

THERMODYNAMIQUE

Deuxième partie



LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE et l'étude des corps purs réels

Sommaire

I. BILAN D'ÉNERGIE entre deux états d'équilibre connus

I.1. Le premier principe de la thermodynamique	1
I.2. Application du premier principe aux gaz parfaits.....	4
I.3. Synthèse	8

II. PRÉVISION DE L'ÉTAT FINAL d'un système évoluant librement

II.1. L'irréversibilité et l'entropie	11
II.2. Le deuxième principe de la thermodynamique	15
II.3. Prolongation de la notion d'entropie	20
II.4. Transformations réversibles des gaz parfaits	23
II.5. Synthèse	26

III. ÉTUDE DES CORPS PURS RÉELS

III.1. Tables thermodynamiques des vapeurs surchauffées	27
III.2. Équilibre liquide-vapeur en vase clos	28
III.3. Étude complète d'un corps pur diphasé	35
III.4. Tables thermodynamiques des équilibres liquide-vapeur	37
III.5. Vaporisation spontanée à la surface libre d'un liquide	40

ANNEXES

A1. Diagrammes entropiques.....	45
A2. Cavitation	47

Image de couverture (filigrane) : machine de Watt (1776)

b) Interpolations linéaires

$$\theta = \theta_A + \frac{v - v_A}{v_B - v_A} (\theta_B - \theta_A)$$

$$P = P_A + \frac{v - v_A}{v_B - v_A} (P_B - P_A)$$

etc ...

Une valeur intermédiaire C se calcule par encadrement entre deux points proches A et B et en considérant que ces trois points sont sur une même droite. L'égalité des pentes AB et AC donne :

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \text{constante soit } \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = \frac{y_C - y_A}{x_C - x_A}$$

$$x_C = x_A + \frac{y_C - y_A}{y_B - y_A} (x_B - x_A)$$

c) Capacités thermiques massiques

Les capacités thermiques massiques *moyennes* à volume constant ou à pression constante peuvent également être calculées directement à partir des tables et pour un intervalle de température déterminé :

$$c_P = \left(\frac{\Delta h}{\Delta T} \right)_P \quad \text{et} \quad c_V = \left(\frac{\Delta u}{\Delta T} \right)_V$$

d) Énergies échangées

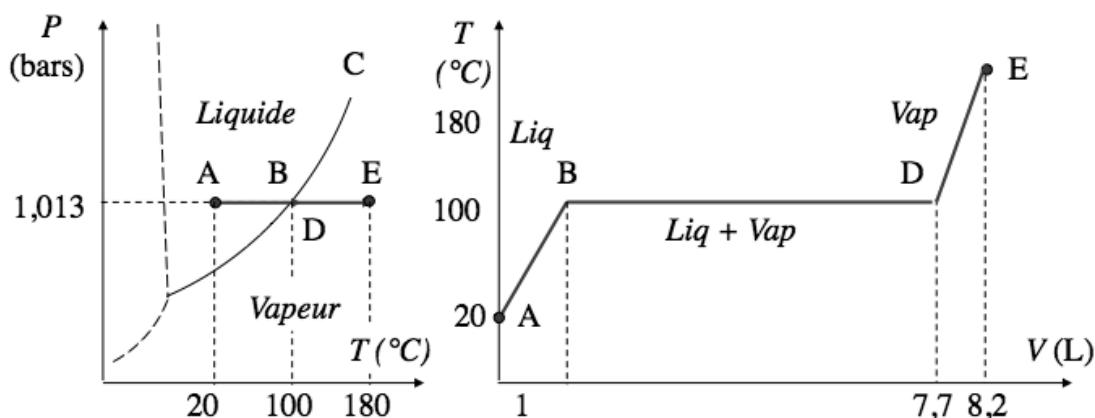
• Transformations réversibles particulières

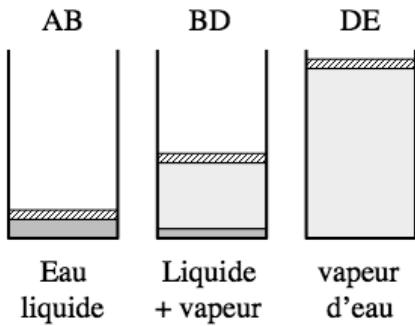
Transformation	ΔU	ΔH	W	Q
isotherme	$m (u_2 - u_1)$	$m (h_2 - h_1)$	$\Delta U - Q$	$m T_0 (s_2 - s_1)$
isobare	$m (u_2 - u_1)$	$m (h_2 - h_1)$	$- m P_0 (v_2 - v_1)$	$m (h_2 - h_1)$
isochore	$m (u_2 - u_1)$	$m (h_2 - h_1)$	0	$m (u_2 - u_1)$
adiabatique	$m (u_2 - u_1)$	$m (h_2 - h_1)$	$m (u_2 - u_1)$	0

III.2. Équilibre liquide-vapeur en vase clos

a) Chauffage d'un liquide à pression constante

Un tube, fermé par un piston libre, contient une masse $m = 1 \text{ kg}$ d'eau à la pression atmosphérique normale (1013 hPa). On chauffe cette eau de 20°C à 180°C à pression constante. On observe les étapes suivantes :





Volumes (mesures) : $V_A \approx V_B \approx 1$ litre
 $V_D = 1673$ litres et $V_E = 2078$ litres

- **AB : Chauffage du liquide de 20 à 100 °C**

Lors de cette étape, l'eau reste entièrement liquide. La chaleur fournie au liquide ($c = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est :

$$Q_{AB} = m c (T_B - T_A) \quad \text{soit} \quad Q_{AB} = 335 \text{ kJ}$$

En raison de l'augmentation négligeable du volume du liquide¹ ($W_{AB} \approx 0$), cette énergie sert essentiellement à éléver son énergie interne² :

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} \approx Q_{AB} = 335 \text{ kJ}$$

- **BD : Vaporisation du liquide à 100 °C**

La première bulle de vapeur apparaît en B. L'eau liquide disparaît ensuite peu à peu au profit de sa vapeur³. Le volume augmente considérablement⁴.

Le chauffage se poursuit, mais *la température reste constante tant que liquide et vapeur coexistent*⁵.

La dernière goutte de liquide disparaît en D. L'énergie nécessaire à la vaporisation complète du liquide⁶ est (mesure expérimentale) :

$$Q_{BD} (100^\circ\text{C}) = 2257 \text{ kJ}$$

Le travail fourni au milieu extérieur par le corps vaporisé est (vaporisation à pression constante) :

$$W_{BD} = -P_0 (V_D - V_B) \quad \text{soit} \quad W_{BD} = -169 \text{ kJ}$$

Ainsi, le passage de l'état liquide à l'état vapeur augmente considérablement l'énergie interne du système liquide - vapeur⁷. Pour 1 kg d'eau, on a :

$$\Delta U_{BD} = W_{BD} + Q_{BD} \quad \text{soit} \quad \Delta U_{BD} = 2088 \text{ Kj}$$

¹ La dilatation de l'eau liquide avec la température est très faible : le piston reste sensiblement à la même place.

² L'augmentation de l'énergie interne du liquide se traduit par l'**accroissement de l'énergie cinétique des molécules** du liquide.

³ Le phénomène est calme, **sans ébullition**.

⁴ La variation de masse volumique est très importante au passage liquide (état condensé) – vapeur (état dilué) : le piston monte rapidement pour conserver une pression de vapeur constante dans le tube.

⁵ L'énergie fournie sert à transformer le liquide en vapeur **et non pas à éléver la température**.

⁶ La vaporisation du liquide nécessite plus de **80 %** de la consommation énergétique totale de l'opération ABDE.

⁷ Il ne s'agit plus d'une augmentation d'énergie cinétique des molécules (qui ne dépend que de la température) mais d'un **accroissement d'énergie potentielle des molécules** due à la rupture des liaisons intermoléculaires (dues aux forces attractives de Van der Waals) qui confinent les molécules les unes contre les autres au sein du liquide. Ainsi, contrairement à une **transformation isotherme** d'une vapeur seule où $\Delta U = 0$, une **vaporisation isotherme** se caractérise par une variation d'énergie interne ΔU élevée.

- **DE : Chauffage de la vapeur** de 100 à 180 °C

Seule de la vapeur occupe le tube et la température recommence à s'élèver⁸. La chaleur fournie à la vapeur ($c_p = 1,87 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et le travail échangé avec l'extérieur, toujours pour 1 kg d'eau, est :

$$Q_{\text{DE}} = m c_p (T_E - T_D) \quad \text{soit} \quad Q_{\text{DE}} = 150 \text{ kJ}$$

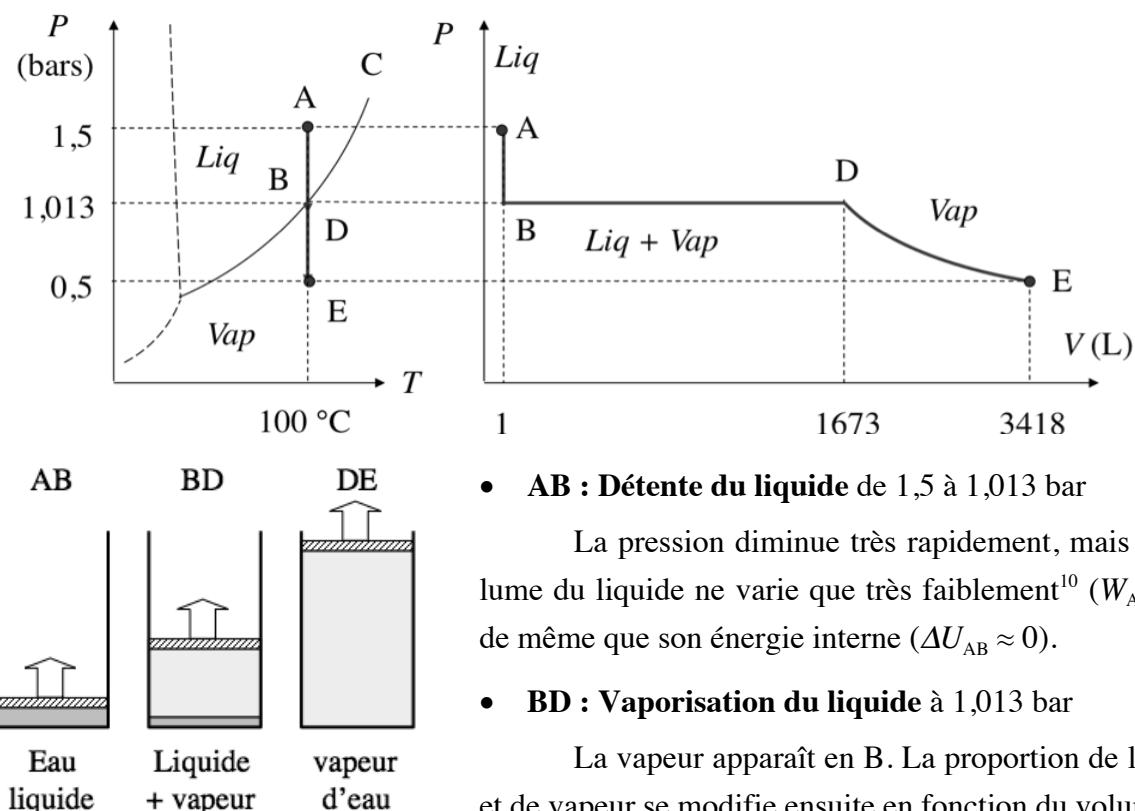
$$W_{\text{DE}} = -P_0 (V_E - V_D) \quad \text{soit} \quad W_{\text{DE}} = -40 \text{ kJ}$$

L'énergie interne de la vapeur augmente⁹ de :

$$\Delta U_{\text{DE}} = W_{\text{DE}} + Q_{\text{DE}} \quad \text{soit} \quad \Delta U_{\text{DE}} = 110 \text{ kJ}$$

b) Détente d'un liquide comprimé à température constante

Un réservoir fermé par un piston, contient 1 kg d'eau liquide sous 1,5 bar. La température étant maintenue constante ($T_0 = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$), on soulève progressivement le piston et l'on observe les étapes suivantes :



- **AB : Détente du liquide** de 1,5 à 1,013 bar

La pression diminue très rapidement, mais le volume du liquide ne varie que très faiblement¹⁰ ($W_{\text{AB}} \approx 0$) de même que son énergie interne ($\Delta U_{\text{AB}} \approx 0$).

- **BD : Vaporisation du liquide** à 1,013 bar

La vapeur apparaît en B. La proportion de liquide et de vapeur se modifie ensuite en fonction du volume offert à la vapeur¹¹. Le volume augmente considérablement,

⁸ Le piston continue sa montée mais plus doucement sous l'effet de la dilatation de la vapeur d'eau.

⁹ De nouveau sous l'effet de l'accroissement de l'énergie cinétique des molécules due à l'élévation de température.

¹⁰ La pente est forte (droite quasi verticale) : les liquides sont très peu compressibles.

¹¹ En d'autres termes, le système réagit spontanément de façon à contrecarrer la modification qu'on lui fait subir. Ce phénomène est suffisamment général pour être désigné par un nom, dit « **Principe de Le Chatelier** » ou encore loi de « contrariété » ou de « modération » ... selon l'humeur de l'auteur.

mais *la pression reste constante tant que liquide et vapeur coexistent*¹². Lors de cette étape, la vaporisation de l'eau s'est traduite par une variation d'énergie interne du système de :

$$\Delta U_{\text{BD}} (100 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 2088 \text{ kJ}$$

La chaleur absorbée par le système¹³ correspond comme précédemment à :

$$Q_{\text{BD}} (100 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 2257 \text{ kJ}$$

- **DE : Détente de la vapeur** de 1,013 à 0,5 bar.

Le volume de la vapeur augmente et la pression diminue dans le réservoir suivant une portion d'hyperbole.

- **Pression de vapeur saturante**

Lors de la vaporisation, la pression d'équilibre de la vapeur est appelée « *pression de vapeur saturante* ».

La pression de vapeur saturante est la **pression maximale** que peut atteindre un gaz (*vapeur*) sans se liquéfier (*condenser*).

La *courbe de vaporisation* représente l'évolution de la pression de vapeur saturante avec la température $P_s(T)$: elle croît avec la température.

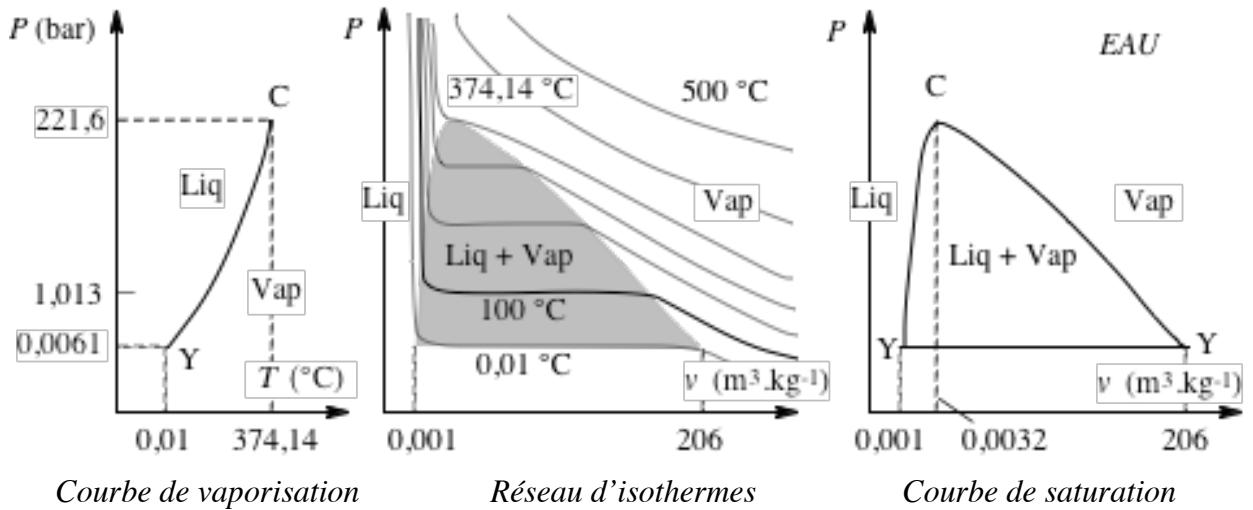
- **Courbe de saturation**

La *courbe de saturation* représente la courbe limite des *paliers de vaporisation* (définis par les points B et D) pour différentes isothermes¹⁴.

¹² L'augmentation du volume disponible conduit à rompre le confinement des molécules du liquide. Les molécules les plus énergétiques parviennent alors à se libérer des liaisons intermoléculaires (dues aux forces attractives de Van der Waals) et sont ainsi soustraites du liquide et passent alors en phase vapeur.

¹³ Comme la vaporisation du liquide correspond à la libération des molécules ayant les plus fortes énergies cinétiques, la vitesse moyenne des molécules du liquide tend donc à diminuer : le liquide a tendance à se refroidir. Pour se maintenir à température constante, le liquide absorbe la quantité de chaleur adéquate au détriment du milieu extérieur.

¹⁴ La partie gauche de la courbe de saturation (ensemble des points B) est appelée **courbe d'ébullition** car elle correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur dans la phase liquide (cette courbe d'ébullition est presque verticale car le volume massique du liquide varie très peu avec la température.). La partie droite de la courbe de saturation (ensemble des points D) est appelée **courbe de rosée** car elle correspond à l'apparition de la première goutte de liquide dans la phase vapeur (la pente de cette courbe de rosée est assez douce car le volume massique de la vapeur varie avec la température et les **courbes isotropes** sont donc décalées vers cette courbe de rosée). L'**isotherme critique** (correspondant à la température critique T_c) présente un point d'inflexion à tangente horizontale en C (phase liquide et phase vapeur ont alors les mêmes propriétés).



- **Enthalpie de vaporisation**

Contrairement à la pression de vapeur saturante, l'enthalpie massique de vaporisation diminue avec la température et s'annule au point critique. Pour l'eau :

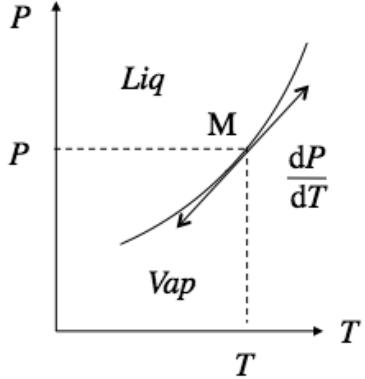
T (°C)	0,01	100	200	300	350	370	374,14
P_s (bars)	0,006113	1,013	15,54	85,8	165,1	210,3	221,6
L_v (kJ·kg ⁻¹)	2501,3	2257,0	1940,7	1404,9	893,4	441,6	0

d) Formules d'approximation

- **Formule empirique de Duperray¹⁵**

Pression de vapeur saturante de la **vapeur d'eau**¹⁶ :

$$P_s \text{ (bar)} \approx \left[\frac{\theta \text{ (°C)}}{100} \right]^4$$



- **Formule de Clapeyron**

L'enthalpie massique de vaporisation est liée à la pente dP/dT de la courbe de vaporisation au point M de coordonnées P (T) du diagramme d'équilibre :

$$L_v = T(v_v - v_l) \frac{dP}{dT}$$

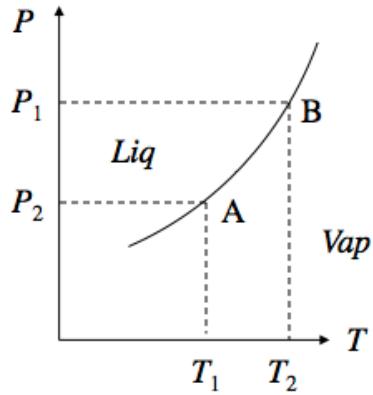
Comme $v_l \ll v_v$, on utilise l'approximation :

$$L_v \approx T v_v \frac{dP}{dT}$$

¹⁵ Louis Isidore Duperray, marin et hydrographe français (1786-1865).

¹⁶ La précision de cette formule est de l'ordre de 2 % près entre 100 et 250 °C.

- **Formule de Rankine¹⁷**



En assimilant la pression de vapeur saturante à un gaz parfait, la formule de Clapeyron permet de calculer la pression de vapeur saturante à une température donnée connaissant la pression de vapeur saturante à une autre température. Ainsi :

$$L_v = v_v T \frac{dP}{dT} \quad \text{avec} \quad Pv_v = \frac{R}{M} T$$

d'où $L_v = \frac{R}{M} T^2 \frac{dP}{dT}$ soit $\frac{dP}{P} = \frac{M}{R} \frac{L_v}{T^2} dT$

En considérant un intervalle restreint de température, l'enthalpie massique de vaporisation est constante :

$$\int_{P_{S_1}}^{P_{S_2}} \frac{dP}{P} = \frac{M L_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \text{d'où} \quad \ln \frac{P_{S_2}}{P_{S_1}} = - \frac{M L_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{P_{S_1}}{P_{S_2}} = \frac{L_{m,v}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

L_v : enthalpie massique de vaporisation du corps,

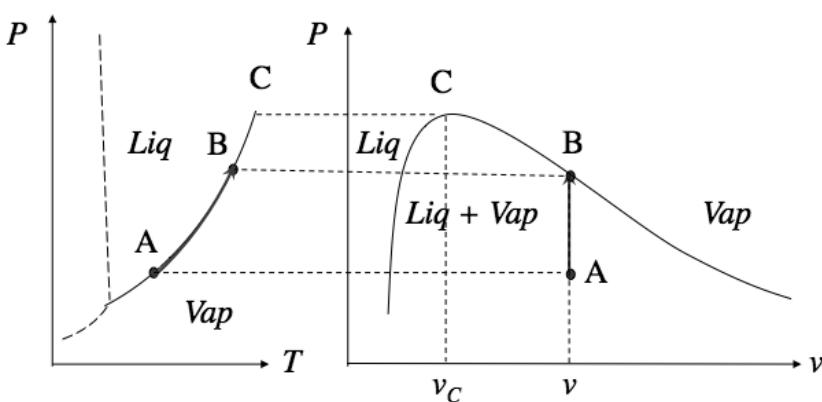
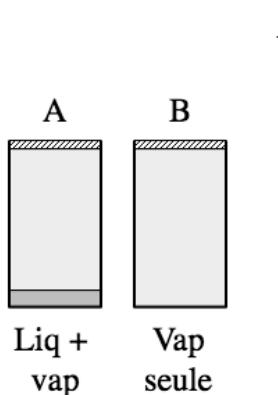
$L_{m,v}$: enthalpie molaire de vaporisation du corps.

e) Chauffage d'un mélange liquide – vapeur à volume constant

Le volume étant constant, la transformation AB est représentée par une verticale sur un diagramme $P(V)$.

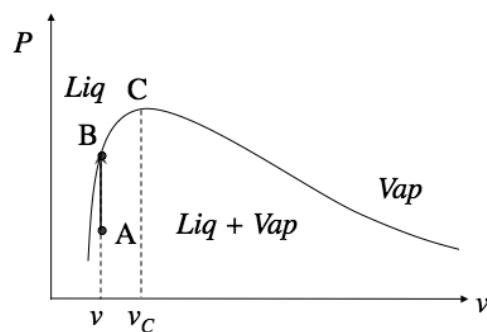
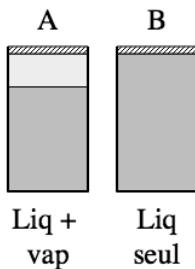
- **Mélange riche en vapeur ($v > v_c$)**

La masse de vapeur et la pression augmentent avec l'élévation de la température dans le tube en suivant la courbe de vaporisation du diagramme $P(T)$.

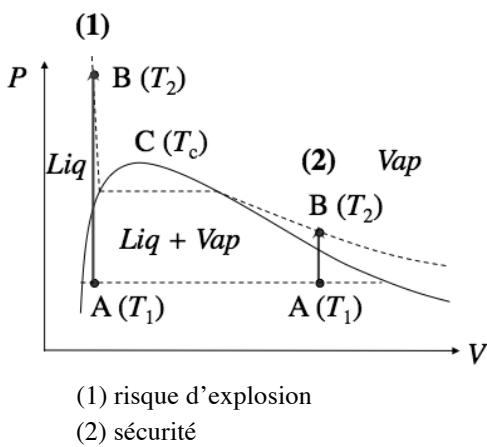


Pendant une vaporisation isochore, la température et la pression ne sont pas constantes.

¹⁷ William **Rankine**, ingénieur et physicien écossais (1820-1872).



f) Stockage des fluides



¹⁸ Sans variation de volume, aucun travail n'est associé à ce changement d'état.

¹⁹ À l'approche de la **température critique**, la séparation entre les deux phases finit par disparaître : le tube est alors rempli d'un fluide homogène.

²⁰ Pour des raisons de **sécurité**, le remplissage initial doit être riche en gaz. Dans le cas contraire, toute élévation de température (incendie...) se traduirait par une élévation énorme de pression (pente quasi verticale des isothermes des liquides) avec des risques importants d'explosion.

²¹ Phase qu'il est alors abusif d'appeler liquide ou gaz...

On aboutit à la **disparition du liquide** en B.

La chaleur nécessaire à la vaporisation isochore du liquide représente cette fois une **variation d'énergie interne**¹⁸ :

$$Q_V(\text{vaporation}) = m [u_v(T_2) - u(T_1)]$$

$u(T_1)$ est l'énergie interne massique du mélange liquide-vapeur à la température initiale T_1 et $u_v(T_2)$ est l'énergie interne massique de la vapeur saturante à la température T_2 de fin de vaporisation.

- **Mélange riche en liquide ($\nu < \nu_c$)**

Le chauffage d'un mélange initial riche en liquide conduit, contrairement au cas précédent, à une augmentation de la masse du liquide et provoque une surpression qui condense la vapeur. On a **disparition de la vapeur** en B : le liquide envahit tout le tube.

- **Mélange critique $\nu = \nu_c$**

La vaporisation du liquide par élévation de température est exactement compensée par la condensation de la vapeur par compression¹⁹.

- **Cas où $T(\text{stockage}) < T_c(\text{fluide})$**

Possibilité de conserver ces fluides en vase clos sous deux phases distinctes (butane, propane...)²⁰.

- **Cas où $T(\text{stockage}) > T_c(\text{fluide})$**

Dans ce cas, on a l'impossibilité de conserver ces fluides en vase clos sous deux phases distinctes (He, H₂, N₂, O₂, CH₄...). Deux possibilités s'offrent alors :

— Stockage à pression élevée dans des tubes en acier fermés : on a alors qu'une seule phase²¹.

— Conservation du liquide en vase calorifugé mais ouvert à l'air libre : la vaporisation d'une partie du liquide au niveau de l'ouverture absorbe de la chaleur et permet de maintenir le liquide restant à la température normale de vaporisation.

III.3. Étude complète d'un corps pur diphasé

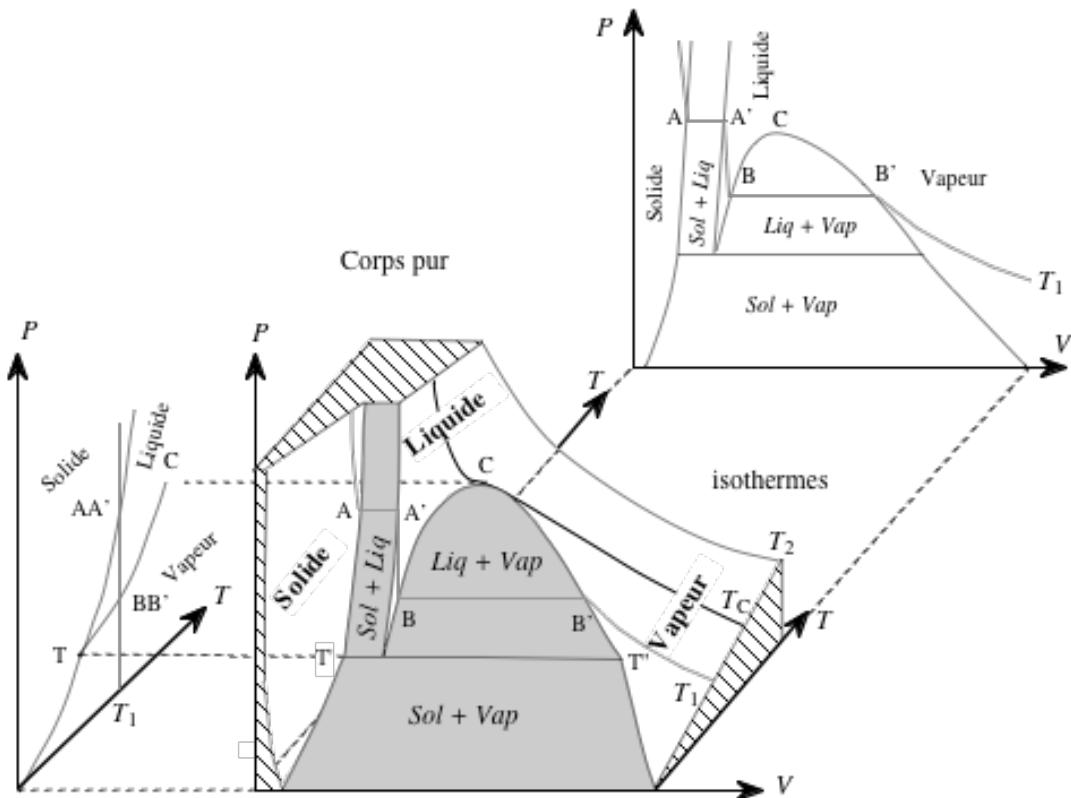
a) Cas général (corps pur)

• Limites des domaines de stabilité

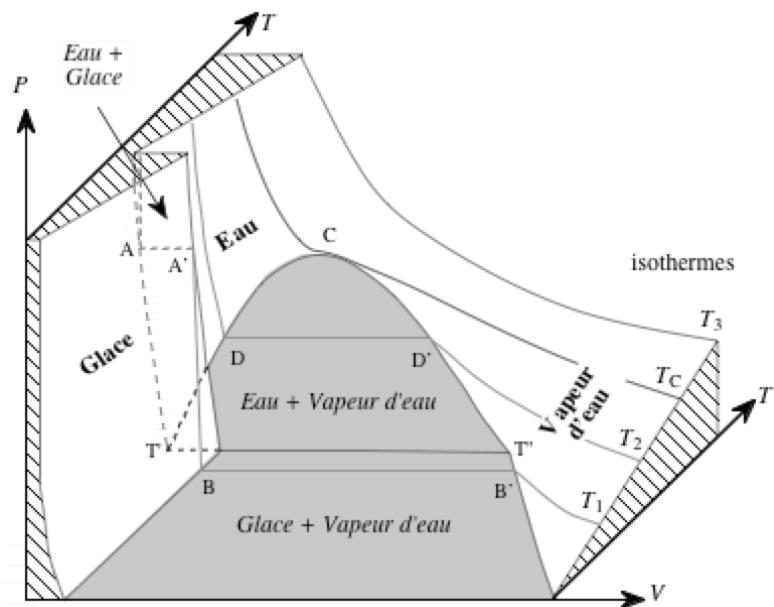
Un corps pur constitué d'une seule phase est caractérisé par l'équation d'état :

$$f(P, V, T) = 0$$

Dans une représentation en trois dimensions (P, V, T), l'ensemble de ces états est représenté par une surface, chaque phase ayant sa **surface caractéristique**.



b) Cas de l'eau



L'eau se distingue par la position du mélange diphasé eau liquide + vapeur d'eau.

c) Formule de Clapeyron généralisée

L'enthalpie massique de changement d'état à la température T est liée à la pente de la courbe $P(T)$ d'évolution de la pression en fonction de la température :

$$L_{1,2} = T(v_2 - v_1) \frac{dP}{dT}$$

v_1 et v_2 sont les volumes massiques ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) des phases 1 et 2 lors du changement d'état et dP/dT représente la pente de la courbe de changement d'état au point M (P, T) du diagramme d'équilibre correspondant.

$$L_v(T) \approx T v_v \frac{dP}{dT} \quad \text{car}^{22} \quad v_v \gg v_1$$

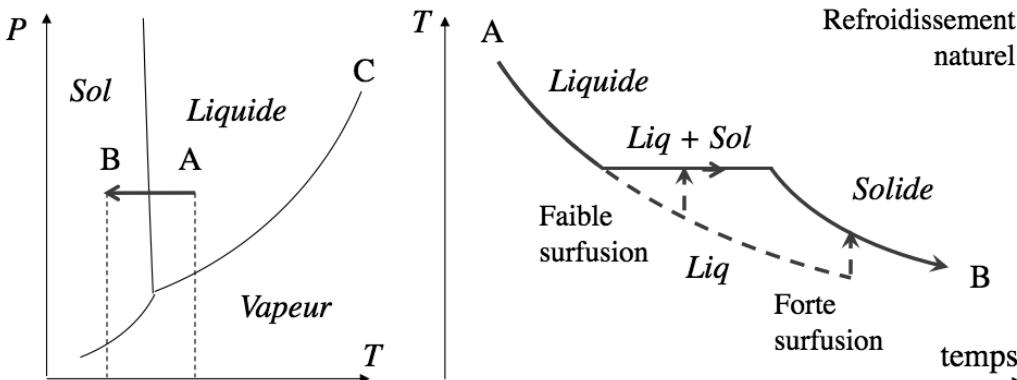
$$L_f(T) = T(v_l - v_s) \frac{dP}{dT}$$

$$L_s(T) \approx T v_v \frac{dP}{dT} \quad \text{car} \quad v_v \gg v_s$$

d) Retards aux changements d'état

- Retard à la solidification

Lors d'un refroidissement suffisamment lent en l'absence de vibrations, un corps sans impuretés peut rester liquide à une température inférieure à sa température de fusion²³ : on parle de **liquide en surfusion**²⁴.



- Retard à la liquéfaction²⁵

Exceptionnellement dans une atmosphère débarrassée de poussières, on peut observer une vapeur à une pression supérieure à sa pression de vapeur saturante : on parle de **vapeur sursaturée** (refroidissements lents).

²² Loin du point critique C.

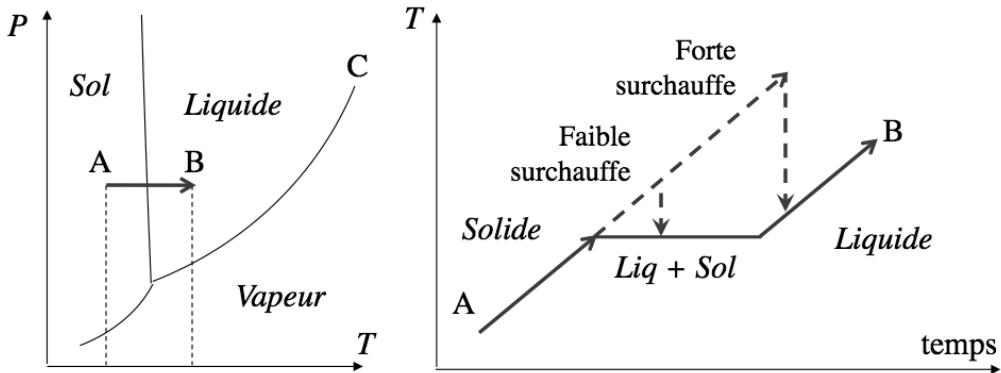
²³ Un verre d'eau peut ainsi rester liquide à une température négative.

²⁴ La **pluie** tombe lorsque les gouttelettes d'eau dans les nuages se transforment en glace. S'il n'y a pas d'impuretés dans le nuage, la glace ne se formera qu'à très basse température (environ -40°C : température de nucléation homogène). En présence de particules de poussière, celles-ci vont catalyser la nucléation de la glace vers des températures beaucoup plus proches de 0°C . C'est pour cela que l'on observe souvent des pluies abondantes sous le vent des cheminées d'usine (Ashby et Jones « Matériaux II » Dunod, 1991, page 82). Ce phénomène de surfusion intervient également dans l'industrie : par exemple en métallurgie (élaboration des aciers, des aluminiums...).

²⁵ Ou à la condensation dans le cas des vapeurs.

- **Retard à la vaporisation ou à l'ébullition**

Dans le cas de liquides très purs et parfaitement dégazés²⁶, il est possible d'observer un liquide à une température supérieure à sa température de vaporisation ou d'ébullition : on parle de **liquide surchauffé**.



- **Remarques**

Ces retards aux changements de phase sont des états d'**équilibres métastables**. Une perturbation (choc) ou l'introduction de « germes » (minuscules particules solides ou gouttes de liquide) rompt instantanément ces états d'équilibres instables pour revenir à l'état d'équilibre stable correspondant²⁷.

On n'observe **jamais de retards à la fusion, à la sublimation, à la condensation** (vapeur → solide).

III.4. Tables thermodynamiques des équilibres liquide-vapeur

a) Tables des équilibres diphasés des fluides réels

Les **colonnes 1 et 2** correspondent à la température ($^{\circ}\text{C}$) du **mélange eau liquide + vapeur d'eau** et de la pression de vapeur saturante correspondante²⁸.

²⁶ Phénomène exploité dans les chambres à bulles. Ou plus simplement dans une casserole d'eau chaude aux parois très lisses (les aspérités des parois favorisent la formation de la vapeur).

²⁷ Curzio Malaparte, écrivain italien (1898-1957) alors correspondant de guerre sur le front russe, raconte la mort d'un millier de chevaux russes dans les glaces du lac Ladoga pendant l'hiver 1942. Pour échapper à un feu de forêt provoqué par des bombardements aériens, les chevaux se précipitèrent dans le lac. Malgré la vague de froid récemment arrivée, l'eau est encore liquide. Pendant que les chevaux, la tête tendue hors de l'eau, nagent vers l'autre rive, il se fait un grand bruit. L'eau gèle subitement, enfermant les bêtes dans une gangue de glace. Le lendemain, le soleil illumine les crinières rigides, couvertes de glaçons transparents. Immobilisée, chaque tête est une sculpture, dont, en d'autres circonstances, on eut admiré la beauté [...]. Les poils fins des chevaux se ruant dans le lac ont suffi à briser le phénomène de surfusion et à précipiter l'eau de glace qui leur a servi de tombeau. (H. Reeves « l'heure de s'enivrer » seuil, 1986, page 109).

²⁸ Dans ces tables, l'**état de référence** pour lequel on a posé $u = 0$ et $s = 0$ est, par convention, l'état liquide (saturant) dans les conditions du point triple. Ainsi, pour l'**eau**, $u_l (0,01^{\circ}\text{C} \text{ et } 611,3 \text{ Pa}) = 0$ et $s_l (0,01^{\circ}\text{C} \text{ et } 611,3 \text{ Pa}) = 0$. D'autres tables thermodynamiques posent par convention $h = 0$ et $s = 0$ dans ces mêmes conditions. Ces différentes tables indiquent donc des valeurs légèrement différentes pour des conditions identiques. Cependant, ces états de référence ne doivent pas être confondus avec l'**état standard** des chimistes (généralement défini à 1013 hPa et 298 K).

		Volume massique (m ³ ·kg ⁻¹)		Énergie interne (kJ·kg ⁻¹)		Enthalpie (kJ·kg ⁻¹)		Entropie (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	
col. 1	col. 2	col. 3	col. 4	col. 5	col. 6	col. 7	col. 8	col. 9	col. 10
Température (°C)	Pression (bar)	Liquide saturant	Vapeur saturante	Liquide saturant	Vapeur saturante	Liquide saturant	Vapeur saturante	Liquide saturant	Vapeur saturante
θ	P_s	v_l	v_v	u_l	u_v	h_l	h_v	s_l	s_v
0,01	0,006113	0,001000	206,14	0,00	2375,3	0,01	2501,4	0,0000	9,1562
5	0,008721	0,001000	147,12	20,97	2382,3	20,98	2510,6	0,0761	9,0257
6,98	0,010	0,001000	129,21	29,30	2385,0	29,30	2514,2	0,1059	8,9756
10	0,012276	0,001000	106,38	42,00	2389,2	42,01	2519,8	0,1510	8,9008
99,63	1,00	0,001043	1,6940	417,36	2506,1	417,46	2675,5	1,3026	7,3594
100	1,0135	0,001044	1,6729	418,94	2506,5	419,04	2676,1	1,3069	7,3549
369,89	210	0,002207	0,004952	1842,1	2230,6	1888,4	2334,6	4,1075	4,8013
370	210,3	0,002213	0,004925	1844,0	2228,5	1890,5	2332,1	4,1106	4,7971
373,80	220	0,002742	0,003568	1961,9	2087,1	2022,2	2165,6	4,3110	4,5327
374,14	220,9	0,003155	0,003155	2029,6	2029,6	2099,3	2099,3	4,4298	4,4298

Les **colonnes 3 et 4** donnent les volumes massiques du liquide saturant v_l et de la vapeur saturante v_v .

Les **colonnes 5 et 6** donnent les énergies internes massiques du liquide saturant u_l (kJ·kg⁻¹) et de la vapeur saturante u_v (kJ·kg⁻¹). On trouve parfois, entre ces deux colonnes, l'énergie interne massique de vaporisation isotherme dans le **vide**²⁹ u_{lv} (kJ·kg⁻¹) définie comme :

$$u_{lv}(\theta) = u_v(\theta) - u_l(\theta)$$

Les **colonnes 7 et 8** concernent les enthalpies massiques du liquide saturant h_l (kJ·kg⁻¹) et de la vapeur saturante h_v (kJ·kg⁻¹). Leur différence correspond aux enthalpies massiques de vaporisation à pression constante $L_v(\theta)$, notées également h_{lv} (kJ·kg⁻¹) :

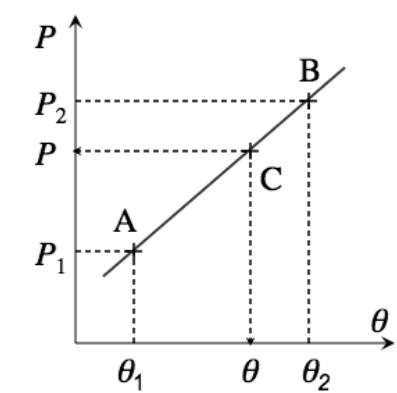
$$L_v(\theta) = h_v(\theta) - h_l(\theta) = h_{lv}(\theta)$$

Les enthalpies massiques de condensation (liquéfaction pour les gaz) sont égales :

$$L_c(\theta) = -L_v(\theta) \quad \text{ou} \quad h_{vl}(\theta) = -h_{lv}(\theta)$$

Les **colonnes 9 et 10** correspondent aux entropies massiques du liquide saturant s_l (kJ·kg⁻¹·K⁻¹) et de la vapeur saturante s_v (kJ·kg⁻¹·K⁻¹). On peut aussi trouver entre ces deux colonnes, l'entropie massique de vaporisation à pression constante s_{lv} (kJ·kg⁻¹·K⁻¹) définie comme :

$$s_{lv}(\theta) = s_v(\theta) - s_l(\theta)$$



²⁹ Dans le **vide**, la vapeur n'a pas à repousser devant elle une atmosphère gazeuse et le travail est nul.

$$P = P_1 + \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} (P_2 - P_1)$$

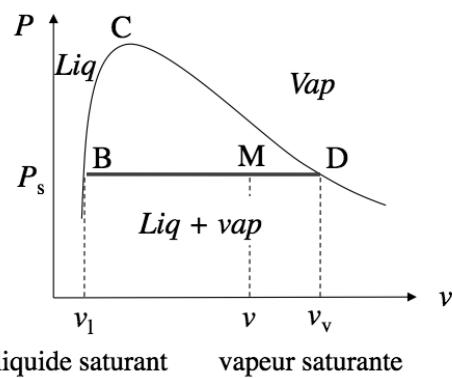
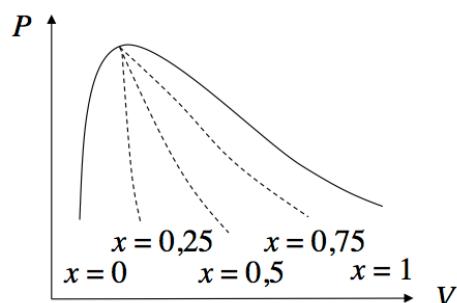
$$\theta = \theta_1 + \frac{P - P_1}{P_2 - P_1} (\theta_2 - \theta_1)$$

De plus, on a $L_v(\theta) = T s_{lv}(\theta)$ où T est alors la température de vaporisation exprimée en kelvins.

Le calcul des valeurs intermédiaires se fait par interpolation linéaire.

• Conditions d'équilibre

État du corps pur	Pression	Volume massique	Température
Vapeur surchauffée	$P < P_s$	$v > v_v$	$T > T_s$
Équilibre liquide – vapeur	$P = P_s$	$v_l < v < v_v$	$T = T_s$
Liquide comprimé	$P > P_s$	$v < v_l$	$T < T_s$



• Titre (massique) en vapeur

C'est le rapport x de la masse de vapeur sur la masse totale du mélange liquide + vapeur :

$$x = \frac{m_v}{m} = \frac{m_v}{m_l + m_v}$$

Le titre en vapeur se calcule connaissant les volumes massiques v du mélange, v_l du liquide saturant et v_v de la vapeur saturante :

$$V = V_l + V_v \quad \text{soit} \quad mv = m_l v_l + m_v v_v \quad \text{d'où}$$

$$v = (1 - x) v_l + x v_v \quad \text{d'où} \quad x = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$

Ce même rapport peut être obtenu par une méthode graphique³⁰ en faisant le rapport des distances mesurées sur le diagramme $P(v)$:

$$x = \frac{BM}{BD} \quad \text{ou} \quad (1 - x) BM = x MD$$

L'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie du système diphasé de masse totale m ont pour expressions :

$$U = m u \quad \text{soit} \quad U = m_l u_l + m_v u_v$$

$$H = m h \quad \text{soit} \quad H = m_l h_l + m_v h_v$$

$$S = m s \quad \text{soit} \quad S = m_l s_l + m_v s_v$$

avec $m_v = x m$ et $m_l = m - m_v$

Ces fonctions peuvent également s'exprimer en fonction du titre x en vapeur :

$$U = m u \quad \text{avec} \quad u = (1 - x) u_l + x u_v$$

$$H = m h \quad \text{avec} \quad h = (1 - x) h_l + x h_v$$

$$S = m s \quad \text{avec} \quad s = (1 - x) s_l + x s_v$$

b) Fonctions d'état

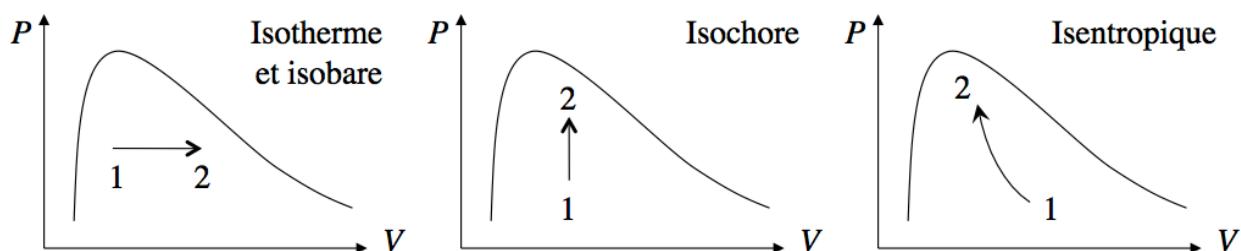
³⁰ Cette méthode est connue sous le nom de « théorème des moments » ou de « règle du levier ».

c) Énergies échangées au cours d'une vaporisation
(transformations réversibles)

- **Mélanges liquide-vapeur**

Les paramètres (v_1, u_1, h_1) et (v_2, u_2, h_2) correspondent respectivement aux volumes massiques, énergies internes massiques et enthalpies massiques du mélange liquide + vapeur respectivement dans l'état initial et dans l'état final³¹.

Transformation	ΔU	ΔH	W	Q
Isotherme - isobare	$m(u_2 - u_1)$	$m(h_2 - h_1)$	$-m P_s(v_2 - v_1)$	$m(h_2 - h_1)$
Isochore	$m(u_2 - u_1)$	$m(h_2 - h_1)$	0	$m(u_2 - u_1)$
Adiabatique	$m(u_2 - u_1)$	$m(h_2 - h_1)$	$m(u_2 - u_1)$	0



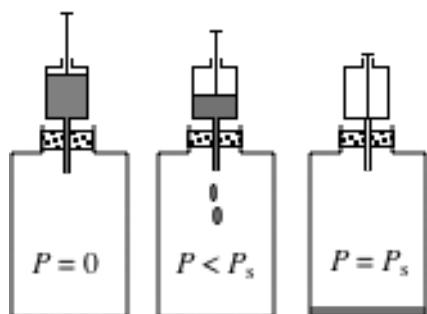
- **Vaporisation totale d'un liquide**

Seules les transformations isothermes et isobares peuvent réaliser une vaporisation complète partant d'un liquide saturant (v_1, u_1, h_1) jusqu'à une vapeur saturante (v_v, u_v, h_v) . En considérant $v_1 \ll v_v$, on obtient :

Transformation	ΔU	ΔH	W	Q
Isotherme / isobare	$m(u_v - u_1)$	$m L_v$	$-m P_s v_v$	$m L_v$

III.5. Vaporisation spontanée à la surface libre d'un liquide

a) Vaporisation dans le vide



On introduit goutte-à-goutte de l'eau dans une enceinte fermée vide de gaz. L'enceinte et l'eau sont en **équilibre thermique** : la température restera donc constante pendant toute l'opération.

En revanche, le liquide n'est pas en **équilibre mécanique**. L'eau introduite dans l'enceinte se vaporise spontanément pour former de la vapeur d'eau. Lorsque la pression dans le récipient atteint la pression de vapeur sa-

³¹ Dans tous les cas, l'état final peut se trouver à la **limite de saturation** de la vapeur soit $v_2 = v_v$.

turante $P_s(T)$ située sur la courbe de vaporisation, la vaporisation s'interrompt³².

L'ajout supplémentaire d'eau liquide ne modifie pas la pression de la vapeur d'eau. De même une augmentation de la pression du système se traduit par une condensation de la vapeur d'eau.

- **Énergie échangée**

L'énergie (chaleur) nécessaire à la vaporisation isotherme de l'eau dans le vide, est égale à la variation d'énergie interne du système³³ :

$$Q = m (u_v - u_l) = m u_{lv}$$

b) Vaporisation en présence d'un autre gaz

Considérons maintenant le même récipient mais rempli d'air sec. L'eau dans l'enceinte se vaporise de nouveau spontanément. La vaporisation (isotherme) ne s'interrompt que lorsque la **pression partielle** de la vapeur d'eau atteint la pression de vapeur saturante. La pression totale dans le récipient est alors :

$$P = P_s(T) + P_0(T)$$

La présence d'air au-dessus du liquide ne modifie en rien la pression d'équilibre eau – vapeur d'eau.

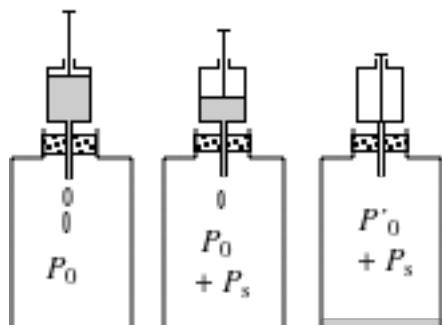
- **Énergie échangée**

L'énergie nécessaire à la vaporisation isotherme de l'eau est cette fois égale à la variation d'enthalpie du système³⁴ :

$$Q = m (h_v - h_l) = m L_v$$

- **Généralisation**

La pression d'un mélange de gaz est la somme des *pressions partielles* des **vapeurs** dites **surchauffées** (vapeurs seules sans présence de leur liquide) et des pressions de **vapeurs saturantes** (vapeurs en équilibre avec leur liquide) à la température du système :



³² La vaporisation totale ou partielle du liquide dépend ainsi de la quantité initiale de liquide introduit dans l'enceinte.

³³ Bien que le volume du récipient reste constant, la transformation du système (vaporisation de l'eau contenue dans le récipient) n'est pas isochore car cette vaporisation s'accompagne d'une importante variation de volume. Cependant une **vaporisation dans le vide** s'apparente à une **détente dans le vide** : elle n'offre aucune résistance à la vapeur d'eau et le travail des forces de pression est nulle.

³⁴ Contrairement à la vaporisation dans le vide, la vapeur d'eau doit lutter contre la pression due à l'air contenu également dans le récipient (l'air agit à la façon d'un piston).

$$P = \sum_{\text{surch}}^{\text{vap}} p + \sum_{\text{sat}}^{\text{vap}} P_s$$

c) Évaporation en milieu ouvert

En **atmosphère illimitée**, la pression partielle de la vapeur ne parvient jamais à atteindre la pression de vapeur saturante³⁵. La vaporisation des liquides se poursuit jusqu'à **disparition totale du liquide quelle que soit la température** : on parle alors d'**évaporation**. L'énergie nécessaire à l'évaporation isotherme de l'eau est de nouveau égale à la variation d'enthalpie du système³⁶ :

$$Q = m (h_v - h_l)$$

- **Volatilité des liquides**

Un liquide est d'autant plus **volatil** que sa pression de vapeur saturante est élevée³⁷.

Liquide (20 °C)	huile de silicone	mercure	eau	alcool	acétone	éther
P_s (Pa)	< 0,000 013	0,16	2339	5800	24 000	58 000

La **vitesse d'évaporation** du liquide est d'autant plus rapide que :

- la température est élevée³⁸,
- la surface d'échange du liquide est importante³⁹,
- la différence $P_s - P_{\text{vap}}$ est grande⁴⁰.

- **Humidité relative HR ou degré hygrométrique**

Il s'agit du rapport (en %) de la pression partielle de la vapeur sur celle de sa vapeur saturante dans les mêmes conditions de température⁴¹ :

³⁵ On peut assimiler ce phénomène d'évaporation à une **dilution dans un volume infini**.

³⁶ Cette quantité de chaleur est prélevée dans le milieu extérieur. L'évaporation de sa **transpiration** par une chaude journée provoque une sensation de fraîcheur : en effet, pour s'évaporer l'eau puise de l'énergie sur la peau qui perd donc de la chaleur. De même, souffler sur sa **soupe** refroidit le contenu : souffler permet de chasser la vapeur d'eau au contact de la soupe ce qui réduit la pression partielle de la vapeur et entraîne une évaporation accrue et par voie de conséquence, diminue la température du liquide restant.

³⁷ Une pression de vapeur saturante élevée (liquide volatil) signifie que beaucoup de molécules doivent quitter le liquide pour assurer une pression élevée dans la vapeur.

³⁸ La **vitesse d'évaporation** augmente par chauffage, au soleil...

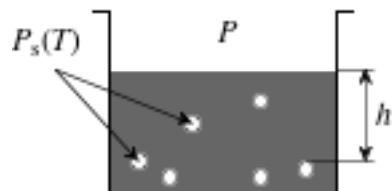
³⁹ Exemple des **maraîches salants** où le rapport surface sur volume de l'eau de mer est le plus grand possible.

⁴⁰ Plus le degré hygrométrique est faible, plus l'évaporation est intense. Ainsi, en éliminant la vapeur d'eau au-dessus de l'eau liquide, on diminue la pression partielle de la vapeur au contact du liquide, ce qui a pour effet d'intensifier l'évaporation. C'est pour cette raison que les **flaques d'eau** disparaissent et que le **linge** peut sécher même à l'ombre mais au vent. Ce principe (associé à une élévation de température) est utilisé pour les **sèche-cheveux**, les **sèche-linges** ou les **lave-vaisselles**...

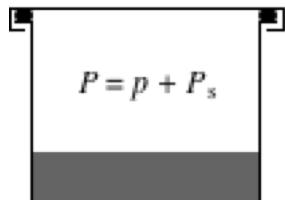
⁴¹ Sous nos latitudes, ce degré hygrométrique peut varier de 40 à 90 % au cours d'une journée. Il peut avoisiner 100 % dans les pays tropicaux soumis à des périodes de mousson.

$$HR = \frac{P_{\text{vap}}(T)}{P_s(T)}$$

d) Ébullition



Ébullition car $P_s(T) > P$



Vaporisation sans ébullition car $P_s(T) < P$

L'ébullition est une transition de phase très spécifique : il s'agit d'un dégagement tumultueux de bulles de vapeur saturante dans le **volume** du liquide à une température où la **pression de vapeur saturante est égale à la pression extérieure**.

Dans une casserole d'**eau bouillante**, les bulles sont constituées de vapeur d'eau⁴² à la pression de vapeur saturante correspondant à la température environnante. La pression qui règne à l'intérieur d'une bulle doit dépasser la pression extérieure (sinon elle serait écrasée) :

$$P_{\text{bulle}} > P_{\text{ext}} \quad \text{soit}^{43} \quad P_s(T) > \rho gh + P_{\text{atm}}$$

Ceci explique que dans les conditions atmosphériques usuelles (1013 hPa au niveau de la mer), l'ébullition ne se produit qu'à la température de 100 °C (pour laquelle la pression de vapeur saturante de la vapeur d'eau atteint 1013 hPa) alors que **l'évaporation intervient à toute température**.

L'ébullition de l'eau dépend ainsi de la pression atmosphérique donc de l'altitude.

Niveau mer	4800 m	$2,3 \cdot 10^{-2}$ bar	$6 \cdot 10^{-3}$ bar
100 °C	85 °C	20 °C	0 °C

En revanche, **l'ébullition n'intervient jamais en vase clos**, car la pression de vapeur saturante reste toujours inférieure à la pression totale du système⁴⁴.

Le phénomène de **cavitation** produit également des bulles de vapeur saturante au sein d'un liquide mais pour des conditions très différentes (voir **annexe A8**).

⁴² Les bulles ne peuvent pas contenir d'air ou d'autres gaz.

⁴³ En pratique, les bulles apparaissent, non pas à la surface du liquide (comme le laisserait supposer la composante hydrostatique ρgh) mais dans les zones de contact avec la source de chaleur (fond du récipient) car l'effet de **surchauffe** permet plus facilement d'équilibrer la pression hydrostatique.

⁴⁴ Un **autoclave**, récipient métallique à parois épaisse et à fermeture hermétique (autocuiseur ou « cocotte-minute »), permet de porter un liquide (de l'eau) à une température supérieure à sa température d'ébullition normale à la pression atmosphérique. À cause de la présence initiale d'air, la pression totale du gaz (vapeur + air) est toujours supérieure à la pression de la vapeur saturante à la température considérée. En revanche, si l'on relâche brusquement la pression par la soupape de sécurité alors que le liquide est à haute température, l'ébullition se déclenche alors très violemment. L'intérêt d'augmenter la pression à volume constant est de pouvoir augmenter la température et donc de diminuer le temps de cuisson sans évaporer toute l'eau.