potentiel d'un système nous permet de caractériser les positions d'équilibre du système qui correspondent aux minima du potentiel. Dans le cas d'une situation hors équilibre, le potentiel indique le sens d'évolution suivi par un système lors d'une évolution spontanée.

Nous allons généraliser cette notion dans le cas plus général de la thermodynamique.

### 2.2 La néguentropie

Pour un système thermodynamique isolé, le second principe donne :

▷

Dans le cas d'un système isolé, l'entropie du système ne peut qu'augmenter :

$$dS \geq 0 \quad (15)$$

Ainsi, un système isolé abandonné à lui-même va spontanément évoluer de manière à augmenter son entropie. Lorsqu'il atteint l'équilibre thermodynamique, son entropie n'augmente plus et a donc atteint sa valeur maximale.

Par analogie avec la mécanique, l'on est alors tenté de considérer la valeur opposée à l'entropie : la *néguentropie*  $-S$ , qui constitue un *potentiel thermodynamique* pour les systèmes isolés.

### 2.3 Définition d'un potentiel thermodynamique

#### Potentiel thermodynamique :

On appelle *potentiel thermodynamique* d'un système soumis à un certain nombre de contraintes, toute fonction qui décroît au cours de l'évolution spontanée du système, l'équilibre thermodynamique correspondant à son minimum.

Comme on l'a vu dans la section précédente, la néguentropie  $-S$  constitue un potentiel thermodynamique pour les systèmes isolés. Mais nous ne pouvons pas nous contenter de ce potentiel thermodynamique car les systèmes ne sont que très rarement isolés.

Les paramètres facilement contrôlés et éventuellement imposés par l'extérieur sont souvent la pression  $P$  et la température  $T$ . C'est le cas notamment des transformations qui se font au contact de l'atmosphère qui joue le rôle de pressostat et de thermostat (pression extérieure  $P_0$  et température extérieure  $T_0$  fixées). Nous allons chercher à définir un potentiel thermodynamique associé à ce type de transformation.

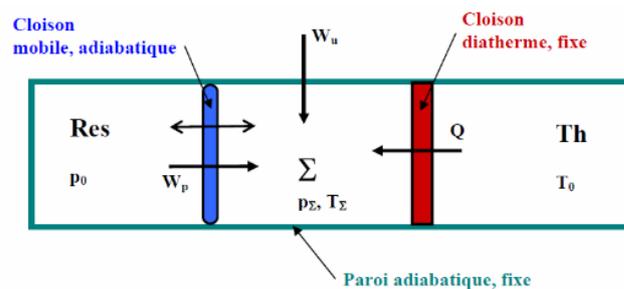
### 3 Evolutions monothermes et monobares en équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final - fonction enthalpie libre $G$

#### 3.1 Système de composition constante

##### 3.1.1 Introduction, signification et propriétés de la fonction enthalpie libre $G$

On considère un système fermé de composition constante en contact avec une seule source de chaleur (à la température  $T_0$  constante) et subissant une transformation monobare (la pression extérieure est constante égale à  $P_0$ ). On considère en outre que le système est en équilibre mécanique et thermique dans l'état initial et l'état final.

Les échanges thermiques se font uniquement entre ( $\Sigma$ ) et le thermostat Th. Les échanges de volume se font uniquement entre ( $\Sigma$ ) et le « réservoir » de volume à la pression constante  $P_0$  :



Le système ( $\Sigma$ ) reçoit le transfert thermique  $Q$  de la part du thermostat, le travail des forces de pressions  $P_0$  et éventuellement un travail utile noté  $W_u$  de la part de l'extérieur (force électrique, par exemple).

On souhaite obtenir un critère d'évolution simple. En notant  $W_u$  le travail utile (autre que celui des forces de pression) reçu par l'extérieur, appliquons les deux premiers principes au système ( $\Sigma$ ) :

▷

Ce calcul nous amène à introduire une nouvelle fonction d'état du système, notée  $G$  et appelée *enthalpie libre* (ou encore fonction de GIBBS) :

### Enthalpie libre $G$ (fonction de Gibbs) :

La fonction d'état extensive enthalpie libre  $G$  (ou fonction de GIBBS) est définie par la relation :

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (16)$$

$G$  est homogène à une énergie et s'exprime donc en Joule (J).

On obtient ainsi :

▷

Le travail récupérable  $-W_u$  d'un système en évolution isotherme et isobare est, au mieux, égal à la diminution  $-\Delta G$  de son enthalpie libre ;

$$-W_u \leq -\Delta G \quad (17)$$

Remarques :

- Le nom d'enthalpie libre provient du fait que  $G$  représente la part d'enthalpie qui est récupérable sous forme de travail par l'extérieur.
- Le travail récupérable maximal est égal à la diminution de l'enthalpie libre lorsque la transformation est réversible.

Lors d'une évolution spontanée, le système fournit spontanément de l'énergie :

$$W_u \leq 0 \quad (18)$$

Par exemple, une pile aura spontanément tendance à se décharger en fournissant du travail électrique à l'extérieur. Le critère d'évolution à  $T$  et  $P$  constantes donne alors :

$$\Delta G \leq W_u \leq 0 \quad (19)$$

Le système atteint l'équilibre lorsque  $G$  est minimale.

La fonction énergie libre  $G$  constitue un potentiel thermodynamique pour les transformations monothermes et monobares en équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur dans l'état initial et l'état final :

$$\Delta G \leq 0 \quad (20)$$

Pour ce type de transformations, l'enthalpie libre apparaît donc comme un potentiel qui diminue au cours d'une évolution spontanée, l'équilibre étant atteint lorsque l'enthalpie libre est minimale. L'enthalpie libre  $G$  joue donc pour ce type de transformations le rôle que l'entropie joue pour les systèmes isolés :

- condition d'évolution :  $dG < 0$  ;
- condition d'équilibre :  $dG = 0$ .

### 3.1.2 Identité thermodynamique relative à $G$ - Variables naturelles

Exprimons l'identité thermodynamique relative à la fonction  $G$ , dans le cas d'un système de composition constante :

▷

#### Identité thermodynamique relative à $G$ (système de composition constante) :

L'identité relative à la fonction enthalpie libre pour un système de composition constante est :

$$dG = -SdT + VdP \quad (21)$$

Cette identité thermodynamique montre quelles sont les variables naturelles relatives à  $G$  dans le cas d'un système de composition constante : il s'agit de la température  $T$  et de la pression  $P$  :

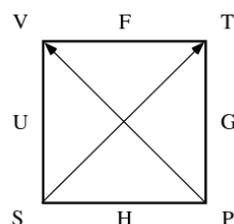
#### Variables naturelles relatives à $G$ :

$$G = G(T, P) \quad (22)$$

A partir de l'identité thermodynamique relative à  $G$ , il est possible de définir  $V$  et  $S$  :

▷

Pour retrouver rapidement les variables naturelles et les identités thermodynamiques des fonctions d'état  $U$ ,  $H$  et  $G$ , on peut proposer un moyen mnémotechnique proposé par Max BORN :



L'ordre des lettres suit la phrase mnémotechnique :

**Good Physicists Have Studied Under Very Famous Teachers**

Chaque fonction d'état, écrite sur un côté du carré, est entourée de ses variables naturelles. Pour écrire la différentielle d'une fonction d'état en termes de ses variables naturelles, on tiendra compte des variables conjuguées situées sur le sommet opposé de la diagonale, le signe affectant la différentielle sera positif si la flèche part de la variable naturelle, négatif, si la flèche pointe vers la variable naturelle.

▷

## 3.2 Système de composition variable

### 3.2.1 Variables de Gibbs

On considère désormais un système de composition variable : équilibre entre deux phases ou système en réaction chimique (dans un mélange, un constituant physico-chimique est un constituant chimique dans un état physique donné).

L'enthalpie libre étant une grandeur extensive, elle est additive et chaque part relative aux différents constituants est proportionnelle aux quantités de matière des différents constituants. L'enthalpie libre est donc fonction des variables  $T, P, n_1, \dots, n_N$ , appelées *variables de GIBBS*.

### 3.2.2 Grandeur molaire

Considérons une grandeur extensive  $X$  quelconque définie pour le système thermodynamique tout entier.  $X$  pourra être, dans ce qui suit, le volume  $V$  du système, son énergie interne  $U$ , son entropie  $S$ , son enthalpie  $H$  ou, surtout, son enthalpie libre  $G$ , puisque c'est l'étude des minima de cette fonction qui permet, comme on l'a vu, de décrire l'état d'équilibre thermodynamique atteint à la suite d'une transformation monotherme et monobare.

La grandeur molaire partielle associée au constituant  $A_i$  est définie par :

$$X_{m,i}(T, P, n_1, \dots, n_N) = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (23)$$

Remarques :

- On notera qu'une grandeur molaire partielle est intensive (rapport de deux grandeurs extensives, toutes deux proportionnelles à la quantité de matière du système) ; ainsi, le volume molaire partiel  $V_{m,i}$  de l'espèce  $X_i$  s'exprime en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- La grandeur molaire partielle dépend a priori de la composition du milieu.

L'extensivité de la grandeur  $X$  conduit à l'identité d'EULER :

**Identité d'Euler :**

$$X = \sum_i n_i X_{m,i} \quad (24)$$

### 3.2.3 Potentiel chimique

Compte tenu de l'importance particulière de la fonction enthalpie libre  $G$ , la grandeur molaire partielle associée a reçu un nom particulier : on l'appelle le *potentiel chimique* du constituant  $A_j$  :

#### Potentiel chimique :

Le potentiel chimique  $\mu_i$  d'un constituant  $A_j$  dans un mélange est l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (25)$$

Le potentiel chimique est une grandeur intensive qui se mesure en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Dans le cas d'un système de composition variable, la différentielle de la fonction  $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$  s'écrit alors :

▷

#### Identité thermodynamique relative à $G$ (système de composition variable) :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (27)$$

### 3.2.4 Expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques

Du fait de son extensivité, l'enthalpie libre est égale à la somme des potentiels chimiques, multipliés par les quantités de matière associées (application de l'identité d'EULER) :

▷

#### Expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (28)$$

### 3.2.5 Critère d'évolution spontanée (composition variable)

Etablissons, dans le cas d'une transformation physico-chimique (changement d'état ou transformation chimique) à  $T$  et  $P$  constantes, le critère d'évolution :

▷

**Critère d'évolution spontanée à pression et température constantes (composition variable) :**

$$\sum_i \mu_i dn_i < 0$$

Ce critère d'évolution, qui sera très important en chimie, va nous permettre aussi de caractériser les transitions de phase d'une espèce chimique.

## 4 Les transitions de phases

### 4.1 Vocabulaire

- Un **corps pur** est un système constitué d'une seule espèce chimique (atome ou molécule)  
Exemple : l'eau                      Contre-exemple : l'air
- Un corps pur à l'équilibre peut exister sous plusieurs **états physiques** ou **phases**.

**Définition d'une phase :**

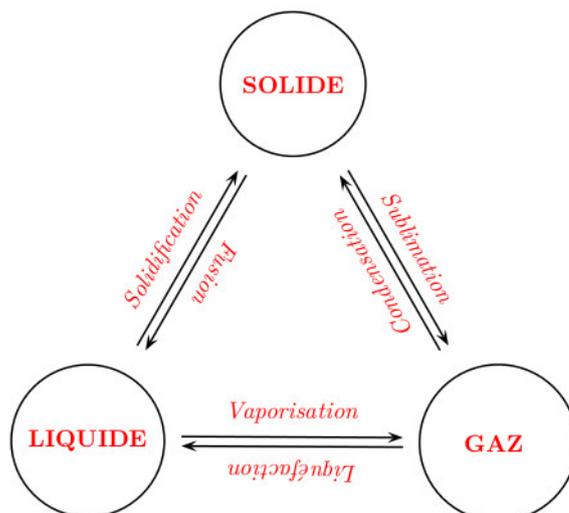
On appelle phase toute partie d'un système dans laquelle les paramètres intensifs varient de façon continue.

A l'intérieur d'une phase, les paramètres intensifs seront même généralement uniformes (sauf pour la pression qui peut être non uniforme pour des systèmes de hauteur non négligeable). On parle alors de phase homogène.

Quand on a un équilibre biphasé ou triphasé, on constate une discontinuité de certaines grandeurs intensives (masse volumique, densité, . . . ) entre les phases. Pour des milieux transparents par exemple, l'indice optique est discontinu, d'où une séparation de phase visible :

▷

— Le passage d'un état physique à un autre est appelé **transition de phase** ou **changement d'état**.



## 4.2 Transformation d'un corps pur

On considère un corps pur présent sous deux phases (1) et (2), chaque phase étant supposée homogène :



### 4.2.1 Condition d'évolution

Déterminons la condition d'évolution de ce changement de phase :

▷

#### Condition d'évolution :

Lorsqu'un corps pur peut exister sous plusieurs phases, il évolue naturellement à température et pression constante vers la phase de plus bas potentiel chimique, qui est la plus stable : l'évolution se fait selon les potentiels chimiques décroissants.

Ainsi, le potentiel chimique mesure la propension de l'espèce étudiée à quitter la phase dans laquelle il se trouve.

On note là une analogie claire avec l'écoulement de charge électrique dans un conducteur ohmique, qui se fait selon les potentiels (électriques) décroissants. Cela justifie l'appellation « potentiel chimique ».

### 4.2.2 Condition d'équilibre

▷

**Condition d'équilibre :**

Lorsqu'un corps pur est en équilibre sous deux phases, son potentiel chimique est identique dans les deux phases, quelles que soient les proportions des deux phases :

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

L'égalité des potentiels chimiques des deux phases impliquent l'existence d'une relation entre  $P$  et  $T$  pour le corps pur diphasé. Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur, on parle de pression de vapeur saturante  $P_{sat} = P_{sat}(T)$ .

Si l'équilibre n'est pas possible, le système évolue jusqu'à disparition de sa phase de potentiel chimique le plus élevé.

**4.3 Variance****4.3.1 Définition**

Les variables intensives jouent un rôle fondamental dans l'étude de l'équilibre thermodynamique d'un système polyphasé. Nous allons nous livrer à un décompte du nombre de variables intensives qui ne sont pas imposées par les conditions de l'équilibre thermodynamique.

**Variance :**

On appelle *variance d'un système thermodynamique* le nombre maximal  $v$  de paramètres intensifs qu'un opérateur peut fixer sans rompre l'équilibre thermodynamique du système. Elle indique le nombre de paramètres d'état intensifs indépendants.

En fonction des valeurs de la variance, les systèmes seront dits trivariants ( $v = 3$ ), divariants ( $v = 2$ ), monovariants ( $v = 1$ ) ou invariants ( $v = 0$ ).

Si un système est, par exemple, trivariant, l'opérateur peut imposer trois des paramètres intensifs  $T$ ,  $P$ ,  $x_i$ ; l'équilibre thermodynamique fixe ceux qui restent.

Si un équilibre est, par exemple, monovariant, chercher à imposer deux variables intensives (par exemple,  $T$  et  $P$ ) impose automatiquement une rupture de l'équilibre; l'équilibre thermodynamique impose la température et la composition des diverses phases si la pression est fixée, et vice-versa.

**4.3.2 Règle des phases de Gibbs**

La détermination de la variance passe d'abord par le recensement des paramètres intensifs qui décrivent le système; ceux-ci sont au nombre de  $N\phi + 2$ , à savoir  $T$ ,  $P$  et les  $N\phi$  fractions molaires ( $N$  espèces chimiques, chacune dans  $\phi$  phases différentes).

Le nombre de paramètres intensifs libres s'obtient en retranchant de ce nombre le décompte des relations imposées par l'équilibre thermodynamique :

- les  $\phi$  relations obtenues en écrivant, dans chaque phase  $\phi$  (3 relations au maximum) :

$$\sum_i^N x_i^\phi = 1 \quad (29)$$

- les  $r$  relations correspondant aux différents équilibres chimiques;

- les  $N(\phi - 1)$  relations obtenues en égalant les potentiels chimiques de chaque corps dans toutes les phases.

On remarquera que, si un corps donné est absent d'une phase donnée, on perd une relation ; toutefois, on a alors une variable intensive en moins puisque la fraction molaire correspondante est nulle. Le décompte ci-dessus n'est pas changé.

- enfin, certaines conditions initiales particulières (si on impose des proportions particulières entre réactifs par exemple) peuvent imposer un certain nombre de relations supplémentaires, que nous noterons  $k$ .

Le calcul de la variance s'écrit donc :

▷

### Règle des phases de Gibbs :

La variance d'un système thermodynamique est donnée par la relation :

$$v = 2 + N - \phi - r - k \quad \left\{ \begin{array}{l} - N : \text{nombre d'espèces physico-chimiques} \\ - \phi : \text{nombre de phases en équilibre (au maximum égal à 3)} \\ - r : \text{nombre de relations entre les différents constituants} \\ \quad \text{(réactions chimiques, \dots)} \\ - k : \text{nombre de contraintes particulières} \end{array} \right.$$

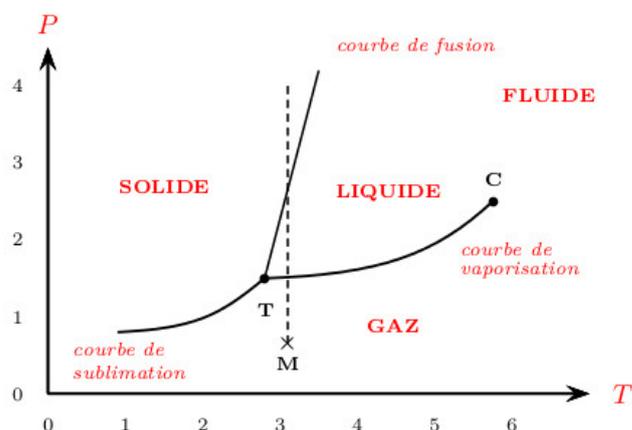
*Exemples :*

- corps pur monophasé :  
▷
- corps pur en équilibre sous deux phases :  
▷
- corps pur en équilibre sous trois phases (point triple) :  
▷

#### 4.4 Diagramme d'état ( $P, T$ ) (rappel)

Les trois courbes représentant pour chaque changement d'état l'ensemble des points d'équilibre diphasé ( $T, P(T)$ ) constituent le diagramme d'état du corps pur considéré.

Ainsi, pour un corps pur en équilibre diphasé (le point représentatif de l'état est alors sur l'une des 3 courbes),  $P$  est fixée dès que  $T$  est choisie et réciproquement : le système est monovariant.



### Commentaires :

- Ce diagramme est constitué de trois courbes issues d'un même point  $T$  (défini ci-dessous) et séparant le plan en trois domaines : pour un corps pur monophasé (le point représentatif de l'état est dans un des domaines solide, liquide, gaz ou liquide), on peut fixer indépendamment l'une des deux variables intensives  $T$  ou  $P$ , le système est divariant.
- Il existe un unique couple  $(P, T)$  pour lequel les trois phases coexistent : c'est le point triple  $T$ . En ce point, le corps pur est triphasé. Le point  $T$  est unique pour chaque corps pur :

Point triple de différentes espèces chimiques :

Espèce chimique	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$T_T(K)$	13, 8	63, 2	54, 4	216, 6	273, 16
$P_T(atm)$	$7 \times 10^{-2}$	$12,5 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-3}$	5, 17	$6,10 \times 10^{-3}$

- On constate que la courbe de vaporisation se termine en un point, appelé *point critique*  $C$ . Au-delà de ce point, on ne peut plus faire de différence, expérimentalement, entre l'état liquide et l'état gazeux. On parle alors d'état superfluide.
- On considère un corps pur dont l'état est représenté par le point  $M$  dans le diagramme  $(P, T)$ . Il est donc à l'état gazeux. On diminue le volume contenant le corps pur, à température constante (on se déplace donc sur la verticale passant par  $M$  dans le diagramme). Décrivons l'évolution de la pression au cours du temps :

▷

### Diagramme d'état de l'eau

En général, la pente de la courbe de fusion est positive. Cela signifie qu'une compression isotherme d'un liquide entraîne sa solidification. A l'inverse, la pente de la courbe de fusion de la glace est négative. Pour

cette raison, le diagramme d'état de l'eau est une exception. Ceci est dû à l'existence de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Une compression isotherme de la glace entraîne sa fusion :

▷

## 5 Enthalpie et entropie de changement d'état

### 5.1 Expressions générales des fonctions d'état d'un corps pur sous deux phases

Les deux phases d'un corps pur diphasé constituent deux sous systèmes disjoints. Dans la suite, on indicera par 1 et 2 les grandeurs relatives aux deux phases en équilibre.

Une grandeur extensive  $E$  (telle que le volume  $V$ , l'énergie interne  $U$ , l'enthalpie  $H$ , l'entropie  $S$  ou bien encore l'enthalpie libre  $G$ ), est additive par partition du système en sous-systèmes disjoints :

▷

### 5.2 Enthalpie massique de changement d'état

#### 5.2.1 Définitions

##### Enthalpie massique de changement d'état (chaleur latente) :

L'**enthalpie massique de changement d'état** (état 1  $\rightarrow$  état 2) est la variation d'enthalpie d'un kilogramme de corps pur durant le changement d'état qui s'effectue à pression et température constantes :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) = h_2(T) - h_1(T) \quad (30)$$

*Remarques :*

- $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ , comme  $h_1$  et  $h_2$ .
- $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$  est une variation d'enthalpie, et non une enthalpie.

On emploie aussi un ancien terme, **chaleur latente massique de changement d'état**, notée  $l_{1 \rightarrow 2}(T)$ . En effet, le changement d'état (état 1  $\rightarrow$  état 2) s'effectuant à température et donc à pression constantes, on a :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) = l_{1 \rightarrow 2}(T) = q_{1 \rightarrow 2} \quad (31)$$

$\Delta_{1 \rightarrow 2}h(T) = l_{1 \rightarrow 2}(T)$  apparaît alors comme le transfert thermique que reçoit le système constitué d'un kilogramme de corps pur pour passer entièrement de l'état 1 à l'état 2 à température et pression constantes.

Lorsqu'une masse  $m$  de corps pur passe d'un état 1 à un état 2 à la température  $T$ , sa variation d'enthalpie est :

$$\Delta H(T) = m\Delta_{1 \rightarrow 2}h(T) \quad (32)$$

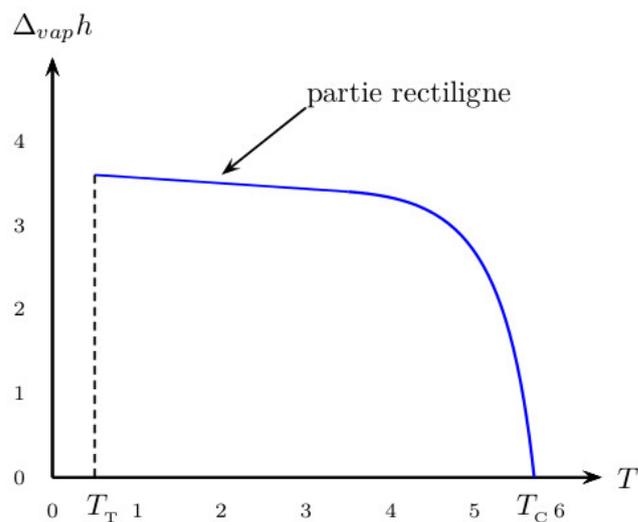
### 5.2.2 Cas du changement d'état liquide - vapeur

- Enthalpie massique de vaporisation :  $\Delta_{vap}h(T) = h_v(T) - h_l(T) > 0$ .
- Enthalpie massique de liquéfaction :  $\Delta_{liq}h(T) = h_l(T) - h_v(T) = -\Delta_{vap}h(T) < 0$   
L'enthalpie massique de vaporisation est positive, et l'enthalpie de changement d'état correspondant à la transition de phase inverse (liquéfaction) est égale à son opposée (et est donc négative).

Remarque : on aura de la même manière :

$$\begin{cases} \Delta_{fus}h > 0 \text{ et } \Delta_{sol}h = -\Delta_{fus}h < 0 \\ \Delta_{sub}h > 0 \text{ et } \Delta_{cond}h = -\Delta_{sub}h < 0 \end{cases}$$

- Ordres de grandeurs : à pression atmosphérique et pour les températures de changements d'état correspondantes  $\Delta_{vap}h$  vaut quelques centaines de  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , souvent proche de  $1000 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  (pour l'eau,  $\Delta_{vap}h = 2300 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).
- Variations de  $\Delta_{vap}h$  avec  $T$  :



On remarque une grande zone de températures dans laquelle la courbe est assimilable à une droite. Puis  $\Delta_{vap}h$  décroît plus rapidement avec  $T$  jusqu'à s'annuler à  $T_c$  : les différences entre les 2 phases s'estompent quand  $T$  augmente jusqu'à disparaître à partir du point critique.

Notons que  $\Delta_{vap}h$  n'est définie que pour une température supérieure à celle du point triple  $T_T$ .

### 5.3 Entropie massique de changement d'état

#### Entropie massique de changement d'état :

L'entropie massique de changement d'état (état 1  $\rightarrow$  état 2) est la variation d'entropie d'un kilogramme de corps pur durant le changement d'état qui s'effectue à température  $T$  et pression  $P_{sat}(T)$  constantes :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2}s(T) = s_2(T) - s_1(T) \quad (33)$$

Remarques :

- $\Delta_{1 \rightarrow 2}s$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ , comme  $s_1$  et  $s_2$ .
- $\Delta_{1 \rightarrow 2}s$  est une variation d'entropie, et non une entropie.

Lorsqu'une masse  $m$  de corps pur passe d'un état 1 à un état 2 à la température  $T$ , sa variation d'entropie est :

$$\Delta S(T) = m\Delta_{1 \rightarrow 2}s(T) \quad (34)$$

### 5.4 Lien entre enthalpie massique et entropie massique de changement d'état

Ainsi, l'enthalpie massique  $h$  et l'entropie massique  $s$  présentent une discontinuité lors du changement d'état. En revanche, l'égalité des potentiels chimiques lors de l'équilibre entre les deux phases :

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (35)$$

impose, les grandeurs massiques étant proportionnelles aux grandeurs molaires :

$$g_1 = g_2 \quad (36)$$

Au cours du changement d'état, l'enthalpie massique  $g$  est continue :

$$\Delta g = 0 \quad (37)$$

ce qui donne, la température lors du changement d'état étant constante :

▷

## 6 Etude de l'équilibre liquide-vapeur - Diagrammes thermodynamiques

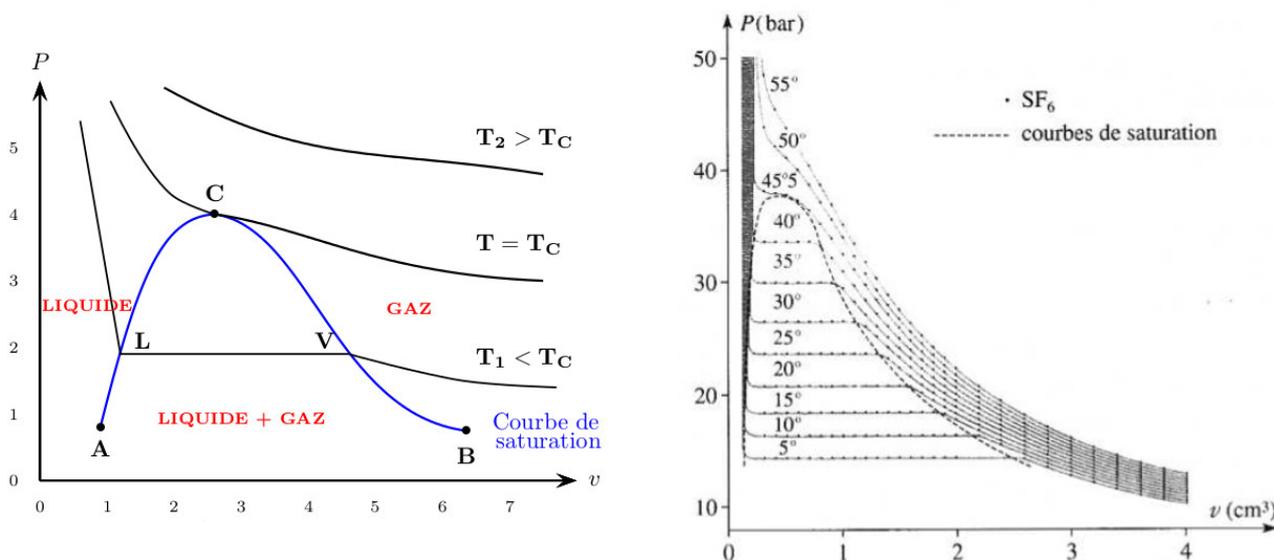
Pour étudier des fluides réels s'éloignant des propriétés des gaz parfait, les équations caractéristiques des gaz réels sont d'un emploi compliqué. En fait, on utilise souvent des tables de valeurs ou des diagrammes. Pour étudier les évolutions d'un système et faire des bilans énergétiques, on dispose d'un certain nombre de paramètres et de fonctions d'état :  $T$ ,  $P$ ,  $V$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $G$ . Lorsque les systèmes sont composés d'une seule phase, il sont souvent divariants et il suffit alors de 2 paramètres pour caractériser l'état et les transformations d'un système. On dispose pour cela d'un certain nombre de couples :  $P - V$ ,  $T - S$ ,  $H - S$ ,  $U - S$ ,  $P - H$ , ...

En fait pour l'étude d'un système et de ses transformations on utilise le couple le plus approprié. On dispose ainsi d'un certain nombre de diagrammes, ayant chacun des propriétés particulières : nous allons en présenter quelques-uns parmi les plus utilisés.

## 6.1 Diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) - isothermes d'Andrews (rappel)

### 6.1.1 Tracé du diagramme

On choisit une température  $T_1$ , et on diminue progressivement le volume  $V$  du système, tout en notant l'évolution de la pression (à l'état initial, tout le système est gazeux). On obtient ainsi la courbe représentant l'isotherme  $T = T_1$  en diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) ( $v$  est le volume massique). On revient ensuite à l'état initial, on choisit une nouvelle température  $T_2$ , et on recommence. A la fin, on a un ensemble d'isothermes, appelées isothermes d'ANDREWS :



Pour suivre une courbe de changement d'état, considérons le gaz à une température particulière  $T_1$  inférieure à la température critique  $T_C$ . Lorsque le volume diminue (la pression augmente faiblement), il apparaît une première goutte de liquide.

Lors de la liquéfaction du gaz, la pression reste constante car le système est monovariant : on est sur un palier de changement d'état.

Une fois le système totalement liquéfié, la pression augmente rapidement car le liquide est beaucoup moins compressible que le gaz.

Pour une température  $T_2$  supérieure à la température critique  $T_C$ , on n'observe pas de changement de phase lorsque le volume diminue. Le système est dans l'état superfluide.

#### Courbes de rosée, courbe d'ébullition et courbe de saturation :

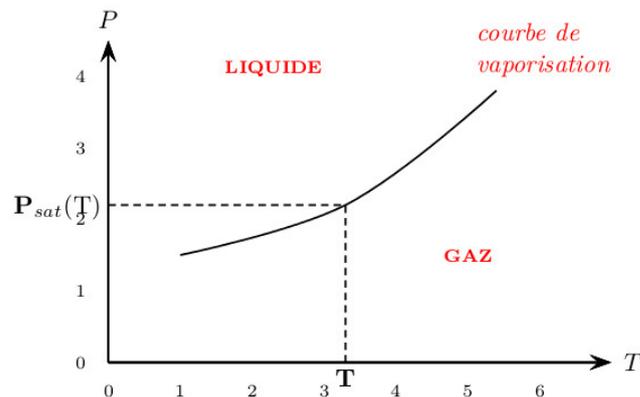
- L'ensemble des points d'apparition des premières gouttes de liquide pour toutes les températures inférieures à  $T_C$  constitue la **courbe de rosée** (courbe BC).
- L'ensemble des points de disparition de la dernière bulle de vapeur pour toutes les températures inférieures à  $T_C$  constitue la **courbe d'ébullition** (courbe AC).
- La courbe AB résultante est appelée **courbe de saturation**.

### 6.1.2 Vapeur sèche, vapeur saturante

Lorsque le point représentatif  $(P, v)$  du système est dans la zone du gaz, on dit que la *vapeur est sèche*.

Lorsque le point représentatif  $(P, v)$  du système est dans la zone d'équilibre liquide-vapeur (c'est-à-dire sur le palier de changement d'état), on parle de *vapeur saturante*.

En diagramme  $(P, T)$ , on voit que pour qu'il y ait coexistence des 2 phases, il faut que le point représentatif du système soit sur la courbe de vaporisation. A chaque température  $T$  correspond une pression de vapeur saturante  $P_{sat}(T)$  :



- Si  $P < P_{sat}(T)$  :  $M$  est en-dessous de la courbe de vaporisation, la vapeur est sèche.
- Si  $P = P_{sat}(T)$  :  $M$  est sur la courbe de vaporisation, il y a équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur, la vapeur est saturante.
- Si  $P > P_{sat}(T)$  :  $M$  est au-dessus de la courbe de vaporisation, il n'y a pas de vapeur.

### 6.1.3 Différence de comportement entre vapeur sèche et vapeur saturante

Soit un système de  $n$  moles, à  $T < T_c$  fixée.

On note :

- $n_v$  le nombre de moles sous forme vapeur
- $n_l$  le nombre de moles sous forme liquide

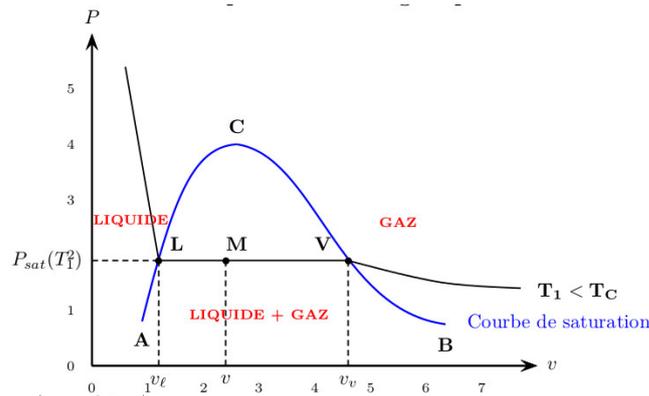
On considérera que la vapeur se comporte comme un gaz parfait, donc en première approximation on a dans la zone de vapeur sèche :

$$PV = n_v RT = nRT \quad (38)$$

Si on diminue le volume disponible (on se déplace sur l'isotherme  $T$ ),  $n_v$  reste égal à  $n$  mais la pression de la vapeur  $P = P_{vap}$  augmente.

Puis on atteint la zone d'équilibre entre les 2 phases, on aura alors  $P = P_{sat}(T)$  et, si  $v$  continue de diminuer, c'est  $n_v$  qui va diminuer tandis que  $n_l$  augmente, ceci jusqu'à disparition totale de la vapeur.

## 6.1.4 Théorème des moments



On note  $m_l$  et  $m_v$  les masses de liquide et de vapeur sur le palier de changement d'état (système diphasé). Soit  $m = m_l + m_v$  la masse totale du système diphasé. Les titres massiques  $x_l$  et  $x_v$  peuvent être déterminés à partir de la position des points  $M$ ,  $L$  et  $V$  :

▷

**Théorème des moments :**

La lecture graphique du diagramme  $(P, v)$  permet de déterminer les titres massiques du corps pur diphasé. En effet, la position de  $M$  fixe les proportions massiques de liquide et de vapeur :

$$x_l = \frac{MV}{LV} \quad (39)$$

$$x_v = \frac{ML}{LV} \quad (40)$$

Remarque : Ce théorème porte ce nom en référence au théorème des moments permettant de caractériser, par exemple, l'équilibre d'une balance :

▷

## 6.2 Diagramme $(T, s)$

### 6.2.1 Description

L'entropie étant d'autant plus élevée que la phase est désordonnée, le liquide est du côté des faibles entropies, à gauche de la courbe d'ébullition (ensemble des points  $L$  pour lesquels la première bulle de vapeur apparaît dans le liquide) ; et la vapeur est du côté des fortes entropies, à droite de la courbe de rosée (ensemble des points  $V$  pour lesquels la première goutte de liquide apparaît dans la vapeur).

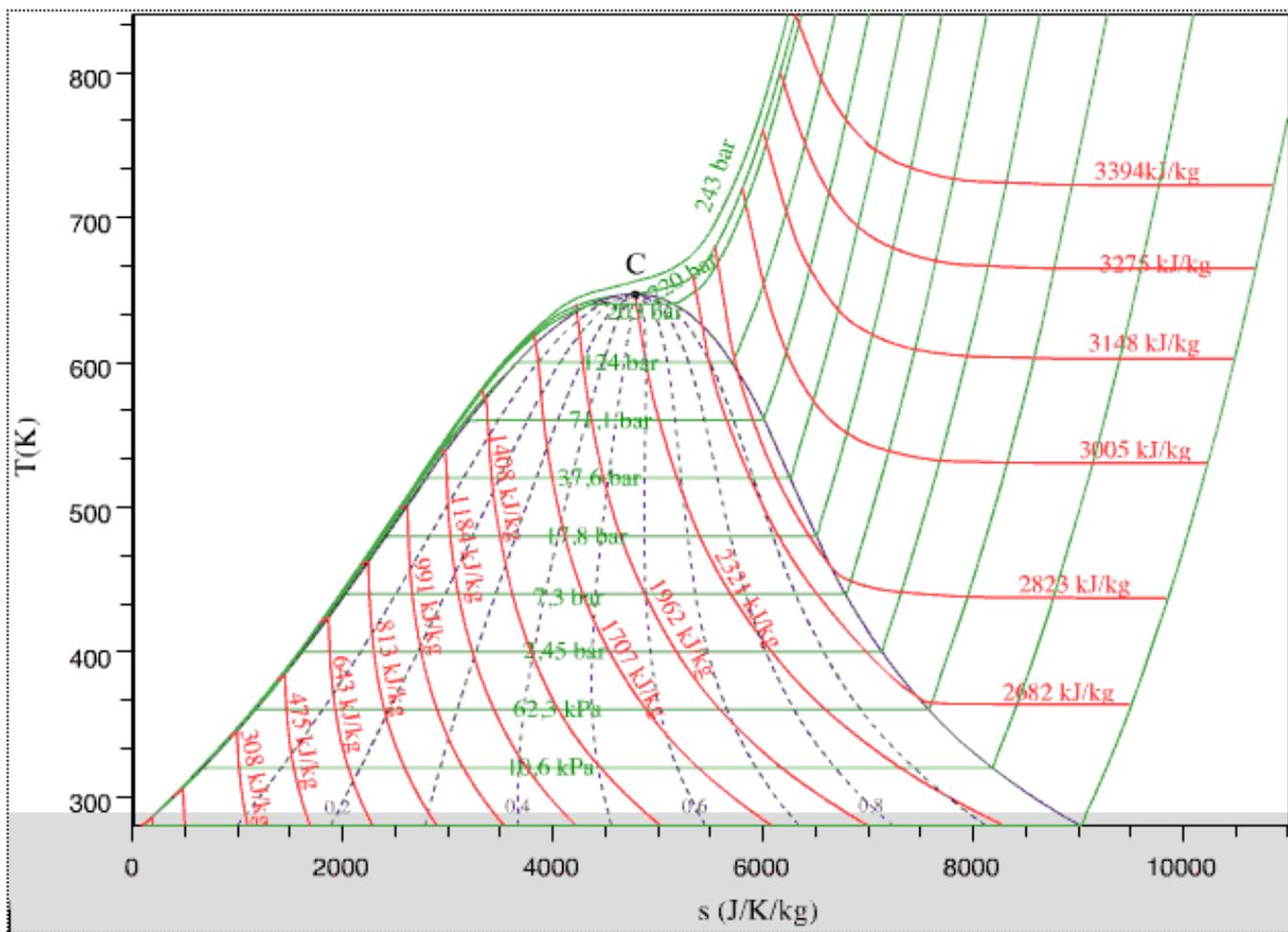
Le système diphasé étant monovariant, le changement d'état isobare se fait sur un palier horizontal  $LV$ , comme dans le diagramme  $(P, v)$ , la distance  $LV$  donnant ici l'entropie massique de changement d'état :

$$LV = s_v - s_l \tag{41}$$

Le théorème des moments est également utilisable sur ce diagramme : la démonstration est identique à celle du diagramme  $(P, v)$ , mis à part que l'on doit utiliser ici l'entropie massique :

$$s = x_l s_l + (1 - x_l) s_v$$

La forme des isotitres se déduit donc simplement de la forme des courbes de rosée et d'ébullition.

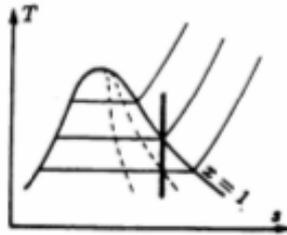


Pour une transformation réversible :

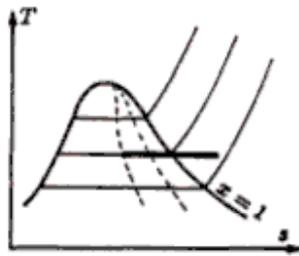
▷

### 6.2.2 Evolutions particulières

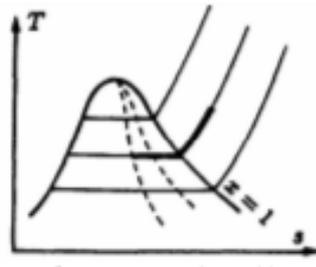
- isentropique (adiabatique réversible) : droite verticale (pour tout fluide)



- isotherme : droite horizontale (pour tout fluide)



- isobare :
  - ▶ mélange diphasé : isobare = isotherme : droite horizontale
  - ▶ vapeur sèche :
    - ▷



- isenthalpe (vapeur sèche, assimilée à un gaz parfait) :  
▷

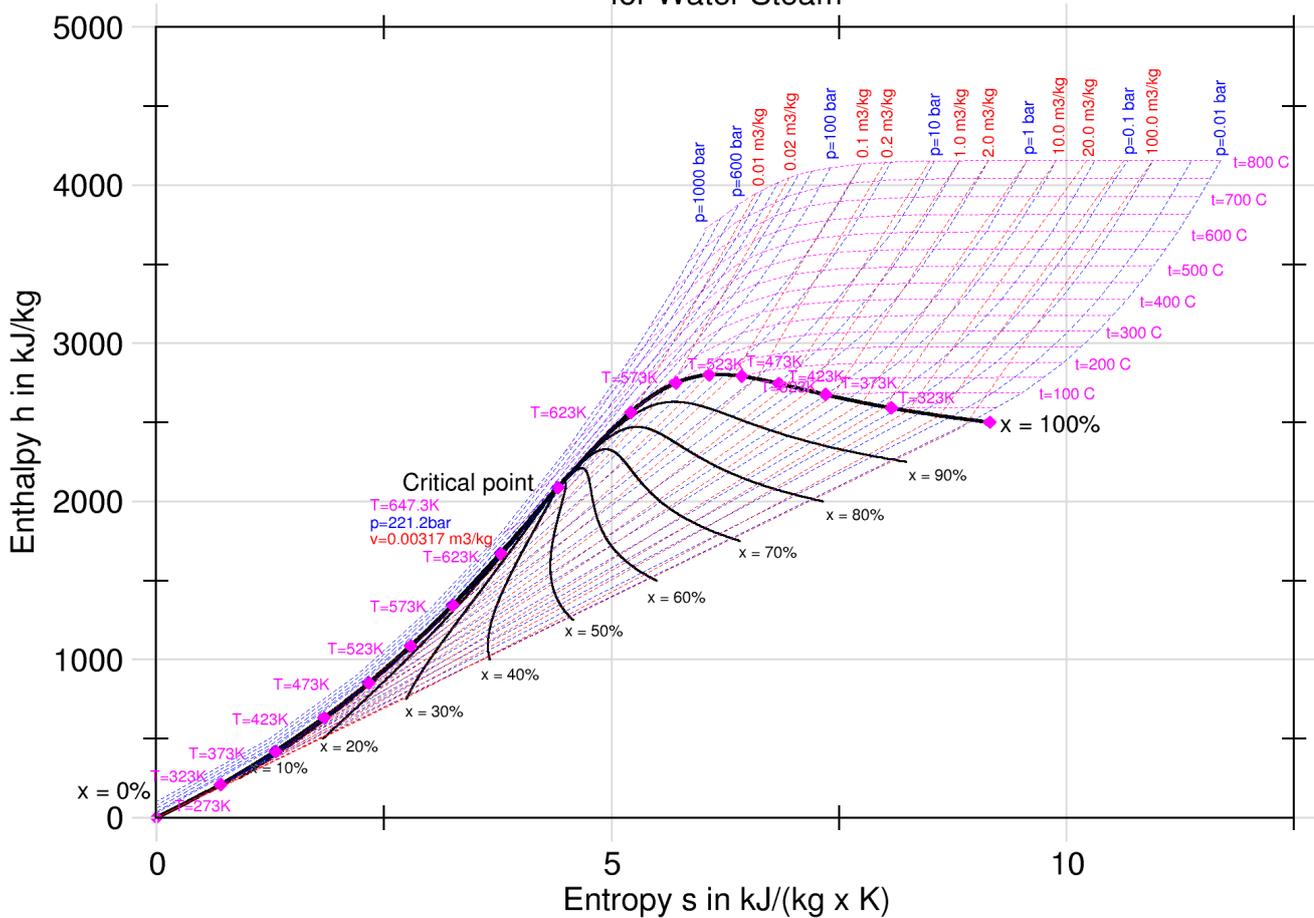
En s'approchant du domaine du liquide, le gaz ne peut plus être considéré comme parfait et les isenthalpes s'inclinent.

### 6.3 Diagramme de Mollier ( $h, s$ )

#### 6.3.1 Description

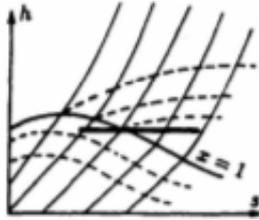
## Mollier-h, s Diagram

for Water Steam

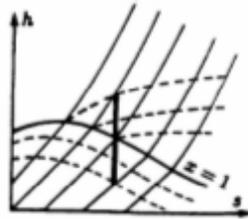


#### 6.3.2 Evolutions particulières

- isenthalpique : droite horizontale pour tout fluide :



- isentropique : droite verticale pour tout fluide :

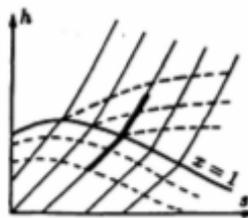


- isobare :
  - ▶ mélange diphasé :

▷

- ▶ domaine vapeur :

▷

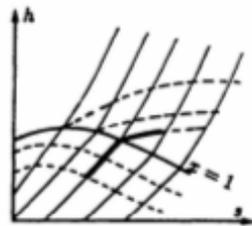


- isotherme :
  - ▶ mélange diphasé : isotherme = isobare (droite de pente  $T$ )

► domaine vapeur :

▷

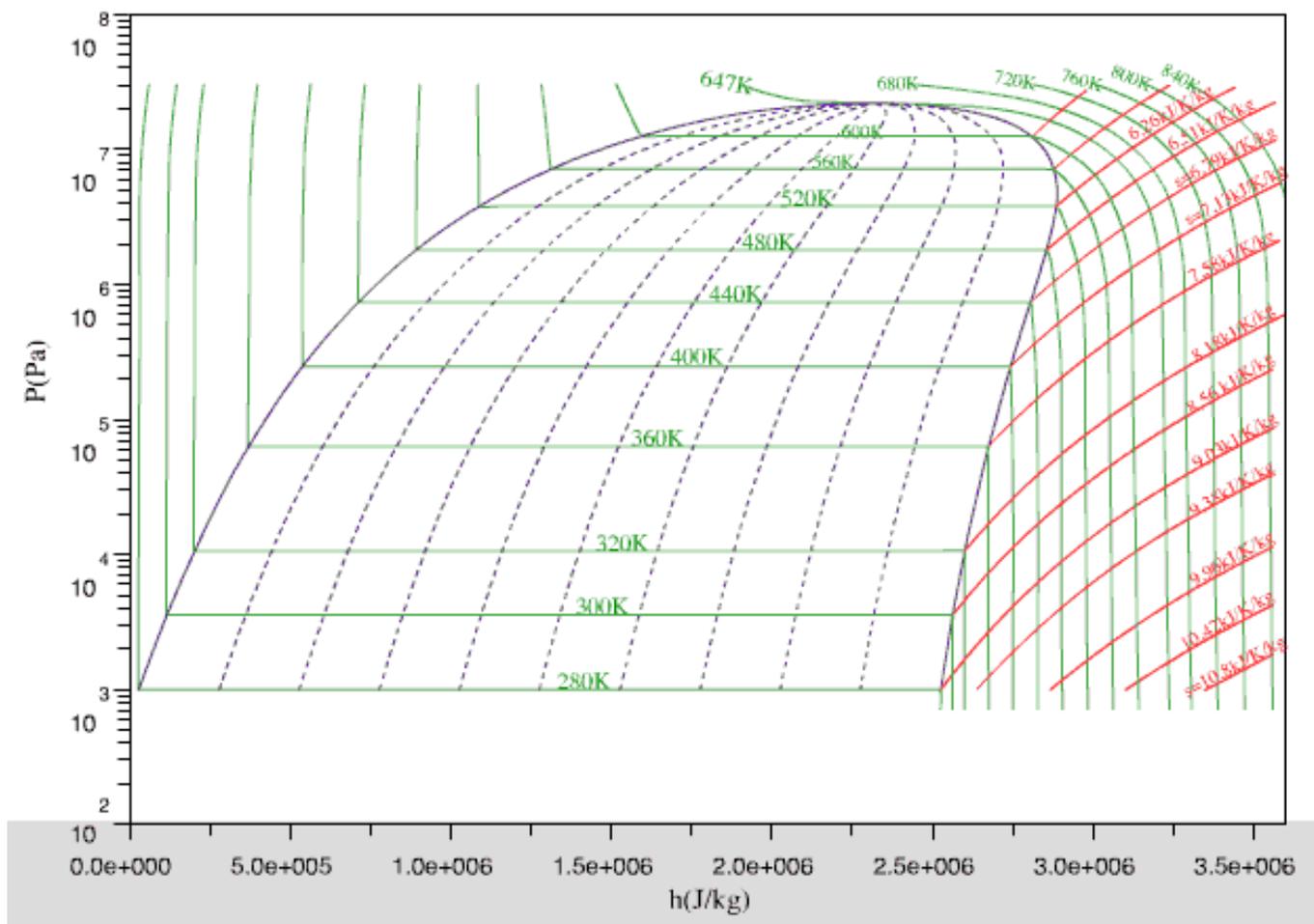
Les isobares et les isothermes d'un diagramme  $(h, s)$  sont donc confondues dans le domaine diphasé, et se séparent dans le domaine de la vapeur sèche en une courbe isobare exponentielle croissante et une courbe qui tend vers une droite isenthalpe  $h = \text{cte}$ .



## 6.4 Diagramme des frigoristes ( $\log P, h$ )

### 6.4.1 Description

Ce type de diagramme est surtout employé par les frigoristes. On y porte essentiellement les isothermes et les isentropiques. On retrouve là aussi la courbe d'ébullition à gauche et la courbe de rosée à droite.



### 6.4.2 Evolutions particulières

- isobare : droite horizontale
- isenthalpe : droite verticale

- isotherme :
  - ▶ mélange diphasé :  $T = \text{cte}$  implique  $P = \text{cte}$  (système monovariant) : droite horizontale confondue avec l'isobare
  
  - ▶ vapeur sèche assimilée à un gaz parfait :
    - ▷
  
- isentropique :
  - ▷