

# Chapitre E-V

## Potentiels thermodynamiques, équilibres diphasés.

Joël SORNETTE met ce cours à votre disposition selon les termes de la licence Creative Commons :

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site [joelsornette.fr](http://joelsornette.fr)

## RÉSUMÉ :

*On montre que, pour prévoir l'évolution spontanée d'un système, on peut construire des potentiels thermodynamiques ; ce ne sont pas a priori des fonctions d'état, mais dans de fréquents cas on peut leur substituer deux nouvelles fonctions d'état, l'énergie libre et l'enthalpie libre.*

*L'énergie et l'enthalpie libres sont aussi des fonctions caractéristiques qui, par la seule donnée de l'une d'elles, permet de retrouver l'équation d'état, l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie.*

*On établit ensuite les conditions de l'équilibre diphasé d'un corps pur et l'on en étudie les caractéristiques (courbes d'équilibre, chaleur latente, etc. ) qu'on relie par la formule de Clapeyron.*

*On montre sur un exemple comment étudier les transformations subies par un système diphasé.*

*On établit la différence entre vaporisation et ébullition.*

*On signale le cas particulier des transitions de seconde espèce, puis l'influence de la capillarité sur les changements d'état.*

# Table des matières

<b>E-V Potentiels thermodynamiques, équilibres diphasés.</b>	<b>1</b>
1 Potentiels thermodynamiques. . . . .	4
1.a Brefs rappels de mécanique. . . . .	4
1.b Fonctions d'état d'un système hors d'équilibre. . . . .	4
1.c Système en évolution adiabatique. . . . .	5
1.d Système en évolution monotherme. . . . .	5
1.e Système en évolution monotherme et monobare. . . . .	8
2 Energie et enthalpie libres, fonctions caractéristiques . . . . .	10
2.a Différentielles de l'énergie et de l'enthalpie libres. . . . .	10
2.b Dérivées premières de l'énergie et de l'enthalpie libres. . . . .	10
2.c Relations de GIBBS-HELMHOLTZ. . . . .	11
2.d Un exemple. . . . .	12
2.e Coefficients calorimétriques. . . . .	14
3 Equilibres diphasés. . . . .	16
3.a Condition d'équilibre. . . . .	16
3.b Représentations graphiques et constatations expérimentales. . . . .	18
3.c Enthalpie massique de changement d'état. . . . .	23
3.d Formule de CLAPEYRON. . . . .	27
3.e Thermodynamique des équilibre diphasés. . . . .	29
3.f Vaporisation et ébullition. . . . .	34
3.g Transitions de seconde espèce. . . . .	36
3.h Influence de la capillarité. . . . .	39

# 1 Potentiels thermodynamiques.

## 1.a Brefs rappels de mécanique.

Considérons, dans un contexte unidirectionnel, un point matériel de masse  $m$  mobile dans un champ de force dérivant de l'énergie potentielle  $U(x)$ . Le théorème de l'énergie mécanique permet d'affirmer que  $(1/2) m v^2 + U(x) = E$  où  $E$  est l'énergie mécanique constante calculée à partir des conditions initiales. Le tracé sur un même graphe de la fonction  $U$  et de la fonction constante  $E$  permet de connaître les limitations du mouvement ; en effet l'énergie cinétique est par essence positive donc, dans le cas d'une fonction  $U$  à minimum unique (on parle alors de *puits de potentiel*), seuls sont accessibles les points tels que  $E > U(x)$ . Si, de plus, un phénomène dissipatif entraîne une lente diminution de l'énergie mécanique  $E$ , la droite représentative descendra progressivement, l'amplitude du mouvement diminuera jusqu'à échouer sur le point le plus bas de la courbe qui est donc une position d'équilibre puisque plus aucun mouvement ne sera possible (figure 1 p. 4).

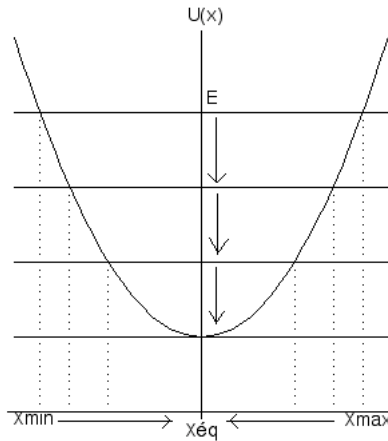


FIGURE 1 – Puits de potentiel.

Par analogie, on appellera potentiel thermodynamique une fonction des paramètres d'état d'un système thermodynamique et éventuellement de paramètres extérieurs qui se comporte un peu comme un potentiel mécanique, à savoir l'évolution dans le sens d'un potentiel décroissant jusqu'à un minimum qui sera état d'équilibre.

## 1.b Fonctions d'état d'un système hors d'équilibre.

Sans rentrer dans les détails, pour un système hors d'équilibre et donc inhomogène, on peut aisément généraliser les fonctions d'état en découpant le système en quasi-particules de taille petite devant la longueur caractéristique des variations des paramètres d'état.

Chaque quasi-particule est alors homogène et l'on peut lui calculer son énergie cinétique macroscopique, son énergie interne, son enthalpie, son entropie, etc. et il ne restera plus qu'à sommer pour obtenir les grandeurs associées au système entier.

Dans ce chapitre, nous n'envisagerons que des situations où l'énergie cinétique macroscopique soit négligeable.

### 1.c Système en évolution adiabatique.

Un système évolue de façon adiabatique s'il ne reçoit de l'extérieur aucune chaleur. Le second principe donne alors pour une transformation élémentaire  $dS \geq 0$ . Pour présenter ce résultat sous le formalisme d'un potentiel décroissant, on introduit le concept de *négentropie*  $-S$  et alors  $d(-S) \leq 0$ . En intégrant entre un état 1 et un état 2,  $(-S_2) - (-S_1) \leq 0$  ou  $(-S_2) \leq (-S_1)$ . Et il faut en conclure clairement que si  $(-S)$  est minimum, plus aucune évolution n'est possible.

Pour une évolution adiabatique,  
la négentropie  $(-S)$  est un potentiel thermodynamique.  
 $(-S)$  ne peut que diminuer.  
Un minimum de  $(-S)$  est un état d'équilibre.

Cela dit, une isolation thermique n'est jamais parfaite; elle ne fait que ralentir les échanges calorifiques et une évolution n'est en pratique adiabatique que pendant une durée assez longue mais finie, ce qui ôte l'intérêt à long terme de la négentropie.

### 1.d Système en évolution monotherme.

L'évolution est *monotherme* si la température *extérieure* est uniforme et stationnaire, ce qui ne préjuge en rien de la température du système (on veillera bien à ne pas confondre avec *isotherme* qui signifie que la température du *système* est uniforme et stationnaire).

Notons  $\delta W$  le travail élémentaire et  $\delta Q$  la chaleur reçus dans une transformation élémentaire.

Le premier principe donne  $dU = \delta W + \delta Q$  et le second principe, en notant  $T_e$  la température extérieure,  $dS \geq \delta Q/T_e$ . On en tire  $\delta Q \leq T_e dS$  qu'on reporte dans l'expression du premier principe d'où  $dU \leq \delta W + T_e dS$  soit  $dU - T_e dS \leq \delta W$  et  $d(U - T_e S) \leq \delta W$  car  $T_e$  est constante.

Notons  $F^* = U - T_e S$  qui n'est pas une fonction d'état car elle *ne* dépend pas *que* des paramètres d'état, elle dépend aussi de  $T_e$ . On a alors  $dF^* \leq \delta W$  et en, intégrant entre deux états 1 et 2,  $F_2^* - F_1^* \leq W_{1 \rightarrow 2}$ .

- **Travail maximum récupérable.**

$W_{1\rightarrow 2}$  est le travail reçu par le système de l'extérieur ; le travail reçu par l'extérieur et qui pourrait être utilisé par l'activité humaine est donc  $-W_{1\rightarrow 2}$ . De ce qui précède, on voit que ce travail est borné supérieurement par la diminution<sup>1</sup> de  $F^*$  :

$$-W_{1\rightarrow 2} \leq F_1^* - F_2^*$$

$F_1^* - F_2^*$  s'appelle donc *travail maximum récupérable* et  $F^*$  s'appelle *parfois* (mais cela n'a rien de systématique) *énergie utilisable ou récupérable*.

Exemple : Supposons la température du laboratoire constante est égale à  $T_0$ . Soit une pile électrique neuve et chargée à bloc, son énergie est  $U_1$  et son entropie  $S_1$ . On la laisse débiter dans un circuit électrique jusqu'à décharge complète puis on attend son retour à la température du laboratoire à partir de quoi elle n'évolue plus ; son énergie est alors  $U_2$  et son entropie  $S_2$  (il faudra bien sûr passer par la thermochimie pour évaluer ces grandeurs). Le travail maximal récupérable, par exemple dans un petit moteur électrique, est, selon ce qui précède :

$$(-W)_{\max.} = (U_1 - T_0 S_1) - (U_2 - T_0 S_2)$$

Pour obtenir ce maximum, il faut que l'évolution soit réversible, donc les échanges thermiques lents pour que la pile soit en équilibre thermique avec le laboratoire ; pour cela, il suffit que l'effet JOULE soit négligeable donc que les courants soient faibles et par conséquent la décharge lente.

- **L'énergie utilisable comme potentiel thermodynamique.**

Envisageons maintenant le cas où l'évolution est *isochore* (c'est-à-dire à volume constant), sans autre échange<sup>2</sup> mécanique que celui des forces de pression, ici nul puisque le volume ne varie pas, alors  $W_{1\rightarrow 2} = 0$  et  $F_2^* - F_1^* \leq 0$ , soit  $F_2^* \leq F_1^*$  donc  $F^*$  se comporte en potentiel thermodynamique.

Pour une évolution isochore monotherme sans autre travail que celui de la pression, l'énergie récupérable  $F^*$  est un potentiel thermodynamique.  
 $F^*$  ne peut que diminuer.  
 Un minimum de  $F^*$  est un état d'équilibre.

1. Entre un état initial 1 et un état final 2, la variation d'une grandeur  $X$  est  $X_2 - X_1$  et sa diminution est  $X_1 - X_2$

2. électrique par exemple, comme dans l'exemple précédent.

• **Remarque : Entropie créée dans une transformation monotherme isochore.**

Réécrivons la démonstration, toujours sans autre échange mécanique que celui des forces de pression, nul dans l'hypothèse isochore :

$$dU = \delta W + \delta Q = 0 + \delta Q$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta S_{créée}$$

d'où

$$dF^* = dU - T_e dS = -T_e \delta S_{créée}$$

et

$$\delta S_{créée} = -\frac{dF^*}{T_e}$$

et  $dF^* < 0$  est compatible avec  $\delta S_{créée} > 0$

• **L'énergie libre.**

Ce qui précède n'a de sens que si l'on peut imposer l'état final ; pour cela, il faut qu'il soit homogène sinon il évoluerait spontanément vers l'homogénéisation et en équilibre thermique avec l'extérieur sinon il se réchaufferait ou se refroidirait lentement. Finalement donc, dans l'état final, on aura la température du système homogène, notée  $T_2$ , et égale à la température de l'extérieur ( $T_2 = T_e$ ).

Pour l'état initial, en général préparé pour une expérience, il se met, lui aussi en équilibre thermique avec l'extérieur le temps de rassembler tous les instruments de mesure. Mais si<sup>3</sup> la température est en pratique uniforme, on peut imaginer que le système soit inhomogène et sans évolution par exemple si une paroi escamotable sépare le système en deux sous-systèmes de pressions uniformes mais différentes. Cette dernière remarque ne va toutefois pas à l'encontre du fait que dans l'état initial la température est uniforme, notée  $T_1$  et égale à la température de l'extérieur ( $T_1 = T_e$ ).

Dans la pratique, on a donc :

$$\Delta F^* = (U_2 - T_e S_2) - (U_1 - T_e S_1) = (U_2 - T_2 S_2) - (U_1 - T_1 S_1) = F_2 - F_1 = \Delta F$$

où  $F$  est la fonction d'état définie par  $F = U - T S$  à partir des fonctions d'état  $U$  et  $S$  et du paramètre d'état  $T$ , on l'appelle *énergie libre*. Et dans la pratique, sauf cas exceptionnel,  $F$  fait office de potentiel thermodynamique. Toutefois, les états intermédiaires ne sont pas forcément en équilibre interne et externe ; pour ces états  $F \neq F^*$  et au cours de l'évolution entre l'état initial et l'état final, c'est bien  $F^*$  qui décroît constamment et rien ne s'oppose à ce que  $F$  croisse pendant une partie de la transformation.

---

3. Attention, c'est ce que les grammairiens appellent un « si concessif ».

## 1.e Système en évolution monotherme et monobare.

L'évolution est *monobare* si la pression *extérieure*, notée  $p_e$ , est uniforme et stationnaire, ce qui ne préjuge en rien de la pression du système (on veillera bien à ne pas confondre avec *isobare* qui signifie que la pression du *système* est uniforme et stationnaire).

Le travail des forces de pression est alors  $-p_e dV$ ; notons  $\delta w$  l'éventuel travail élémentaire d'autres types d'interaction et  $\delta Q$  la chaleur reçue.

Le premier principe donne ici  $dU = -p_e dV + \delta w + \delta Q$  et le second principe conduit à  $dS \geq \delta Q/T_e$ . On en tire  $\delta Q \leq T_e dS$  qu'on reporte dans l'expression du premier principe d'où  $dU \leq -p_e dV + \delta w + T_e dS$  soit  $dU + p_e dV - T_e dS \leq \delta w$  ou  $d(U + p_e V - T_e S) \leq \delta w$  car  $T_e$  et  $p_e$  sont constantes.

Notons  $G^* = U + p_e V - T_e S$  qui n'est pas une fonction d'état car elle *ne* dépend pas *que* des paramètres d'état, elle dépend aussi de  $T_e$  et  $p_e$ . On a alors  $dG^* \leq \delta w$  et en, intégrant entre deux états 1 et 2,  $G_2^* - G_1^* \leq w_{1 \rightarrow 2}$ .

### • Travail maximum récupérable.

$w_{1 \rightarrow 2}$  est le travail (autre que celui des forces de pression) reçu par le système de l'extérieur; le travail reçu par l'extérieur et qui pourrait être utilisé par l'activité humaine est donc  $-w_{1 \rightarrow 2}$ . De ce qui précède, on voit que ce travail est borné supérieurement par la diminution de  $G^*$  :

$$-w_{1 \rightarrow 2} \leq G_1^* - G_2^*$$

$G_1^* - G_2^*$  s'appelle donc *travail maximum récupérable* et  $G^*$  s'appelle *parfois* (mais cela n'a rien de systématique) *enthalpie utilisable ou récupérable*.

Pour fixer les idées, ce pourrait encore être l'énergie électrique maximale que délivre une pile (mais ici une pile dont le fonctionnement consomme des gaz et dont par conséquent le volume varie, comme la pile à hydrogène) en fonctionnement monotherme monobare, maximum correspondant bien sûr à un fonctionnement réversible, donc à une énergie libérée par un courant très faible pendant un temps très long. Tout développement ultérieur relève du cours de chimie.

On fera bien la distinction entre le cas où l'on cherche à récupérer du travail sous forme mécanique via les forces de pression et où l'on utilisera  $F^*$  et celui où l'on cherche à récupérer du travail sous une autre forme, par exemple électrique, et où l'on utilisera  $G^*$ .

### • L'enthalpie utilisable comme potentiel thermodynamique.

Envisageons maintenant le cas où l'évolution se fait sans autre échange mécanique que celui des forces de pression, alors  $w_{1 \rightarrow 2} = 0$  et  $G_2^* - G_1^* \leq 0$ , soit  $G_2^* \leq G_1^*$  donc  $G^*$  se comporte en potentiel thermodynamique.



Pour une évolution monotherme et monobare sans autre travail que celui de la pression, l'enthalpie récupérable  $G^*$  est un potentiel thermodynamique.  $G^*$  ne peut que diminuer. Un minimum de  $G^*$  est un état d'équilibre.

• **Remarque : Entropie créée dans une transformation monotherme monobare.**

Réécrivons la démonstration, toujours sans autre échange mécanique que celui des forces de pression :

$$\begin{aligned} dU &= -p_e dV + \delta Q \\ dS &= \frac{\delta Q}{T_e} + \delta S_{créée} \end{aligned}$$

d'où

$$dG^* = dU + p_e dV - T_e dS = -T_e \delta S_{créée}$$

et

$$\delta S_{créée} = -\frac{dG^*}{T_e}$$

et  $dG^* < 0$  est compatible avec  $\delta S_{créée} > 0$

• **L'enthalpie libre.**

Dès que les parois du système sont librement mobiles, pour les mêmes raisons que celles invoquées plus haut, l'état initial et l'état final sont en pratique en équilibre thermique avec l'extérieur ( $T_1 = T_e = T_2$ ) mais aussi mécanique ( $p_1 = p_e = p_2$ ). On a donc

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= (U_2 + p_e V_2 - T_e S_2) - (U_1 + p_e V_1 - T_e S_1) = \\ &= (U_2 + p_2 V_2 - T_2 S_2) - (U_1 + p_1 V_1 - T_1 S_1) = G_2 - G_1 = \Delta G \end{aligned}$$

où  $G$  est la fonction d'état définie par  $G = U + pV - TS$  à partir des fonctions d'état  $U$  et  $S$  et des paramètres d'état  $p$ ,  $V$  et  $T$ , on l'appelle *enthalpie libre*. Et dans la pratique, sauf cas exceptionnel,  $G$  fait office de potentiel thermodynamique. Toutefois, comme pour l'énergie libre, dans les états intermédiaires  $G \neq G^*$  et c'est bien  $G^*$  qui décroît.

• **Une remarque.**

Lorsque les seuls paramètres d'état sont la pression  $p$ , le volume  $V$  et la température  $T$  liés par une équation d'état, si l'état initial et l'état final sont à la même température et à la même pression que celles de l'extérieur, alors ces deux états sont identiques. Ce qui précède ne s'applique donc pas à cette situation ; il faut qu'il y ait un autre paramètre. Dans les cas les plus intéressants, il s'agit du degré d'avancement d'une réaction chimique

(voir toute la chimie des équilibres, évoquée au chapitre E-VII) ou d'une fraction massique d'une phase dans un système diphasé (nous en parlerons un tout petit peu plus loin, dans la partie 3 p. 16, ce qui permettra de mettre en application les notions qui viennent d'être introduites).

## 2 Energie et enthalpie libres, fonctions caractéristiques

### 2.a Différentielles de l'énergie et de l'enthalpie libres.

On se place dans le cas d'un système homogène décrit par uniquement trois paramètres, la température  $T$ , le volume  $V$  et la pression  $p$ . S'il y a plus de paramètres ou d'autres paramètres, on peut aisément adapter les raisonnements qui suivent ; on ne s'en privera pas quand on appliquera la thermodynamique aux propriétés électromagnétiques de la matière (voir le chapitre C-XII). Et si le système n'est pas homogène, on adapte ce qui suit à une partie élémentaire du système assez petite pour être considérée comme homogène pour obtenir une loi locale.

On part de<sup>4</sup> :

$$dU = \delta W_{rév} + \delta Q_{rév} = -p dV + T dS$$

On en tire :

$$dF = dU - d(TS) = (-p dV + T dS) - (T dS + S dT) = -p dV - S dT$$

Et aussi :

$$dG = dF + d(pV) = (-p dV - S dT) + (p dV + V dp) = V dp - S dT$$

Ce qui montre qu'il est pertinent d'expliciter l'énergie libre  $F$  comme fonction de  $T$  et  $V$  et l'enthalpie libre  $G$  comme fonction de  $T$  et  $p$ . Mais attention, toutes deux sont avant tout des fonctions d'état que l'on peut expliciter en fonction de deux quelconques des trois paramètres  $T$ ,  $V$  et  $p$  liés par une équation d'état. Ce qu'il faut ici comprendre c'est que les dérivées partielles de  $F$  et de  $G$  ont une interprétation physique particulièrement simple lorsqu'on choisit de les exprimer respectivement en fonction de  $T$  et  $V$  pour  $F$  et  $T$  et  $p$  pour  $G$ .

### 2.b Dérivées premières de l'énergie et de l'enthalpie libres.

Par définition, les différentielles de  $F$ , considérée comme fonction de  $V$  et  $T$ , et  $G$ , considérée comme fonction de  $p$  et  $T$  (ce qui suppose qu'on est dans le cas où  $p$ ,  $V$  et  $T$ ,

---

4. On rappelle que la variation, ici élémentaire, d'une fonction d'état ne dépend que des états extrêmes et donc que le résultat obtenu en imaginant une transformation réversible vaut aussi pour les transformations irréversibles de mêmes états extrêmes.

liés par une équation d'état, suffisent à décrire le système), sont :

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT$$

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT$$

On en déduit d'une part :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V$$

ce qui pour le peu qu'on connaisse la fonction  $F(V, T)$  ou  $G(p, T)$  donne une relation entre  $p$ ,  $V$  et  $T$ , donc donne l'équation d'état.

D'autre part :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S$$

ce qui pour le peu qu'on connaisse la fonction  $F(V, T)$  ou  $G(p, T)$  donne respectivement  $S(V, T)$  ou  $S(p, T)$ .

## 2.c Relations de GIBBS-HELMHOLTZ.

Reportons ces derniers résultats dans les définitions de  $U$  et  $H$ , on en déduit :

$$F = U - T S \Rightarrow U = F + T S = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

$$G = H - T S \Rightarrow H = G + T S = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p$$

ce qui permet de déduire  $U(V, T)$  et  $H(p, T)$  respectivement de  $F(V, T)$  et  $G(p, T)$

On préfère en fait une reformulation plus compacte de ces résultats, en remarquant que :

$$\left. \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right|_V = -\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -\frac{F}{T^2} - \frac{S}{T} = -\frac{F + T S}{T^2} = -\frac{U}{T^2}$$

d'où

$$U = -T^2 \left. \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right|_V$$

et par un calcul analogue :

$$H = -T^2 \left. \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right|_p$$

Ces formules sont connues sous le nom de formules de GIBBS-HELMHOLTZ.

En conclusion,  $F(V, T)$  et  $G(p, T)$  permettent de retrouver tout ce qui caractérise le fluide : son équation d'état, son énergie interne et son entropie et toutes les autres fonctions construites à partir de celles-ci. En ce sens, ce sont des fonctions caractéristiques.

Retenons :

$$\boxed{p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \quad S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad U = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -T^2 \left. \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right|_V}$$

$$\boxed{V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T \quad S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p \quad H = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -T^2 \left. \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right|_p}$$

## 2.d Un exemple.

### • Démarche ascendante.

La fonction  $F$  permet donc de retrouver « tout ». Construisons-la donc sur l'exemple du gaz parfait d'équation d'état  $pV = nRT$ .

Si l'on pose  $\delta Q_{\text{rev.}} = n C_{mV} dT + \ell dV$ , on montre (voir chapitre E-IV) que  $\ell = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$  et que  $\left. \frac{\partial(n C_{mV})}{\partial V} \right|_T = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$ , soit ici  $\ell = T \frac{nR}{V} = p$  et  $\left. \frac{\partial C_{mV}}{\partial V} \right|_T = 0$  d'où l'on tire  $C_{mV}(T, V) = C_{mV}(T, \infty)$ , fonction donc de  $T$  uniquement que l'on prendra ici constante, notée  $C_0$ , pour alléger l'exposé en se plaçant dans le cas d'un gaz monoatomique. Alors :

$$\delta Q_{\text{rev.}} = n C_0 dT + \frac{nRT}{V} dV = n C_0 dT + p dV$$

$$dU = \delta Q_{\text{rev.}} - p dV = n C_0 dT \quad \text{d'où} \quad U(T) = n C_0 (T - T_0) + U(T_0)$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev.}}}{T} = \frac{n C_0}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \quad \text{d'où} \quad S(T, V) = n C_0 \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S(T_0, V_0)$$

où  $T_0$  et  $V_0$  sont arbitraires.

On en déduit l'expression de l'énergie libre :

$$F(T, V) = U - TS = n C_0 \left[ (T - T_0) - T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \right] - nRT \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + U(T_0) - TS(T_0, V_0)$$

• **Démarche descendante.**

Vérifions que la donnée de cette expression suffit à « tout » retrouver. Commençons :

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = n R T \frac{1}{V} \quad \text{d'où} \quad p V = n R T$$

On vient donc de trouver l'équation d'état. Poursuivons avec un calcul de dérivée un peu plus compliqué mais aisément surmontable :

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -n C_0 \left[ 1 - \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - T \frac{1}{T} \right] + n R \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S(T_0, V_0)$$

$$S = n C_0 \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + n R \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S(T_0, V_0)$$

Nous venons de trouver l'expression de l'entropie.

Pour trouver l'expression de l'énergie interne, plutôt que d'utiliser la formule de GIBBS-HELMHOLTZ dont on fait grand cas et qui, à mon humble avis, ne sert pas à grand chose, utilisons tout simplement :

$$U = F + T S = n C_0 (T - T_0) + U(T_0)$$

Si l'on veut enfin :

$$H = U + p V = n C_0 (T - T_0) + U(T_0) + n R T$$

$$H = n (C_0 + R) (T - T_0) + U(T_0) + n R T_0 = n (C_0 + R) (T - T_0) + H(T_0)$$

et aussi :

$$G = H - T S = U + p V - T S = F + p V$$

d'où, en faisant grâce du détail des calculs :

$$G = n (C_0 + R) (T - T_0) - n C_0 T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - n R T \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + H(T_0) - T S(T_0, V_0)$$

A partir de l'expression de  $F$ , on a bien « tout » retrouvé.

Remarque : le lecteur a pu remarquer au cours de la lecture de ce paragraphe que si l'énergie interne (ou l'enthalpie) et l'entropie sont définies à une constante arbitraire près, alors l'énergie libre (ou l'enthalpie libre) est définie à une fonction affine de  $T$  près, ce qui n'est pas ordinaire pour un potentiel. Ce n'est pas gênant dans l'utilisation, en terme de potentiel, que l'on en fait (toujours dans un contexte isotherme). Les puristes ont néanmoins introduit un troisième principe de la thermodynamique, dit principe de NERNST, qui affecte, à la température du zéro absolu (0 K), une entropie nulle à l'état le plus stable mais qui donne lieu à des complications dans quelques cas exotiques. L'approche de la thermodynamique statistique (chapitre E-VIII) rendra ce principe inutile.

## 2.e Coefficients calorimétriques.

On a vu dans le chapitre E-IV que si l'on pose :

$$\delta Q_{\text{rev.}} = K_V dT + \ell dV$$

on peut démontrer en exprimant que  $dU$  et  $dS$  sont des différentielles (théorème de SCHWARZ aidant) que

$$\ell = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial K_V}{\partial V} \right|_T = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} V$$

et en déduire les expressions de  $dU$  et  $dS$  puis intégrer pour trouver les expressions de  $U$  et  $S$ .

La démonstration était un peu artificielle et nous allons la reprendre ici de façon plus naturelle. On part de la relation :

$$dF = -p dV - S dT$$

et l'on exprime que  $dF$  est la différentielle d'une fonction d'état grâce au théorème de SCHWARZ, soit après changement de signe :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

On a aussi :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev.}}}{T} = \frac{K_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV$$

et donc, entre autres, puisque

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{\ell}{T}$$

car les coefficients de  $dT$  et  $dV$  dans  $dS$  sont les dérivées partielles de  $S$  par rapport à  $T$  et  $V$

En faisant la synthèse des deux résultats, on retrouve bien, mais plus élégamment :

$$\frac{\ell}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

$$\ell = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

Ensuite si l'on exprime que  $dS = \frac{K_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV$  est la différentielle d'une fonction d'état grâce au théorème de SCHWARZ, on en déduit que

$$\left. \frac{\partial \left( \frac{K_V}{T} \right)}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial \left( \frac{\ell}{T} \right)}{\partial T} \right|_V$$

on y reporte  $\frac{\ell}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T = \frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V$  démontré plus haut et l'on arrive à :

$$\frac{\partial\left(\frac{K_V}{T}\right)}{\partial V}\Big|_T = \frac{\partial\left(\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V\right)}{\partial T}\Big|_V = \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

Or, les dérivations partielles par rapport à  $V$  se font à  $T$  constant, donc :

$$\frac{\partial\left(\frac{K_V}{T}\right)}{\partial V}\Big|_T = \frac{1}{T} \frac{\partial K_V}{\partial V}\Big|_T$$

et l'on retrouve donc bien :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial K_V}{\partial V}\Big|_T &= \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \\ \frac{\partial K_V}{\partial V}\Big|_T &= T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \end{aligned}$$

De la même façon en partant de :

$$\delta Q_{\text{rev.}} = K_p dT + k dp$$

Les calculs se mènent ainsi (on ne réitère pas les explications des calculs) :

$$dG = -S dT + V dp$$

$$\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p = - \frac{\partial S}{\partial p}\Big|_T$$

puis

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev.}}}{T} = \frac{K_p}{T} dT + \frac{k}{T} dp$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial p}\Big|_T &= \frac{k}{T} \\ \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p &= - \frac{\partial S}{\partial p}\Big|_T = -\frac{k}{T} \\ k &= -T \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p \end{aligned}$$

ce qui est le premier résultat. On poursuit :

$$dS = \frac{K_p}{T} dT + \frac{k}{T} dp$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \left( \frac{K_p}{T} \right)}{\partial p} \right|_T &= \left. \frac{\partial \left( \frac{k}{T} \right)}{\partial T} \right|_p \\ \frac{1}{T} \left. \frac{\partial K_p}{\partial p} \right|_T &= \left. \frac{\partial \left( -\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\partial T} \right|_p = -\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \\ \left. \frac{\partial K_p}{\partial p} \right|_T &= -T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \end{aligned}$$

ce qui est le second résultat.

L'exploitation que l'on peut faire de ces relations a été détaillée dans le chapitre E-IV.

### 3 Equilibres diphasés.

#### 3.a Condition d'équilibre.

Considérons une masse  $m$  d'un corps pur en équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur qui fixe sa température et sa pression. Supposons en outre que le système s'est scindé en deux phases, notées 1 et 2. Désignons par  $x$  la fraction massique de phase 2, de sorte que celle-ci ait une masse  $m x$  et la phase 1 une masse  $m(1-x)$ . Le volume du système, à  $p$  et  $T$  fixés, dépend de  $x$  de façon purement additive, le volume total est somme des volumes de chaque phase, ceux-ci étant par ailleurs proportionnels à la masse. On a donc, en introduisant les volumes massiques  $v_1(p, T)$  et  $v_2(p, T)$  :

$$V = m x v_2(p, T) + m(1-x) v_1(p, T)$$

On a le même genre de relation pour toutes les fonctions d'état, par exemple :

$$U = m x u_2(p, T) + m(1-x) u_1(p, T)$$

et ainsi de suite pour  $H$ ,  $S$ ,  $F$  et  $G$ .

Or on vient de voir qu'à  $p$  et  $T$  fixés (le seul paramètre qui puisse varier est donc  $x$ ) l'évolution spontanée se fait dans le sens d'une diminution de  $G$  jusqu'au minimum de  $G$  qui est l'état d'équilibre ; traçons donc le graphe de :

$$G(x) = m x g_2(p, T) + m(1-x) g_1(p, T)$$

entre  $x = 0$  et  $x = 1$ , valeurs extrêmes de  $x$ . Trois cas se présentent :

– on a  $g_2(p, T) < g_1(p, T)$  et le graphe est celui de la figure 2 p. 17

L'évolution se fait dans le sens de la phase 1 vers la phase 2 et l'état d'équilibre correspond à  $x = 1$ , c'est-à-dire au corps pur monophasé sous la phase 2.



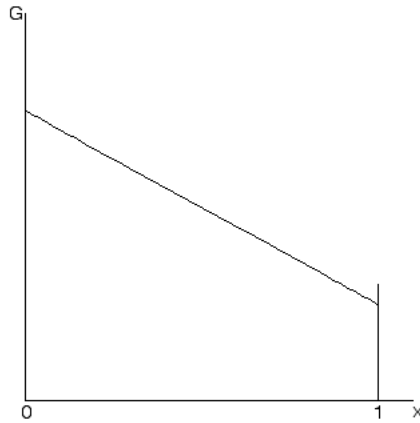


FIGURE 2 – Mélange binaire 1er cas.

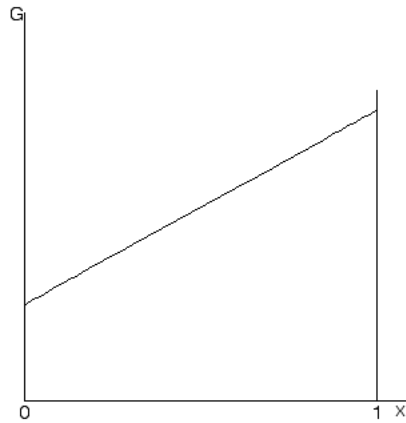


FIGURE 3 – Mélange binaire 2ème cas.

- on a  $g_2(p, T) > g_1(p, T)$  et le graphe est celui de la figure 3 p. 17  
L'évolution se fait dans le sens de la phase 2 vers la phase 1 et l'état d'équilibre correspond à  $x = 0$ , c'est-à-dire au corps pur monophasé sous la phase 1.
- on a  $g_2(p, T) = g_1(p, T)$  et le graphe est celui de la figure 4 p. 18  
L'évolution spontanée est ici possible dans les deux sens et tout état est état d'équilibre.

Retenons l'essentiel : l'équilibre diphasé n'est possible que s'il y a égalité des enthalpies libres molaires des deux phases, soit  $g_2(p, T) = g_1(p, T)$ . A température  $T$  donnée, ceci n'est possible que pour la pression<sup>5</sup> vérifiant cette condition, on l'appelle pression d'équilibre  $p_e$ , ce qui explique *a posteriori* les constatations expérimentales et le diagramme d'équilibre en coordonnées  $T$  et  $p$  qui apparaîtra un peu plus loin (figure 5 p. 19).

<sup>5</sup>. exceptionnellement *les* pressions ; on y reviendra au paragraphe 3.b, sous-paragraphe « cas particuliers ».

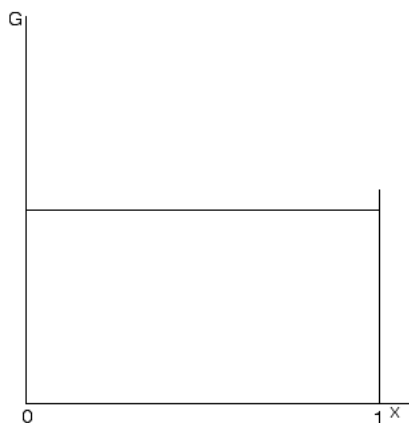


FIGURE 4 – Mélange binaire 3ème cas.

Remarque : L'équilibre entre trois phases est de même possible que s'il y a égalité entre les trois enthalpies libres massiques, ce qui donne deux relations indépendantes pour deux paramètres et fixe donc  $p$  et  $T$  de façon unique, il s'agit du point triple<sup>6</sup>.

### 3.b Représentations graphiques et constatations expérimentales.

- **diagramme température-pression.**

Pour un corps, par exemple l'eau, on peut tracer la courbe donnant la pression d'équilibre en fonction de la température pour les équilibres solide-liquide (glace-eau), solide-gaz (glace-gaz) et liquide-gaz (eau-vapeur), le point triple se trouvant évidemment à l'intersection de ces trois courbes. Voici cette courbe figure 5 p. 19.

Comme il faut chauffer pour faire fondre de la glace et plus généralement un solide, on a, à pression donnée, du liquide pour une température supérieure à celle d'équilibre et du solide pour une température inférieure : à droite de la courbe d'équilibre, on a du liquide et à gauche du solide. On raisonne de même pour les autres courbes.

Il y a bien des choses à dire sur les pentes des trois courbes... mais un peu plus tard (voir formule de CLAPEYRON au paragraphe 3.d p. 27).

- **Point triple.**

A une température inférieure à celle du point triple, on passe directement de l'état solide à l'état gazeux (on parle de *sublimation*). En hiver quand le soleil chauffe de la neige alors qu'il gèle, la neige disparaît par sublimation sans fondre.

---

6. Exceptionnellement *les* points triples, voir remarque précédente.

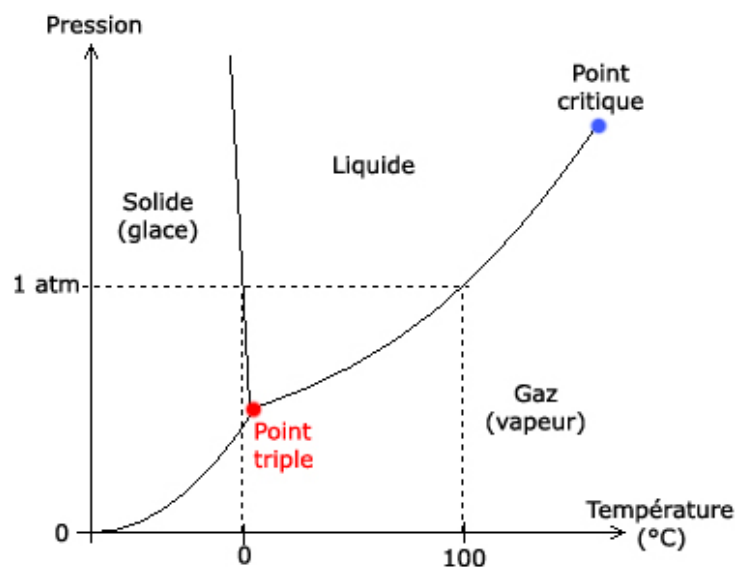


FIGURE 5 – Diagramme d'équilibre de l'eau, température-pression.

- **Point critique.**

On constate expérimentalement que la courbe d'équilibre liquide-gaz s'interrompt en un point appelé *point critique*. A la première rencontre, c'est plutôt étrange. Le mystère disparaîtra dans l'étude des gaz réels (voir le chapitre E-VI). Disons pour l'instant qu'une même équation d'état décrit l'état liquide et l'état gazeux mais qu'à pression et température données, l'équation d'état lue comme une équation dont l'inconnue est le volume a une ou deux<sup>7</sup> solutions ; s'il y en a deux le petit volume correspond au liquide et le grand au gaz. Mais le diagramme montre que l'on peut passer continûment d'un état considéré comme gazeux à un état considéré comme liquide sans aucune discontinuité. On ne devrait en fait parler de liquide ou de gaz que quand les deux phases coexistent.

- **Retard aux changements d'état**

On observe parfois des équilibres diphasés liquide-gaz à une température inférieure à celle du point triple sur la prolongation de la courbe d'équilibre ; il s'agit d'états métastables et la moindre perturbation provoque une solidification pour aboutir à un équilibre solide-gaz. En pratique, à ces basses températures, la pression du gaz est si faible qu'on omet<sup>8</sup> souvent d'en parler.

L'utilisation des potentiels thermodynamiques éclaire ce phénomène d'un jour intéres-

---

7. en fait trois dont une instable.

8. La preuve : on dit que l'eau gèle à 0°C et non que l'on passe de l'équilibre eau-vapeur à l'équilibre glace-vapeur.

sant. Toutefois j'en diffère l'explication qui, un peu longue, ferait perdre le fil au lecteur. On la trouvera un peu plus loin (paragraphe 3.h p. 39).

• **Diagramme volume-pression.**

Un autre diagramme intéressant est le diagramme avec le volume, volume massique ou volume molaire en abscisse et la pression en ordonnée et où l'on trace les courbes isothermes des états monophasés (voir figure 6 p. 20 dans l'exemple liquide-gaz). Pour une température supérieure à la température critique, il n'y a plus de distinction entre état liquide et état gazeux et la courbe isotherme n'appelle pas de commentaire particulier. En dessous de la température critique, il y a une courbe correspondant au liquide (branche  $ZA$  de la figure) dans la zone des petits volumes et quasiment verticale (liquide incompressible) s'arrêtant à la pression d'équilibre à la température choisie et une courbe correspondant au gaz (branche  $BD$  de la figure) dans la zone des grands volumes et approximativement hyperbolique (cf gaz parfait) commençant à la pression d'équilibre.

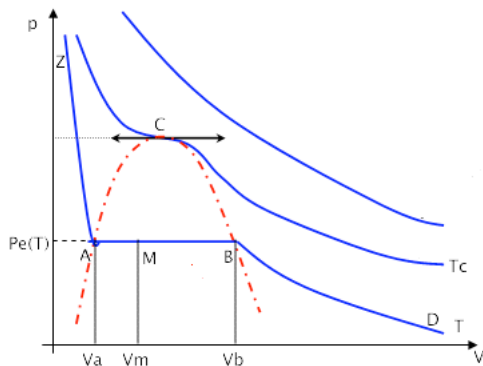


FIGURE 6 – Diagramme d'équilibre de l'eau, volume-pression.

On peut donner du sens au segment  $AB$  reliant ces deux courbes : on est à la température  $T$  choisie et à la pression d'équilibre  $p_e(T)$ , avec un volume intermédiaire entre celui du liquide et celui du gaz ; on peut donc considérer qu'il s'agit d'un mélange diphasé. Précisons les choses.

Le point  $A$  correspond à du liquide à  $T$  sous  $p_e(T)$  de volume  $V_A = m u_\ell(T, p_e(T))$  où  $m$  est la masse et  $u_\ell(T, p_e(T))$  le volume massique du liquide à l'équilibre. De même le point  $B$  correspond à du gaz à  $T$  sous  $p_e(T)$  de volume  $V_B = m u_g(T, p_e(T))$  où  $u_g(T, p_e(T))$  le volume massique du gaz à l'équilibre.

Un mélange diphasé, représenté par le point  $M$ , contenant la masse  $m x$  de gaz et la masse  $m(1-x)$  de liquide ( $x$  est la *fraction massique ou molaire* de gaz) a pour volume la somme de celui du gaz et de celui du liquide lesquels sont proportionnels aux masses. On a donc :

$$V_M = m x u_g(T, p_e(T)) + m(1-x) u_\ell(T, p_e(T)) = x V_B + (1-x) V_A$$

que l'on peut reformuler ainsi, en vu d'une interprétation graphique :

$$V_M - V_A = x(V_B - V_A)$$

$$AM = x AB$$

ce qui montre que la fraction molaire de gaz se lit graphiquement comme le rapport des longueurs des segments  $AM$  et  $AB$ .

Il est intéressant de noter (en pointillés rouge ici) sur ce diagramme l'ensemble des points  $A$  pour toutes les températures inférieures à la température critique qui dessine la *courbe d'ébullition* et celui des points  $B$  (*courbe de rosée*).

### • Diagramme volume-température-pression.

Le fin du fin est bien entendu une représentation en trois dimensions (volume massique, température, pression) sous forme d'une surface en perspective (figure 7 p. 21), dont les deux diagrammes précédents sont les projections sur deux plans particuliers.

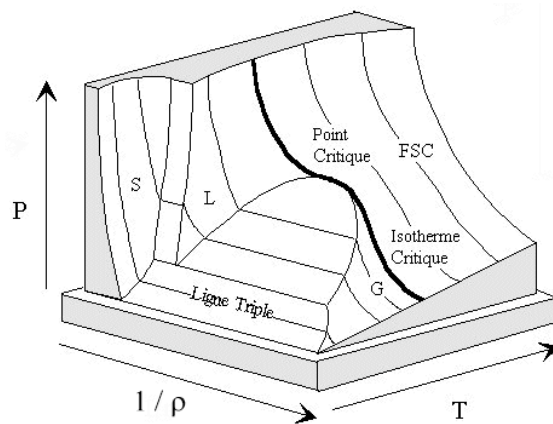


FIGURE 7 – Diagramme volume-température-pression.

Il me semble inutile de commenter la chose, je fais confiance au lecteur.

### • Cas particuliers.

Il arrive fréquemment que le corps pur étudié existe, en phase solide sous deux formes possibles, en général deux architectures cristallines différentes. Dans ce cas il y a quatre phases possibles, donc six<sup>9</sup> équilibres binaires possibles et quatre<sup>10</sup> points triples possibles.

Voici le diagramme température-pression correspondant au soufre (figure 8 p. 22) :

9. nombre de combinaisons de deux états parmi quatre, soit  $C_4^2 = \binom{4}{2} = \frac{4 \cdot 3}{1 \cdot 2} = 6$

10. nombre de combinaisons de trois états parmi quatre, soit  $C_4^3 = \binom{4}{3} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 4$

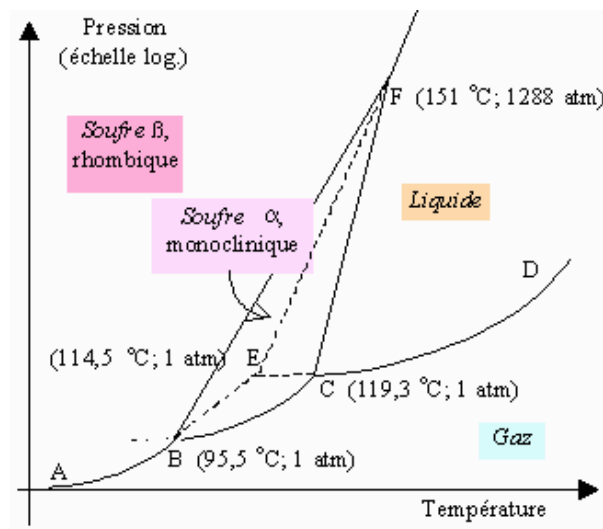


FIGURE 8 – Diagramme température-pression du soufre.

Dans le triangle  $BCF$  correspondant à la zone de stabilité du soufre  $\alpha$ , figurent en pointillés les prolongations de trois courbes d'équilibre se coupant en un point triple, car on peut observer ces états de façon métastable.

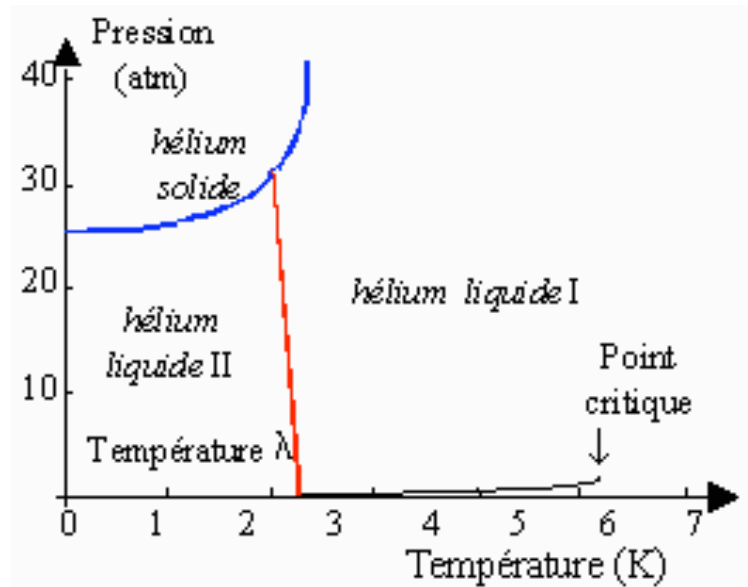


FIGURE 9 – Diagramme température-pression de l'hélium.

Citons aussi le cas de l'hélium qui ne possède pas de point triple et qui reste liquide

jusqu'au zéro absolu, pourvu que la pression ne soit pas trop élevée (voir son diagramme température-pression (figure 9 p. 22))

La zone de stabilité du liquide est scindée en deux par une courbe correspondant à une transition de seconde espèce (voir le paragraphe 3.g p. 36) entre l'hélium liquide normal et l'hélium liquide superfluide aux propriétés bien étranges.

### 3.c Enthalpie massique de changement d'état.

- **Définition.**

Intéressons-nous maintenant à l'énergétique du changement d'état. Considérons la transformation effectuée à une température constante  $T$  (bain thermostaté par exemple) et sous la pression d'équilibre  $p_e(T)$  au cours de laquelle, par une simple modification du volume disponible, une masse unité d'un corps pur passe lentement et progressivement d'un état 1 (solide ou liquide) de volume (massique)  $v_1$  à un état 2 (liquide ou gaz, voire solide s'il existe plusieurs états solides différents) de volume  $v_2$ , les états intermédiaires étant des états diphasés dont la fraction massique  $x$  d'état 2 passe de  $x = 0$  à  $x = 1$ . Cette transformation est réversible (il suffit de faire varier le volume dans l'autre sens tout aussi lentement qu'à l'aller). Par définition, on appelle *chaleur latente* la chaleur fournie au corps pur dans cette transformation ; on la note traditionnellement  $L_{1 \rightarrow 2}$  ou  $L$  s'il n'y a pas d'ambiguïté.

- **Variation des fonctions d'état.**

Pour cette transformation, calculons la variation d'enthalpie massique  $h$  (on note fréquemment les valeurs massiques par une minuscule) :

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \delta Q_{\text{rev.}} + \int v dp = L + 0$$

car dans cette transformation, la pression est constante. En considérant  $h$  comme fonction de la température et de la pression, il faut lire :

$$h_2[T, p_e(T)] - h_1[T, p_e(T)] = L$$

et même puisque ce qui précède prouve à l'évidence que  $L$  dépend de la température :

$$h_2[T, p_e(T)] - h_1[T, p_e(T)] = L(T)$$

Cette relation explique pourquoi on préfère appeler  $L$  *enthalpie massique de changement d'état*.

De la même façon, compte tenu que la pression est constante et égale à  $p_e(T)$ , on a pour l'énergie interne massique :

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \delta Q_{\text{rev.}} - \int p dv = L - p_e(T) (v_2 - v_1) = L - p_e(T) \Delta v$$

qu'il faut lire ainsi :

$$u_2[T, p_e(T)] - u_1[T, p_e(T)] = L(T) - p_e(T) [v_2(T, p_e(T)) - v_1(T, p_e(T))]$$

où, par exemple, la fonction  $v_1(T, p_e(T))$  est la conséquence de l'équation d'état appliquée à l'état 1.

De même pour l'entropie, la transformation étant réversible :

$$\Delta s = \frac{\delta Q_{\text{rev.}}}{T} = \frac{L}{T}$$

$$s_2[T, p_e(T)] - s_1[T, p_e(T)] = \frac{L(T)}{T}$$

On en déduira aussi pour l'énergie libre et l'enthalpie libre, en tenant compte que la température est constante :

$$\Delta f = \Delta(u - T s) = \Delta u - T \Delta s = -p_e(T) \Delta v$$

$$\Delta g = \Delta(h - T s) = \Delta h - T \Delta s = 0$$

On retrouve dans le dernier résultat la condition d'existence, établie plus haut, de l'équilibre diphasé.

• **Variation avec la température de l'enthalpie de changement d'état.**

On part de la relation  $L(T) = h_2[T, p_e(T)] - h_1[T, p_e(T)]$ . Or dans le cas d'une phase condensée, on sait qu'en bonne approximation, la pression ne joue en pratique aucun rôle et que  $h$  ne dépend que de  $T$  et qu'il en est de même, toujours en bonne approximation, celle du gaz parfait ; dans le cas d'une phase condensée, on note traditionnellement  $\frac{dh}{dT} = c$  et pour un gaz  $\frac{dh}{dT} = c_P$  ; nous noterons ici tout simplement  $c_1$  et  $c_2$  pour les phases 1 et 2.

On a donc, en dérivant  $L(T) = h_2(T) - h_1(T)$  :

$$\frac{dL}{dT} = c_2 - c_1$$

Dans le cadre de cette approximation et comme dans de nombreux cas les capacités thermiques massiques varient lentement avec la température (sauf près du point critique) et  $L(T)$  n'est jamais trop éloignée d'une fonction affine. L'expérience prouve qu'elle est décroissante (donc  $c_1 > c_2$ ), ce qui n'est guère surprenant dans le cas liquide-gaz car, à la température critique, la différence entre liquide et gaz disparaît et donc la chaleur latente s'annule. Enfin l'expérience donne souvent une décroissance affine tant qu'on est assez loin du point critique, suivie d'une « plongée » rapide vers zéro. Ce comportement est illustré pour quelques corps sur la figure 10 p. 25



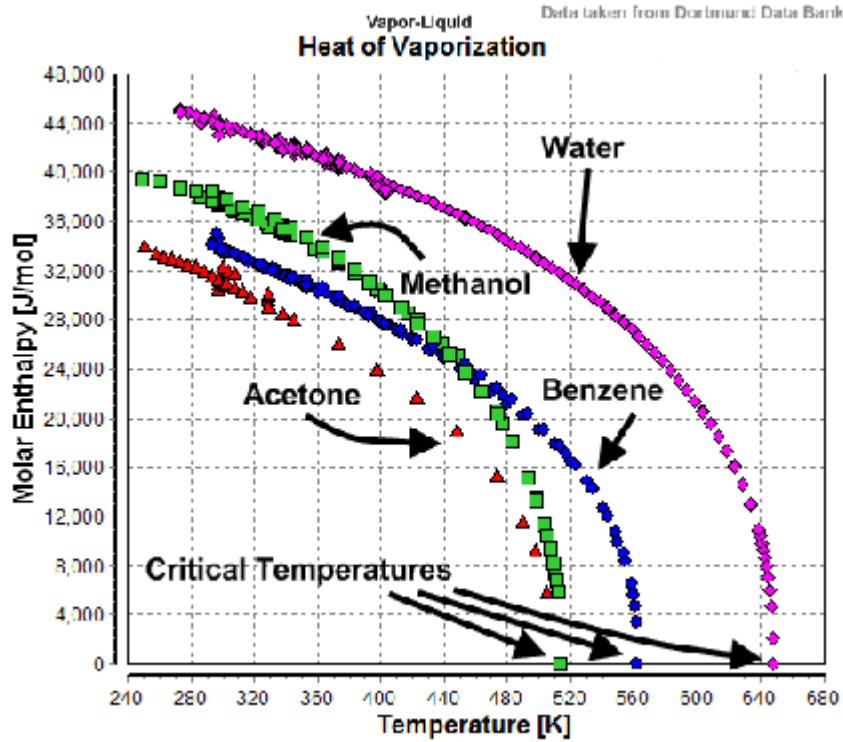


FIGURE 10 – Variation avec la température de l'enthalpie de vaporisation.

Remarque : on aurait pu trouver le résultat  $\frac{dL}{dT} = c_2 - c_1$  de façon plus physique en considérant, dans la même hypothèse que les enthalpies ne dépendent que de la température, un cycle portant sur la masse unité du corps pur étudié. On parlera, pour fixer les idées, de l'équilibre liquide-gaz.

- état A liquide à  $T$  sous  $p_e(T)$
- état B liquide à  $T + dT$  sous  $p_e(T + dT)$  ; on a  $h_B - h_A = c_1 dT$
- état C gaz à  $T + dT$  sous  $p_e(T + dT)$  ; on a  $h_C - h_B = L(T + dT) = L(T) + dL$
- état D gaz à  $T$  sous  $p_e(T)$  ; on a  $h_D - h_C = -c_2 dT$
- retour à l'état A ; on a  $h_A - h_D = -L(T)$

On a, par sommation des variations d'enthalpie :

$$0 = (h_B - h_A) + (h_C - h_B) + (h_D - h_C) + (h_A - h_D) = c_1 dT + L(T) + dL - c_2 dT - L(T)$$

$$(c_2 - c_1) dT = dL$$

$$c_2 - c_1 = \frac{dL}{dT}$$

Mais bien sûr, on reste sur sa faim car la formule a été démontrée dans un cas particulier. Que faire si pour l'une et/ou l'autre des phases, l'enthalpie dépend aussi de la pression ?

L'important est de pouvoir calculer la variation d'enthalpie entre  $T$  et  $T + dT$  en restant constamment à la pression d'équilibre sans changer de phase (voir la « philosophie » des deux méthodes de calcul ci-dessus). Sans indiquer d'indice 1 ou 2, on doit savoir calculer  $\Delta h = h[T + dT, p_e(T + dT)] - h[T, p_e(T)]$ , qui pour une phase donnée, ne dépend, à la simple lecture, que de  $T$  et  $dT$  et qui, bien sûr est un infiniment petit en  $dT$ , on doit donc pouvoir écrire :

$$\Delta h = h[T + dT, p_e(T + dT)] - h[T, p_e(T)] = c(T) dT$$

et l'on appelle le coefficient  $c(T)$  ainsi introduit *capacité thermique massique le long de la courbe de rosée*, ou d'ébullition, selon le cas. Comment en avoir une expression ?

La réponse se trouve dans le chapitre E-IV, dans les paragraphes relatifs aux coefficients calorimétriques. Exprimé en grandeurs massiques, si l'on définit, en remplaçant le traditionnel  $h dp$  par  $k dp$  pour éviter la confusion avec l'enthalpie massique,  $c_p$  et  $k$  par :

$$\delta Q_{\text{rév.}} = T ds = c_p(T, p) dT + k dp$$

on a alors :

$$dh = T ds + v(T, p) dp = c_p(T, p) dT + [k + v(T, p)] dp$$

et l'on démontre (voir bien sûr le chapitre E-IV mais aussi le rappel au paragraphe 2.e p. 14) que  $k = -T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$ , d'où :

$$dh = T ds + v dp = c_p(T, p) dT + \left[ v(T, p) - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \right] dp$$

On en déduit donc concernant notre problématique, en assimilant, au second ordre près en  $dT$  puisqu'on passera à la limite, différence et différentielle :

$$c(T) dT = h[T + dT, p_e(T + dT)] - h[T, p_e(T)] = dh[T, p_e(T)]$$

$$c(T) dT = c_p[T, p_e(T)] dT + \left[ v[T, p_e(T)] - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \right] dp_e(T)$$

$$c(T) dT = c_p[T, p_e(T)] dT + \left[ v[T, p_e(T)] - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \right] \frac{dp_e}{dT} dT$$

$$c(T) = c_p[T, p_e(T)] + \left[ v[T, p_e(T)] - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \right] \frac{dp_e}{dT}$$

où  $\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$  est calculé en  $T$  et  $p_e(T)$ . Simplifions en :

$$c = c_p + \left( v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \right) \frac{dp_e}{dT} \quad \text{calculé en } [T, p_e(T)]$$

La relation  $\frac{dL}{dT} = c_2 - c_1$  fait intervenir en toute rigueur les capacités thermiques massiques ainsi définies. Les calculer demande de connaître pour chaque phase l'équation d'état ( $v(T, p)$ ), les propriétés thermiques ( $c_p(t, p)$ ) et aussi la connaissance expérimentale de  $p_e(T)$ . C'est dire que cette relation est largement concurrencée par l'étude expérimentale directe de la fonction  $L(T)$  et ne peut servir que de façon « pointue » pour vérifier la cohérence de résultats expérimentaux divers.

### 3.d Formule de CLAPEYRON.

• **démonstration de la formule.**

La formule que nous allons démontrer montre que les fonctions  $p_e(T)$  (pression d'équilibre en fonction de la température) et  $L(T)$  (enthalpie massique de changement d'état) sont liées. C'est important de le savoir quand on procède à l'étude expérimentale de ces deux grandeurs car on doit vérifier que les résultats expérimentaux sont conformes à la relation théorique.

Le raisonnement qui suit peut s'appuyer sur le cycle utilisé dans le paragraphe précédent et pour lequel on calcule cette fois les variations d'enthalpie libre massique  $g$ . Pour les étapes  $BC$  et  $DA$ , on sait que  $g$  ne varie pas et ce qui suit revient à dire que  $g_B - g_A = g_C - g_D$ ; on laisse le lecteur se convaincre de l'identité des points de vue.

La fonction qui, à la température  $T$ , associe la pression d'équilibre  $p_e(T)$  est la solution de  $g_2(p_e, T) = g_1(p_e, T)$ . Dérivons ou plutôt prenons la différentielle de cette relation, valable quelque soit  $T$ , on tire :

$$\left. \frac{\partial g_2}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial g_2}{\partial p} \right|_T dp_e = \left. \frac{\partial g_1}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial g_1}{\partial p} \right|_T dp_e$$

Or on sait, en adaptant aux valeurs massiques, que  $dg = -sdT + v dp$  d'où  $\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_v = -s$  et  $\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = v$ ; le relation précédente devient donc :

$$-s_2(p_e, T) dT + v_2(p_e, T) dp_e = -s_1(p_e, T) dT + v_1(p_e, T) dp_e$$

$$[v_2(p_e, T) - v_1(p_e, T)] \frac{dp_e}{dT} = [s_2(p_e, T) - s_1(p_e, T)]$$

Or on sait que  $s_2(p_e, T) - s_1(p_e, T) = L_{1 \rightarrow 2}(T)/T$ , donc, en allégeant les notations :

$$\boxed{L_{1 \rightarrow 2} = T (v_2 - v_1) \frac{dp_e}{dT}}$$

relation très importante qui montre le lien existant entre pente du diagramme d'équilibre et chaleur latente.

• **Exemple d'application.**

Considérons l'équilibre liquide-gaz ou solide-gaz :

On peut faire les approximations suivantes, valables tant qu'on est pas trop près du point critique :

- le volume massique de la phase condensée est négligeable devant celui du gaz, donc  $v_2 - v_1 \approx v_2$
- le gaz se comporte comme un gaz parfait, donc  $p_e V = (m/M) RT$  et  $v_2 = V/m = (RT/M p_e)$
- $L_{1 \rightarrow 2}$  est fonction affine décroissante de  $T$ , qu'on note  $A - BT$

La formule de CLAPEYRON devient :

$$A - BT = \frac{RT^2}{M p_e} \frac{dp_e}{dT}$$

soit

$$\frac{1}{p_e} dp_e = \frac{M(A - BT)}{RT^2} dT$$

et, en intégrant

$$\ln(p_e) = -\frac{MA}{RT} - \frac{MB}{R} \ln(T) + C$$

où  $C$  est une constante. Curieusement, cette formule, dite formule de DUPRÉ dont l'établissement repose sur des hypothèses valables loin du point critique, donne un bon accord avec l'expérience du point triple au point critique car les erreurs commises en s'en approchant se compensent.

• **Application au point triple.**

Au point triple de l'eau ( $T_T = 0,01$  K et  $p_T = 612$  Pa), les volumes massiques sont  $v_s = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  pour le solide et  $v_l = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  pour le liquide ; pour le gaz, le modèle du gaz parfait avec une masse molaire  $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  donne  $v_g = \frac{RT_T}{M p_T} = 206 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Remarque : l'eau est un des rares corps purs pour lesquels le solide soit plus volumineux que le liquide.

Au point triple, les enthalpies massiques de changement d'état sont  $L_{s \rightarrow l} = h_l - h_s$  pour la fusion,  $L_{l \rightarrow g} = h_g - h_l$  pour la vaporisation et  $L_{s \rightarrow g} = h_g - h_s$  pour la sublimation. On remarque aisément que  $L_{s \rightarrow g} = L_{s \rightarrow l} + L_{l \rightarrow g}$ . Les tables donnent, au point triple  $L_{s \rightarrow l} = 0,34 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $L_{l \rightarrow g} = 2,50 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$  et donc  $L_{s \rightarrow g} = 2,84 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

La formule de CLAPEYRON donne pour pente à la courbe d'équilibre solide-liquide :

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{L_{s \rightarrow l}}{T_T (v_l - v_s)} = \frac{0,34 \cdot 10^6}{273 \times (1,00 - 1,09) 10^{-3}} = -13,8 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

penne qui est exceptionnellement négative et de grande valeur absolue (138 bars/K). De même pour la courbe solide-gaz :

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{L_{s \rightarrow g}}{T_T (v_g - v_s)} = \frac{2,84 \cdot 10^6}{273 \times (206 - 1,09) 10^{-3}} = 50,7 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

et pour la courbe d'équilibre liquide-gaz :

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{L_{l \rightarrow g}}{T_T (v_l - v_s)} = \frac{2,50 \cdot 10^6}{273 \times (206 - 1,00) 10^{-3}} = 44,7 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

ce qui explique les observations que l'on peut faire sur la figure 5 p. 19 : quand les échelles sont telles que les courbes de sublimation et de vaporisation ont des pentes lisibles, ni trop petites, ni trop grandes, alors la courbe de fusion semble quasiment verticale. Par ailleurs quand on passe, au point triple, de la courbe de sublimation à celle de vaporisation, il y a un point anguleux dans le sens où la pente décroît.

### 3.e Thermodynamique des équilibre diphasés.

- Expression des fonctions d'état.

Si l'on veut étudier des transformations faisant intervenir des mélanges diphasés, comme une détente adiabatique réversible d'un mélange liquide-gaz, la meilleure démarche est encore de calculer a priori les fonctions d'état en fonction de paramètres d'état que sont la température  $T$ , la pression  $p$ , le volume  $V$  ou mieux le volume massique  $v$  et ici la fraction massique de gaz  $x$ .

Pour l'état condensé (liquide dans l'exemple choisi), on sait que en très bonne approximation, énergie interne et enthalpie sont égales et que la pression ne joue aucun rôle ; la donnée de la capacité thermique massique, notée  $c_1(T)$  suffit à déterminer à partir d'une température arbitraire de référence, notée  $T_0$ , les différentes fonctions d'état massiques. Rappelons les résultats sans démonstration (on s'y est attardé dans les chapitres précédents) avec l'indice l comme liquide :

$$u_l(T) = h_l(T) = u_l(T_0) + \int_{T_0}^T c_1(\tilde{T}) d\tilde{T}$$

$$s_l(T) = s_l(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_1(\tilde{T})}{\tilde{T}} d\tilde{T}$$

Pour fixer les idées supposons  $c_1(T)$  constante et notée  $c_1$  ; on saurait gérer le cas où  $c_1(T)$  serait donnée de façon polynomiale mais les calculs seraient plus complexes sans changer l'utilisation théorique que l'on ferait des résultats. On fait simple ici pour être lisible. Donc :

$$u_l(T) = h_l(T) = u_l(T_0) + c_1 (T - T_0)$$

$$s_l(T) = s_l(T_0) + c_1 \ln \left( \frac{T}{T_0} \right)$$

Pour un mélange diphasé à  $T$ , sous  $p_e(T)$ , on part de l'état de référence précédent (liquide à  $T_0$ ), on passe par l'état liquide à  $T$  sous  $p_e(T)$  et l'on vaporise une masse  $x$ ; or on a vu plus haut que lorsque la masse unité se vaporise  $h$  varie de  $L(T)$ ,  $s$  de  $L(T)/T$  et  $u$  de  $L(T) - p_e(T)(v_{\text{gaz}} - v_{\text{liq.}})$ ; pour ce dernier résultat, en raisonnant comme dans l'application de la formule de CLAPEYRON et en notant  $r = R/M$ , on a  $(v_{\text{gaz}} - v_{\text{liq.}}) \approx rT/p_e$  et donc  $u$  varie de  $L(T) - rT$ . En conclusion, les fonctions d'état massiques d'un équilibre diphasé à  $T$ , sous  $p_e(T)$  de fraction massique de gaz  $x$  sont, avec l'indice m comme mélange :

$$u_m(T, x) = u_l(T_0) + c_1 (T - T_0) + x [L(T) - rT]$$

$$h_m(T, x) = u_l(T_0) + c_1 (T - T_0) + x L(T)$$

$$s_m(T, x) = s_l(T_0) + c_1 \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + x \frac{L(T)}{T}$$

Remarquons qu'en donnant à  $x$  la valeur 1 dans ces relations, on décrit l'état gazeux à  $T$  sous  $p_e(T)$ .

Pour un état gazeux sous la pression  $p_e(T)$  mais à une température  $T'$  supérieure à  $T$  (voir diagramme d'équilibre température-pression), en partant du même état de référence (liquide à  $T_0$  en passant par l'état intermédiaire gaz à  $T$  sous  $p_e(T)$  puis en changeant la température à pression constante, étape au cours de laquelle  $u$  et  $h$  varient, dans le modèle du gaz parfait à capacités thermiques constantes, que nous prenons ici, de  $(c_2 - r)(T' - T)$  et  $c_2(T' - T)$  et  $s$  varie de  $c_2 \ln(T'/T)$ . En conclusion, les fonctions d'état massiques d'un gaz à  $T'$ , sous  $p = p_e(T)$  sont, avec l'indice g comme gaz :

$$u_g(T') = u_l(T_0) + c_1 (T - T_0) + [L(T) - rT] + (c_2 - r)(T' - T)$$

$$h_g(T') = u_l(T_0) + c_1 (T - T_0) + L(T) + c_2 (T' - T)$$

$$s_g[T', p_e(T)] = s_l(T_0) + c_1 \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \frac{L(T)}{T} + c_2 \ln \left( \frac{T'}{T} \right)$$

Remarque : la rédaction de ce qui précède est dense ; c'est volontaire, le lecteur ne doit pas survoler les calculs, il faut donc ralentir sa lecture et même le pousser à sortir papier et crayon pour détailler les calculs. Suivra-t-il mes conseils ?

- **Exemple d'application : caractéristique d'un fréon.**

A titre d'exemple, nous étudierons le fonctionnement du réfrigérateur décrit au chapitre E-IV. La première étape est la collecte de données cohérentes sur le fluide utilisé, par exemple un fréon ou CFC (carbone fluoro-chloré). Les deux changements d'état se font l'un à une température supérieure à celle de l'air ambiant en été, disons 310 K (37°C),

l'autre à une température inférieure à celle de la chambre froide du réfrigérateur disons 260 K (-13°C).

Les calculs qui suivront résultent des relations précédemment établies supposées maîtrisées ; ils seront donc présentés de façon brute.

Sur l'exemple<sup>11</sup> choisi, les données consignées dans un diagramme, non reproduit ici, se ramènent, avec comme unités respectives le  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  et le  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à :

- état liquide à  $T_0 = 260$  K sous  $p_e(T_0)$  : enthalpie massique  $h_0$  et entropie massique  $s_0$  :
- état gazeux à  $T_0 = 260$  K sous  $p_e(T_0)$  : enthalpie massique  $h_0 + 280$  et entropie massique  $s_0 + 1,08$  :
- état liquide à  $T_1 = 310$  K sous  $p_e(T_1)$  : enthalpie massique  $h_0 + 60$  et entropie massique  $s_0 + 0,21$  :
- état gazeux à  $T_1 = 310$  K sous  $p_e(T_1)$  : enthalpie massique  $h_0 + 310$  et entropie massique  $s_0 + 1,02$  :

En comparant les états liquide et gazeux à même température, on a d'une part

$$L(T_0) = (h_0 + 280) - h_0 = 280 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

ou encore

$$L(T_0) = T_0 [(s_0 + 1,77) - s_0] = 260 \times 1,08 = 281 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

et d'autre part

$$L(T_1) = (h_0 + 310) - (h_0 + 60) = 250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

ou encore

$$L(T_1) = T_1 [(s_0 + 1,02) - (s_0 + 0,21)] = 310 \times 0,81 = 251 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

où les différences minimales résultent des incertitudes de lecture.

Dans l'hypothèse de valeurs constantes, les capacités thermiques molaires le long de la courbe d'ébullition et de rosée sont d'une part pour le liquide

$$c_1 = \frac{(h_0 + 60) - h_0}{310 - 260} = \frac{60}{50} = 1,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

ou encore

$$c_1 = \frac{(s_0 + 0,21) - s_0}{\ln \frac{310}{260}} = \frac{0,21}{0,176} = 1,19 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

et la cohérence des résultats valide l'hypothèse de travail ; d'autre part pour le gaz

$$c_2 = \frac{(h_0 + 310) - (h_0 + 280)}{310 - 260} = \frac{30}{50} = 0,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

---

11. En toute honnêteté, je n'ai trouvé jusqu'ici que des tableaux de données incomplets et ai reconstruit un ensemble plausible pour ne pas retarder la « livraison » de ce chapitre.

par contre ici, on ne peut pas passer de la même façon par l'entropie car celle du gaz dépend aussi de la pression.

On peut aussi passer par

$$c_2 - c_1 = \frac{L(T_1) - L(T_0)}{T_1 - T_0} = \frac{280 - 250}{310 - 260} = -\frac{30}{50} = -0,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

qui est bien compatible avec les résultats précédents.

Remarque : si l'on doute de la constance de  $c_1$  ou  $c_2$ , il suffit de relever dans les données expérimentales les enthalpies sur les courbes d'ébullition et de rosée tous les 5 degrés de 260 K à 310 K pour se faire une idée plus précise.

L'étude du diagramme, non reproduit ici, montre que le liquide est quasiment incompressible et que le gaz est quasiment parfait et les capacités thermiques calculées se confondent<sup>12</sup> avec les capacités massiques à pression constante.

Par ailleurs, la masse molaire est telle que  $r = R/M = 0,080 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Une dernière vérification s'impose, celle des pressions d'équilibre. La formule de DUPRÉ adaptée au contexte donne :

$$\ln \frac{p_e(T_1)}{p_e(T_0)} = \frac{L(T_0)}{r} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{c_1 - c_0}{r} \ln \frac{T_1}{T_0}$$

$$\ln \frac{p_e(T_1)}{p_e(T_0)} = \frac{280}{0,080} \times \frac{50}{310 \times 260} - \frac{1,2 - 0,6}{0,080} \times \frac{310}{260} = 0,85$$

$$\frac{p_e(T_1)}{p_e(T_0)} = 2,34$$

Les résultats du diagramme donnent  $p_e(T_0) = 3,0 \text{ atm.}$  et  $p_e(T_1) = 7,0 \text{ atm.}$  ce qui est bien compatible avec le résultat précédent.

### • Exemple d'application : cycle d'un réfrigérateur.

On renvoie le lecteur au chapitre E-IV pour des explications plus détaillées. On rappelle toutefois que dans un écoulement permanent, dans chacun des organes traversés, la variation d'enthalpie massique  $\Delta h$  est somme de l'échange thermique  $q$  pendant le temps de passage de la masse unité et de l'échange mécanique  $w$  éventuel *en plus des ceux exercés en amont et en aval par le reste du fluide.*

Le premier organe du réfrigérateur est le détendeur (détente de JOULE-THOMSON sans échange thermique ni mécanique). Le fluide entre à l'état liquide à  $T_1$  sous  $p_e(T_1)$  et ressort

---

12. On part de  $c = c_p + \left( v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \right)$  démontré plus haut avec  $v$  constant et négligeable pour le liquide, en  $1/T$  pour le gaz.



sous forme d'un mélange diphasé liquide avec des bulles) à  $T_0$  sous  $p_e(T_0)$  de fraction massique de gaz  $x_0$ . Dans cette détente, on sait que l'enthalpie se conserve et l'on peut affirmer que :

$$h_l(T_1) = h_m(T_0, x_0)$$

soit, en se servant des expressions établies plus haut :

$$u_l(T_0) + c_1 (T_1 - T_0) = u_l(T_0) + x_0 L(T_0)$$

$$x_0 = \frac{c_1 (T_1 - T_0)}{L(T_0)} = \frac{1,2 \times 50}{280} = 0,214$$

Le deuxième organe est l'évaporateur, un serpentín en contact avec l'intérieur du réfrigérateur qui est à environ 275 K soit 2°C donc plus chaud que le fluide ; il lui fournit donc par unité de masse de fluide une chaleur  $q_f$  qui sert dans la première partie à évaporer à  $T_0$  sous  $p_e(T_0)$  le reste de liquide puis, la pression étant homogène, à échauffer le gaz à pression constante jusque  $T'_0$  égal disons à 265 K (plus le débit est lent, plus le gaz s'échauffe ; en pratique un capteur thermique asservit la vitesse du compresseur pour maintenir cette valeur pré-établie). En vertu du rappel ci-dessus, on a :

$$q_f = \Delta h = h_g(T'_0) - h_m(T_0, x_0) = [u_l(T_0) + L(T_0) + c_2 (T'_0 - T_0)] - [u_l(T_0) + x_0 L(T_0)]$$

$$q_f = (1 - x_0) L(T_0) + c_2 (T'_0 - T_0) = 0,786 \times 280 + 0,6 \times 5 = 223 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Les parois du serpentín étant fixes, aucun échange mécanique n'a lieu, hormis les travaux amont et aval.

Le troisième organe est le compresseur dont le fonctionnement, ni trop lent, ni trop rapide s'approche d'un fonctionnement adiabatique réversible. Il en sort du gaz à la pression  $p_e(T_1)$  mais à une température  $T'_1$  plus élevée que  $T_1$  ; on a donc :

$$s_g(T'_0) = s_g(T'_1)$$

$$s_l(T_0) + \frac{L(T_0)}{T_0} + c_2 \ln \left( \frac{T'_0}{T_0} \right) = s_l(T_0) + c_1 \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) + \frac{L(T_1)}{T_1} + c_2 \ln \left( \frac{T'_1}{T_1} \right)$$

$$c_2 \ln \left( \frac{T'_1}{T_1} \right) = \frac{L(T_0)}{T_0} + c_2 \ln \left( \frac{T'_0}{T_0} \right) - c_1 \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) - \frac{L(T_1)}{T_1}$$

$$c_2 \ln \left( \frac{T'_1}{T_1} \right) = \frac{280}{260} + 0,6 \ln \left( \frac{265}{260} \right) - 1,2 \ln \left( \frac{310}{260} \right) - \frac{250}{310}$$

$$c_2 \ln \left( \frac{T'_1}{T_1} \right) = 1,077 + 0,011 - 0,211 - 0,806 = 0,071 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\left( \frac{T'_1}{T_1} \right) = 1,074$$

$$T'_1 = 1,074 \times 310 = 333 \text{ K}$$

Puisque la transformation est adiabatique, on a par unité de masse de fluide et en vertu du même rappel :

$$\begin{aligned}
 w &= \Delta h = h_g(T'_1) - h_g(T'_0) \\
 w &= [c_1(T_1 - T_0) + L(T_1) + c_2(T'_1 - T_1)] - [L(T_0) + c_2(T'_0 - T_0)] \\
 w &= 1,2 \times 50 + 250 + 0,6 \times 23 - 280 - 0,6 \times 5 \\
 w &= 60 + 250 + 13,8 - 280 - 3,0 = 40,8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

Le quatrième organe est le condenseur, un serpentín sans échange mécanique, où le fluide, plus chaud que l'air ambiant (disons à 300 K soit 23°C), se refroidit à pression constante et homogène  $p_e(T_1)$  de  $T'_1$  à  $T_1$  puis se liquéfie totalement à  $T_1$  sous  $p_e(T_1)$ . Il reçoit, par unité de masse de fluide un chaleur algébrique négative :

$$\begin{aligned}
 q_c &= \Delta h = h_l(T_1) - h_g(T'_1) = [c_1(T_1 - T_0)] - [c_1(T_1 - T_0) + L(T_1) + c_2(T' - T)] \\
 q_c &= -L(T_1) - c_2(T' - T) = -250 - 0,6 \times 23 = -263,8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

On doit normalement avoir  $w + q_c + q_f = 0$  et l'on trouve... roulement de tambours... :

$$w + q_c + q_f = (40,8 + 223) - 263,8 = 0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

C'est beau la physique, non ?

L'efficacité thermodynamique de ce cycle est  $e = q_f/w = 263,8/40,8 = 6,5$  ce qui est plutôt bien comparé à l'efficacité maximale entre  $T_c = 300$  K, température de l'air ambiant, et  $T_f = 275$  K, température de la chambre froide, rendement maximum qui est (cf chapitre E-IV)  $T_f/(T_c - T_f) = 275/25 = 11$ ; cela dit, l'efficacité réelle est plus faible car il faut la multiplier par le rendement du moteur électrique.

On a conscience d'avoir effectué beaucoup de calculs, mais c'est pour monter qu'avec l'expression a priori des fonctions d'état des différents états possibles, on peut vraiment répondre à pratiquement toutes les questions.

### 3.f Vaporisation et ébullition.

Imaginons un mélange diphasé maintenu à température  $T$  constante dans un bain thermostaté et donc sous la pression  $p_e(T)$  et ce dans un récipient de volume variable. Si le volume croît et s'il n'y avait pas de changement d'état, le volume du liquide, incompressible, serait constant, celui du gaz augmenterait et, à température constante, sa pression diminuerait; il faut donc que du liquide se vaporise pour que la pression du gaz remonte à la pression d'équilibre. Ceci peut se faire de deux façons, possiblement simultanées : par dégagement de vapeur à la surface du liquide et par formation de bulles de gaz au sein du liquide, celles-ci remontant ensuite en surface, grâce à la poussée d'ARCHIMÈDE, pour y crever. C'est ce dernier phénomène que l'on appelle *ébullition* et dont nous allons discuter la possibilité.

Prenons le cas de l'eau à 100°C surmontée uniquement de vapeur d'eau dans un récipient d'une profondeur  $h$  de dix centimètres placée sous  $p_e(100^\circ\text{C}) = 1 \text{ atm.} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ; nous verrons un peu plus loin, qu'à cause de phénomènes de capillarité, les bulles se forment préférentiellement sur les défauts du fond du récipient, sous dix centimètres d'eau sous une pression plus grande que la pression en surface de  $\rho g h = 10^3 \text{ Pa}$ .

A cela ajoutons le fait que les lois de la capillarité affirment que la pression du gaz dans une bulle de rayon  $r$  surpassent la pression de l'eau d'une quantité  $2A/r$  où, à 100°C, la *tension superficielle*  $A$  vaut  $6 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  environ, ce qui donne pour une aspérité de  $10 \mu\text{m}$  correspondant à un récipient en bon état, une surpression de l'ordre de  $10^4 \text{ Pa}$ . Globalement la pression dans la bulle est plus grande qu'en surface d'environ  $10^4 \text{ Pa}$  ce qui suppose pour que l'équilibre diphasé puisse exister que la température de la bulle et de l'eau à proximité soit supérieure à 100°C. Dans un bain thermostaté, ce ne sera pas possible, au dessus d'une flamme, si.

La formule de CLAPEYRON permet de calculer la température nécessaire, avec les approximations classiques dans le cas liquide-gaz (cf supra) :

$$L = T(v_g - v_l) \frac{dp_e}{dT} \approx T v_g \frac{dp_e}{dT} \approx T \frac{RT}{M p_e} \frac{dp_e}{dT}$$

$$dT \approx \frac{RT^2 dp_e}{M L p_e}$$

soit avec  $p_e \sim 10^5 \text{ Pa}$ ,  $dp_e \sim 10^4 \text{ Pa}$ ,  $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 373 \text{ K}$ , avec  $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$  et  $L \sim 2 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$  à 100°C, on tire  $dT \approx 3 \text{ K}$ . Comprenons que les bulles se forment si l'on amène le fond du récipient à 103°C, ce qui est aisé.

Le problème se présente de façon différente si l'on chauffe de l'eau dans une casserole surmontée d'air (humide) sous  $p_e(100^\circ\text{C}) = 1 \text{ atm}$ . Tant que l'eau est à une température  $T$  inférieure à 100°C, c'est la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air qui vaut  $p_e(T)$ , la différence  $p_e(100^\circ\text{C}) - p_e(T)$  étant la pression partielle d'air sec. L'étude précédente reste valable : les bulles ne se forment qu'à 103°C (dans nos hypothèses sur les parois du récipient), or nous avons supposé l'eau à moins de 100°C; l'ébullition est donc exclue (sauf avec l'acrobatie suivante : on chauffe le fond d'un tube à essai rempli d'eau, incliné pour que seul le fond chauffe, on peut ainsi porter le fond à un peu plus de 100°C tandis que, la convection étant limitée par l'étroitesse du tube et la conduction faible car l'eau est peu conductrice, la surface peut rester à une température bien plus basse, voire 0°C avec un glaçon qui ne fond pas. Ceci n'est du reste pas paradoxal, la condition de formation des bulles reste bien la même).

Par contre si l'eau, en surface, atteint 100°C et la pression partielle de vapeur 1 atm (donc celle de l'air s'annule, ce que l'on comprend ainsi : le nuage de vapeur qui s'élève de la surface repousse l'air), on revient à la situation précédente et les bulles peuvent se former au fond. L'eau bout à 100°C sous pression normale n'est exact que dans le sens qu'à cette température la vapeur d'eau repousse l'air en surface ; par contre là où apparaissent les bulles, l'eau est plus chaude ; la température est donc inhomogène et il y a de violents mouvements de convection.

### 3.g Transitions de seconde espèce.

- **Définition.**

On a vu plus haut, au paragraphe 3.c p. 23, en notant la variation d'enthalpie massique entre la phase 1 et la phase 2 à la température  $T$  sous la pression d'équilibre  $p_e(T)$

$$\Delta h = h_2[T, p_e(T)] - h_1[T, p_e(T)]$$

et de façon analogue les autres variations de fonctions d'état massique que :

$$\Delta h = L(T)$$

$$\Delta u = L(T) - p_e(T) \Delta v$$

$$\Delta s = \frac{L(T)}{T}$$

$$\Delta f = -p_e(T) \Delta v$$

$$\Delta g = 0$$

Que se passe-t-il dans le cas particulier où  $L(T) = 0$  pour tout  $T$ ? Outre le report de  $L(T) = 0$  dans ces relations, il faut remarquer que la relation de CLAPEYRON, c'est-à-dire  $\frac{L(T)}{T} = \Delta v \frac{dp_e}{dT}$  donne (en excluant l'in vraisemblable  $p_e(T) = Cte$ )  $\Delta v = 0$ , donc dans ce contexte :

$$\Delta v = 0$$

$$\Delta u = 0$$

$$\Delta h = 0$$

$$\Delta s = 0$$

$$\Delta f = 0$$

$$\Delta g = 0$$

Une telle transition est qualifiée de *transition de seconde espèce*. Mais il semble a priori inconcevable que deux phases dont toutes les fonctions massiques sont égales puissent être différentes. C'est pourtant possible, mais dans ce cas une nouvelle question se pose, comment s'apercevoir de l'existence de ces deux phases différentes? C'est ce que verrons ci-dessous dans un exemple tiré du magnétisme.

• **Un exemple.**

L'exemple qui suit est tiré des propriétés magnétiques de la matière. Le lecteur voudra bien admettre les affirmations initiales permettant de mettre en œuvre les lois de la thermodynamique.

Pour un solide paramagnétique, on définit une densité volumique de moment dipolaire magnétique (ou *aimantation*)  $M$  ; on admet que si le champ magnétique  $B$  varie de  $dB$ , le champ magnétique fournit l'énergie volumique  $\delta W = -M dB$ . On admet aussi, sans justifications<sup>13</sup>, qu'au voisinage d'une température critique  $T_c$ , son enthalpie libre généralisée, définie par  $G = U + M B - T S$  est :

$$G(T, M) = G_0(T) + a(T - T_c) \frac{M^2}{2} + b \frac{M^4}{4}$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes positives et  $G_0(T)$  une fonction de  $T$ .

Appliquons le premier principe à une transformation élémentaire réversible. Puisqu'il s'agit d'un solide, incompressible donc, le travail des forces de pression est nul mais il faut tenir compte du travail de l'interaction magnétique  $\delta W = -M dB$  ; par ailleurs la réversibilité entraîne que  $\delta Q = T dS$ , donc

$$dU = -M dB + T dS$$

d'où :

$$dG = dU + d(M B) - d(T S) = dU + (M dB + B dM) - (T dS + S dT) = B dM - S dT$$

On en tire d'une part

$$B = \left. \frac{\partial G}{\partial M} \right|_T = a(T - T_c) M + b M^3$$

qui est l'équation d'état magnétique liant  $M$  à  $B$  et  $T$  ; et d'autre part

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_M = -G'_0(T) - a \frac{M^2}{2}$$

En l'absence de champ magnétique ( $B = 0$ ), inversons l'équation d'état, à savoir tirons  $M$  en fonction de  $T$  à partir de la relation ci-dessus simplifiée dans le contexte  $B = 0$ , d'où :

$$B = 0 = a(T - T_c) M + b M^3$$

On a comme solution évidente  $M = 0$  et aussi  $M^2 = a(T_c - T)/b$ .

---

13. Il s'agit en fait d'un développement limité poussé à un ordre élevé d'une formule plus complexe. On verra cela dans le chapitre C-XII.

Si  $T > T_c$   $M = 0$  est la seule solution (car  $a(T_c - T)/b$  est négatif) . Si  $T < T_c$ , on a en plus  $M = \pm\sqrt{a(T_c - T)/b}$ . Thermodynamiquement, la plus stable est celle qui a la plus petite enthalpie libre ; voyons donc

$$G(T, 0) = G_0(T)$$

$$G(T, \pm\sqrt{a(T_c - T)/b}) = G_0(T) + \frac{a}{2}(T - T_c) \frac{a(T_c - T)}{b} + \frac{b}{4} \left( \frac{a(T_c - T)}{b} \right)^2$$

$$G(T, \pm\sqrt{a(T_c - T)/b}) = G_0(T) - \frac{a^2}{4b}(T_c - T)^2 < G_0(T)$$

En conclusion, si  $T > T_c$ , on a  $M = 0$  et si  $T < T_c$ , on a deux solutions symétriques possibles (deux aimantations spontanées<sup>14</sup>) à savoir  $M = \pm\sqrt{a(T_c - T)/b}$ .

Considérons maintenant l'entropie comme fonction de  $T$  et  $B$  et non plus comme fonction de  $T$  et  $M$  et déduisons de ce qui précède l'entropie  $S(T, B = 0)$  puis la capacité thermique  $C(T, B = 0)$ , où, classiquement,  $C = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B$  (car on a, avec  $dB = 0$ ,  $dS(T, B) = \frac{\partial S}{\partial T} dT + 0 dB = \delta Q/T = C dT/T$ ).

Pour  $T > T_c$  et  $B = 0$ , on reporte dans  $S = -G'_0(T) - a \frac{M^2}{2}$ , la seule solution à savoir  $M = 0$ , donc

$$S(T, B = 0) = -G'_0(T)$$

$$\text{et } C(T, B = 0) = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B = -T G''_0(T)$$

Remarquons que :

$$\text{et } \lim_{T \rightarrow T_c^+} C(T, B = 0) = -T_c G''_0(T_c)$$

Pour  $T < T_c$  et  $B = 0$ , on reporte toujours dans  $S = -G'_0(T) - a \frac{M^2}{2}$ , la solution  $M = \pm\sqrt{a(T_c - T)/b}$ , donc

$$S(T, B = 0) = -G'_0(T) - \frac{a^2(T_c - T)}{2b}$$

$$\text{et } C(T, B = 0) = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B = -T G''_0(T) + \frac{a^2 T}{2b}$$

Remarquons que :

$$\text{et } \lim_{T \rightarrow T_c^-} C(T, B = 0) = -T_c G''_0(T_c) + \frac{a^2 T_c}{2b}$$

---

14. Le matériau est alors qualifié de *ferromagnétique*.

Au passage par la température critique, la capacité calorifique est discontinue avec  $\Delta C = -\frac{a^2 T_c}{2b}$ , ce que confirme l'expérience; cette discontinuité est la « signature » d'une transition de seconde espèce. Sa mesure expérimentale et la comparaison avec la valeur prédite par la théorie permet de valider le modèle.

Par contre, il est aisé de vérifier que l'entropie est continue (pas de  $\Delta S$ ) et puisqu'on sait que dans un changement d'état,  $\Delta S = Q/T = m L/T$ , on en déduit ici que  $L$  est nul. Il s'agit donc bien d'une transition de seconde espèce.

### 3.h Influence de la capillarité.

De la relation  $dg = v dp - s dT$ , on déduit que  $\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = v$

Pour un gaz parfait  $pV = nRT = \frac{m}{M} RT$  d'où  $v = \frac{V}{m} = \frac{RT}{Mp}$  et

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = \frac{RT}{Mp}$$

Si l'on intègre, à température constante, entre une pression de référence  $p_0$  et  $p$ , on en déduit

$$g(p, T) - g(p_0, T) = \frac{RT}{M} \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$$

et en reprenant la notation des chimistes  $g^0(T) = g(p_0, T)$ , on a bien, en mettant un indice « g » pour « gaz »

$$\boxed{g_g(p, T) = g_g^0(T) + \frac{RT}{M} \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)}$$

Pour un liquide, incompressible de volume massique  $v_0$  constant, la même démarche conduit à

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = v_0 \Rightarrow g(p, T) = g(p_0, T) + (p - p_0) v_0$$

Cela dit, on sait que l'ordre de grandeur des fonctions énergétiques molaires est de 100 kJ/mol, celle des masses molaires de 10 g/mol=0,01 kg/mol donc par division,  $g$  est de l'ordre de 10 MJ/kg. Or l'ordre de grandeur des masses volumiques de liquides est de 1 kg/L soit 1000 kg/m<sup>3</sup>, donc de 0,001 m<sup>3</sup>/kg pour les volumes massiques donc aux pressions ordinaires (10<sup>5</sup> Pa) les produits  $p v_0$  et  $p_0 v_0$  sont de l'ordre de 100 J/kg et sont donc négligeables.

C'est pourquoi, l'on peut écrire

$$\boxed{g_\ell(p, T) = g_\ell^0(T)}$$

On considère la formation à pression et température extérieures données la formation d'une goutte d'eau de rayon  $r$  à partir d'une masse  $m$  de vapeur. Si l'on tient compte des phénomènes énergétiques de surface, l'expression de l'enthalpie libre est :

$$G(T, p, r) = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g_\ell(T, p) + (m - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho) g_g(T, p) + 4 \pi A r^2$$

où  $\rho$  désigne la masse volumique de l'eau et  $A$  un coefficient positif.

En effet  $m_\ell = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$  est bien évidemment la masse d'une goutte d'eau de rayon  $r$  et  $m_g = m - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$  la masse de vapeur puisque le système a une masse totale  $m$ . L'enthalpie libre étant une grandeur extensive, on devrait avoir pour le mélange diphasé  $G = m_\ell g_\ell + m_g g_g$ , ce qui correspond aux deux premiers termes de l'expression proposée. Le troisième, manifestement proportionnel à la surface  $S = 4 \pi r^2$  de la goutte, doit être donc considéré comme un terme énergétique lié à l'interface liquide-vapeur. Il s'agit d'un phénomène de *tension superficielle* (on dit aussi de *capillarité*), phénomène dont la théorie sera l'objet, entre autres, du chapitre B-XII.

On sait qu'à température extérieure et pression extérieure fixées, l'enthalpie libre ne peut que diminuer. Nous sommes donc amenés à chercher dans quel sens  $G$  varie avec  $r$ . Pour ce faire, dérivons par rapport à  $r$ , à  $p$  et  $T$  constants, donc avec  $g_\ell(T, p)$  et  $g_g(T, p)$  constants :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial r} \right|_{p,T} = 4 \pi r^2 \rho (g_\ell(T, p) - g_g(T, p)) + 8 \pi A r = 4 \pi [-\rho \Delta g r + 2 A] r$$

$$\text{où } \Delta g = g_g(T, p) - g_\ell(T, p)$$

Si  $g_g(T, p) < g_\ell(T, p)$ , la vapeur est thermodynamiquement plus stable que le liquide ; alors  $\Delta g < 0$  et  $\frac{\partial G}{\partial r}$  est manifestement positive pour tout  $r$  (bien sûr,  $r$  est positif). Donc une éventuelle goutte d'eau va voir son rayon décroître jusque  $r = 0$  pour atteindre le minimum de  $G$  : la goutte s'évapore rapidement et l'atmosphère s'assèche.

Si  $g_g(T, p) > g_\ell(T, p)$ , le liquide est thermodynamiquement plus stable que la vapeur ; alors  $\Delta g > 0$  et  $\frac{\partial G}{\partial r}$  est positif entre  $r = 0$  et  $r = r_1 = \frac{2A}{\rho \Delta g}$  (appelé rayon critique) et négatif au-delà.

Pour tracer une courbe, on cherche à faire apparaître des grandeurs réduites adimensionnées, par exemple on trace  $y = \frac{G(T, p, r) - m g_g(T, p)}{\frac{4}{3} \pi \rho r_1^3 \Delta g}$  (ce qui revient à prendre comme référence l'état totalement gazeux et comme unité l'enthalpie libre d'une goutte de rayon critique) en fonction de  $x = \frac{r}{r_1}$  (ce qui revient à prendre le rayon critique comme unité). Un calcul de routine aboutit à

$$y = -x^3 + \frac{3}{2} x^2$$

ce qui donne la courbe 11 p. 41

Il faut donner à cela l'interprétation correcte : même lorsque l'état liquide est le plus stable, une goutte d'eau de rayon inférieur à  $r_1$  s'évapore ; une goutte ne peut croître que si



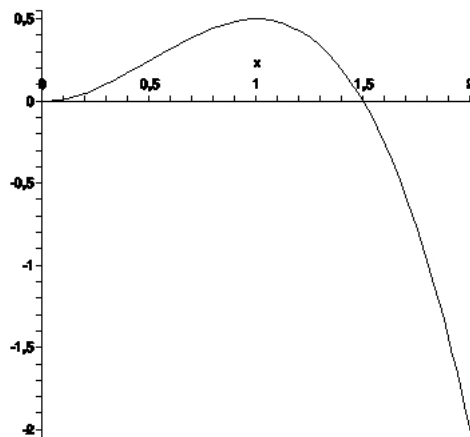


FIGURE 11 – Enthalpie libre en fonction du rayon.

elle a *déjà* un rayon supérieur ou égal à  $r_1$ . En particulier une vapeur qu'on aurait rendue *sursaturante* en augmentant la pression (cf évolution de  $g_g$  donc de  $\Delta g$  avec  $p$ ) ne peut se condenser spontanément. Ceci explique les retards aux changements d'état évoqués plus haut.

Par contre s'il y a dans la vapeur des poussières sphériques de rayon  $a$  supérieur à  $r_1$ , alors les premiers atomes qui se condensent forment, autour de la poussière, une sphère de rayon  $a$  qui peut croître ; ceci illustre le rôle fondamental des *noyaux de condensation* dans une vapeur. De la même façon et c'est une approche que celle du paragraphe 3.f p. 34, quand on met de l'eau à bouillir, les gouttes se forment à partir d'aspérités hémisphériques sur le fond de la casserole, c'est pourquoi les bulles se forment en chapelet à partir des mêmes points.

Remarquons que la valeur de la pression qui annule  $\Delta g$ , ce qui fait la charnière entre les deux comportements, est celle de la pression d'équilibre liquide-vapeur (égalité des enthalpies libres molaires).

Remarquons aussi que plus la pression augmente, plus la valeur de  $\Delta g$  augmente et plus  $r_1$  diminue, ce qui, physiquement, fixe une limite à la sursaturation : lorsque  $r_1$  atteint la taille atomique, la vapeur condense sur ses propre atomes, donc spontanément.