

## ÉQUILIBRE LIQUIDE – VAPEUR

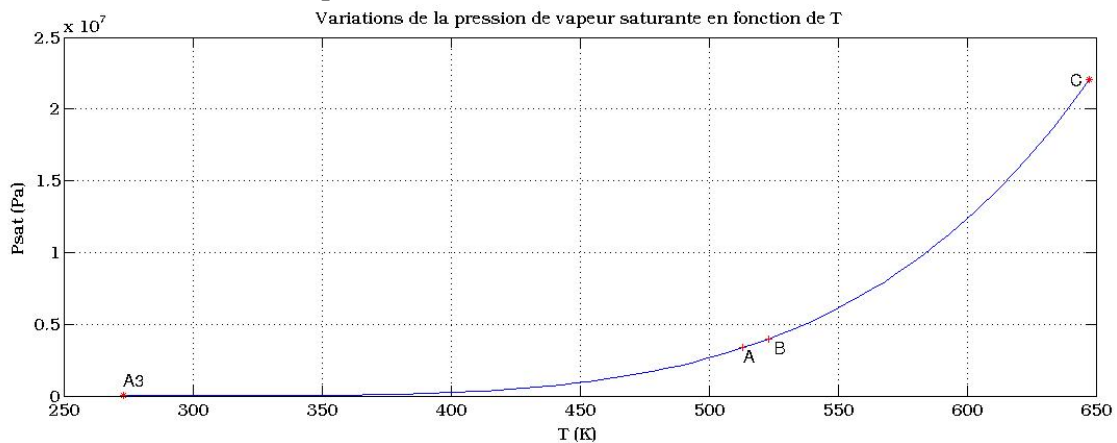
### Introduction :

- même si la théorie développée ici peut s'appliquer à un corps pur quelconque, les applications numériques correspondent toujours au cas particulier de l'eau.
- le symbole « ' » concerne systématiquement la grandeur massique correspondant au liquide seul en équilibre avec de la vapeur (« liquide saturant »).
- le symbole « '' » concerne systématiquement la grandeur massique correspondant à la vapeur seule en équilibre avec du liquide (« vapeur saturante »).

### Relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre liquide vapeur.

Soit  $P_{sat}$ , la pression de vapeur saturante c'est à dire la pression d'équilibre liquide – vapeur à une température absolue  $T$  donnée. La relation de Clapeyron donne l'expression du coefficient directeur  $\frac{dP_{sat}}{dT}$  de la tangente au point d'abscisse  $T$  à la courbe représentant les variations de  $P_{sat}$  en fonction de  $T$ .

*Remarque : cet équilibre n'existe que sur l'intervalle de température  $[T_3, T_c]$  où  $T_3$  représente la température du point triple  $A_3$  ( $0,01^\circ\text{C} = 273,16\text{K}$  pour l'eau) et  $T_c$  la température critique ( $374,14^\circ\text{C} = 647,29\text{K}$  pour l'eau).*



Soit  $A(T, P_{sat})$  un point de la courbe ci-dessus. L'équilibre impose l'égalité des potentiels chimiques de la vapeur saturante et du liquide saturant :

$$\mu'(T, P_{sat}) = \mu''(T, P_{sat}).$$

Soit  $B(T+dT, P_{sat}+dP_{sat})$  un point de la même courbe infiniment voisin du point A.

L'équilibre impose encore l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu'(T+dT, P_{sat}+dP_{sat}) = \mu''(T+dT, P_{sat}+dP_{sat}).$$

Par « soustraction membre à membre », on obtient :

$$d\mu' = d\mu''.$$

Lors du déplacement élémentaire de A à B les variations élémentaires de potentiels chimiques des deux phases sont égales.

Chaque phase étant constituée d'un corps pur, le potentiel chimique est aussi l'enthalpie libre massique. La troisième identité thermodynamique ( $dG = V.dP - S.dT$ ) conduit dans ce contexte à :

$$v'.dP_{sat} - s'.dT = v''.dP_{sat} - s''.dT$$

soit :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}$$

( $s'' - s'$ ) représente la variation d'entropie massique de vaporisation, ce changement d'état étant effectué de manière réversible à la pression d'équilibre  $P_{sat}$  correspondant à la température  $T$  de l'eau. On peut donc poser :

$$s'' - s' = \frac{h'' - h'}{T} = \frac{L_v}{T}$$

où ( $h'' - h'$ ) représente l'enthalpie massique de changement d'état, soit la chaleur latente massique de vaporisation  $L_v$ .

D'où l'expression de la relation de Clapeyron :

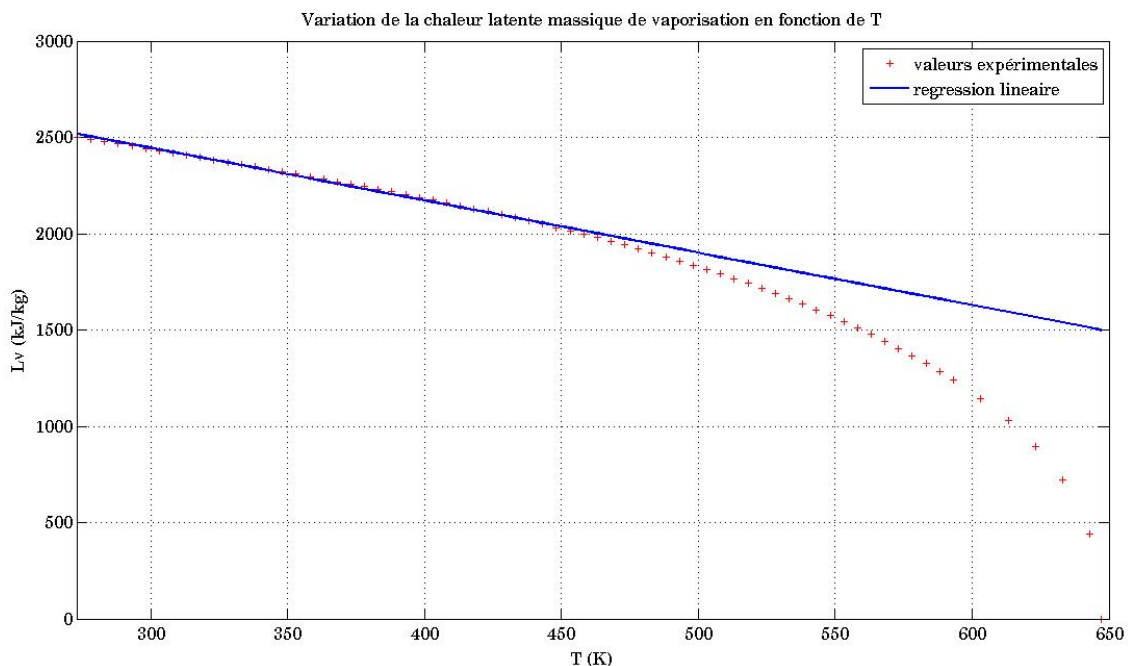
$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{L_v}{T \cdot (v'' - v')}$$

### Formule de Dupré.

L'objectif est de modéliser au mieux la courbe expérimentale  $P_{sat} = f(T)$  déjà tracée. Trois approximations successives sont nécessaires.

#### Première approximation : linéarisation de la courbe $L_v = g(T)$ .

Les valeurs expérimentales sont représentées ci-dessous par les croix rouges. On constate évidemment :  $L_v = 0$  si  $T = T_c$ . On remarque aussi que, tant que la température reste nettement inférieure à la température critique, il est possible d'assimiler la courbe à une droite affine (tracée en bleue ci-dessous) :  $L_v = \alpha - \beta \cdot T$ .



Un programme de régression linéaire limité à l'intervalle de températures (en K) : [273,16 , 450] conduit à :  $\alpha = 3233 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$  ;  $\beta = 2,639 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

#### Seconde approximation : $v'' \gg v'$ .

Le volume massique  $v'$  d'un liquide varie peu en fonction de la température et de la pression ; pour l'eau, il reste de l'ordre du litre par kilogramme. La masse molaire de

l'eau étant égale à 18g/mol, un kilogramme d'eau représente  $\frac{1000}{18} = 55,6$  moles de

molécules d'eau. Dans les conditions usuelles de températures et de pression, le volume

molaire d'un gaz est de l'ordre de la vingtaine de litres par mole, ce qui conduit à un volume massique de l'ordre du mètre-cube par mole, ce qui conduit à  $v''$  environ mille fois plus grand que  $v'$ . Contrairement à  $v'$ ,  $v''$  dépend fortement de la température et de la pression : pour l'eau :  $v''$  varie de  $206\text{m}^3/\text{kg}$  à la pression du point triple ( $611,3\text{Pa}$ ) à  $3,15\text{L}/\text{kg}$  à la pression critique ( $220,9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ). Les tables thermodynamiques montrent que  $v'' > 100v'$  pour  $T < 490\text{K}$  ( $217^\circ\text{C}$ ) environ. Nous pourrions donc négliger  $v'$  devant  $v''$  aux températures nettement inférieures à la température critique.

*remarque : bien évidemment, on obtient  $v' = v''$  pour  $T = T_c$ .*

### **Troisième approximation : assimilation de la vapeur saturante à un gaz parfait.**

Un gaz parfait est un modèle théorique correspondant à l'absence d'interaction à distance entre les molécules. Ce modèle décrit assez bien les gaz seuls (gaz « secs ») à faible pression ( $P \approx 10\text{bar}$ ) mais s'applique mal à des vapeurs saturantes car les attractions entre molécules ne sont pas négligeables. Nous adopterons néanmoins cette approximation.

### **Démonstration de la formule de Dupré.**

Les deux premières approximations conduisent à la relation simplifiée de Clapeyron :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\alpha - \beta \cdot T}{T \cdot v''} .$$

Troisième approximation : la vapeur saturante est assimilée à un gaz parfait ; l'équation d'état s'écrit :

$$P_{sat} \cdot V = n \cdot R \cdot T .$$

La quantité de vapeur est :  $n = \frac{m}{M}$  avec  $m$  : masse de vapeur et  $M$  : masse molaire.

$$P_{sat} \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad \text{ou :} \quad P_{sat} \cdot \frac{V}{m} = \frac{R}{M} \cdot T .$$

Le quotient  $\frac{V}{m}$  représente le volume massique de la vapeur saturante  $v''$ . D'où finalement l'équation d'état :

$$P_{sat} \cdot v'' = \frac{R}{M} \cdot T .$$

La relation simplifiée de Clapeyron peut alors s'écrire :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\alpha - \beta \cdot T}{R \cdot T^2} \cdot M \cdot P_{sat} .$$

On sépare les variables puis on intègre en notant  $K$  la constante d'intégration :

$$\frac{dP_{sat}}{P_{sat}} = \frac{M \cdot \alpha}{R \cdot T^2} \cdot dT - \frac{M \cdot \beta}{R \cdot T} \cdot dT ;$$

$$\ln(P_{sat}) = -\frac{M \cdot \alpha}{R \cdot T} - \frac{M \cdot \beta}{R} \cdot \ln(T) + K .$$

On détermine la constante  $K$  à partir d'un cas particulier appartenant au domaine de température où les trois approximations effectuées sont acceptables ; on choisit habituellement le cas particulier :  $T_0 = 373,15\text{K}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) ;  $P_0 = 1\text{atm} = 1,0135 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ( $1,0135\text{bar}$ ).

$$\ln(P_0) = -\frac{M \cdot \alpha}{R \cdot T_0} - \frac{M \cdot \beta}{R} \cdot \ln(T_0) + K ;$$

Par soustraction membre à membre, on obtient finalement la relation de Dupré :

$$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right) = \frac{M \cdot \alpha}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) - \frac{M \cdot \beta}{R} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) .$$

### Domaine de validité de la formule de Dupré.

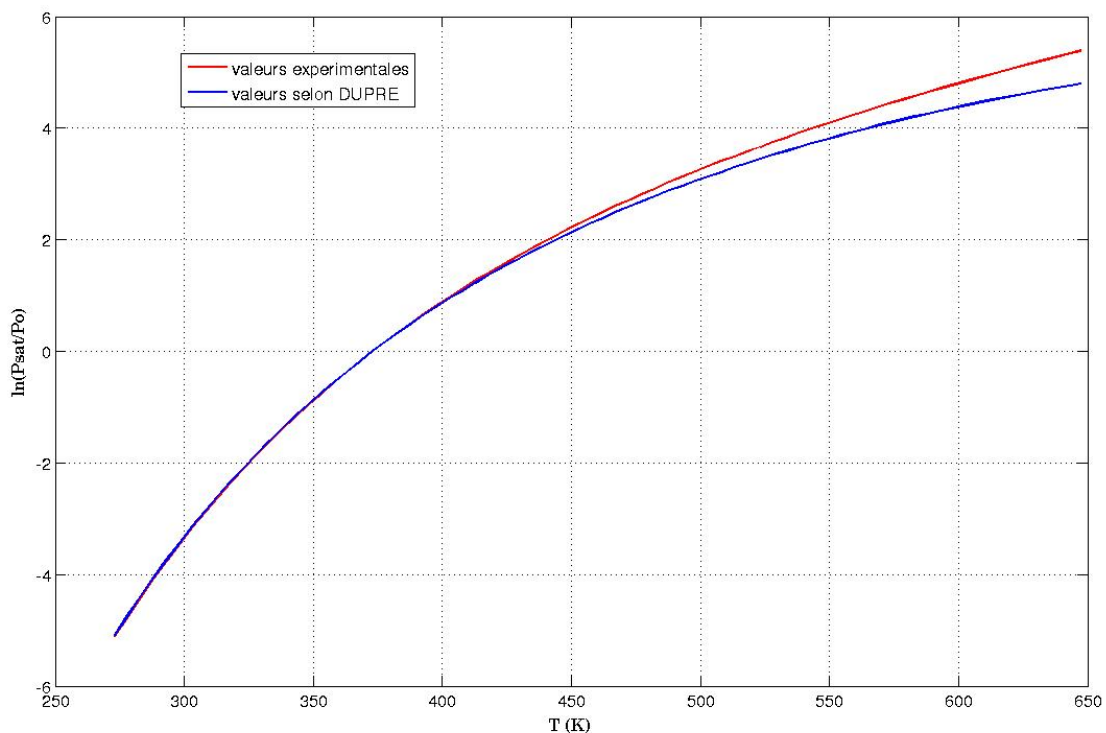
Compte tenu des approximations faites, il faut s'attendre à trouver un accord entre cette formule et l'expérience d'autant meilleur que la température est faible devant la température critique.

$M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$  ;  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; La formule de Dupré peut aussi s'écrire :

$$P_{sat} = P_0 \cdot \exp \left[ \frac{M \cdot \alpha}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - \frac{M \cdot \beta}{R} \cdot \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \right] .$$

Pour juger de sa validité, nous allons tracer deux courbes. La première représente dans un même repère les variations en fonction de T de  $\ln \left( \frac{P_{sat}}{P_0} \right)_{réel}$  (valeurs expérimentales)

et les variations de  $\ln \left( \frac{P_{sat}}{P_0} \right)_{Dupré}$  (valeurs déduites de la formule de Dupré). La seconde



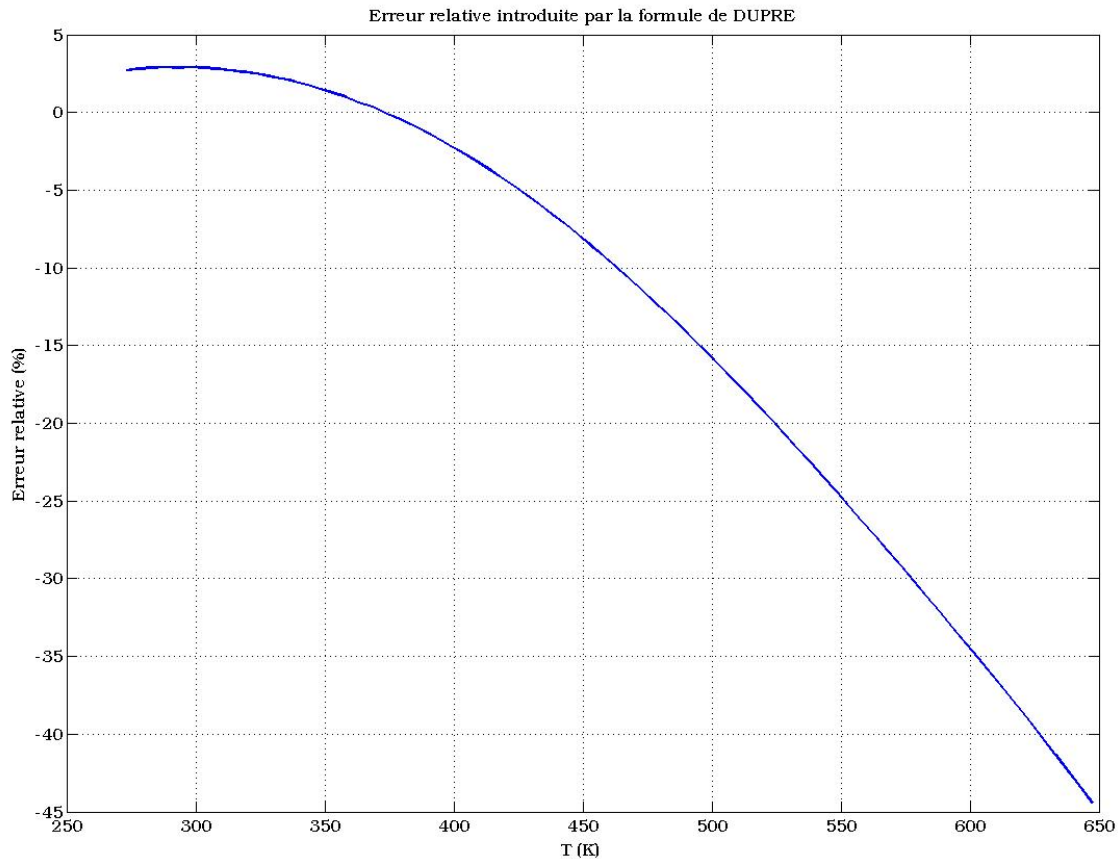
représente les variations en fonction de T de l'erreur relative introduite par la formule de

Dupré :  $\frac{P_{sat}_{Dupré} - P_{sat}_{réel}}{P_{sat}_{réel}}$  .

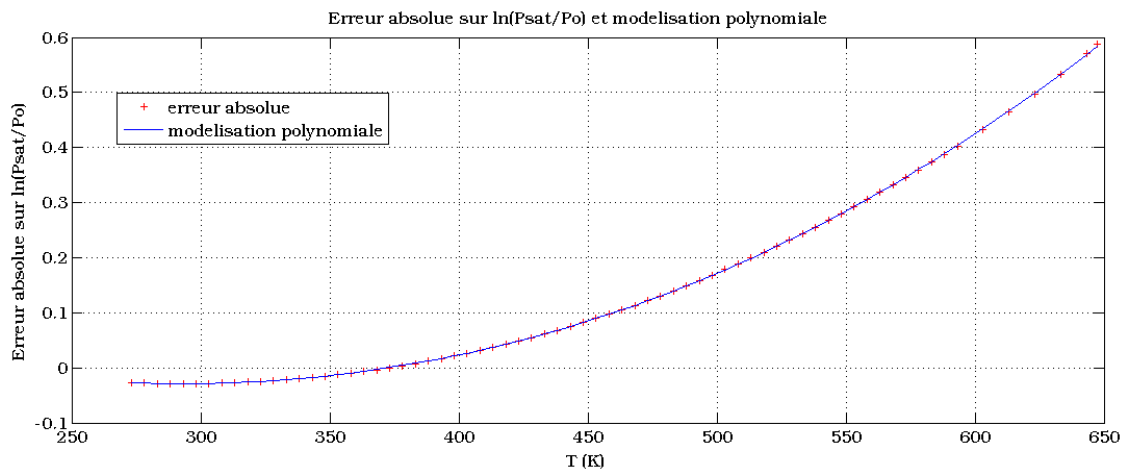
Les courbes représentant  $\ln \left( \frac{P_{sat}}{P_0} \right)_{réel}$  et  $\ln \left( \frac{P_{sat}}{P_0} \right)_{Dupré}$  sont pratiquement confondues

pour les températures inférieures à 430K environ (157°C). Ce résultat est cohérent avec la courbe ci-dessous : dans ce domaine de température, l'erreur relative, par excès ou par défaut est toujours inférieure à 5 % . En revanche, les erreurs deviennent très importantes dès que la température devient proche de la température critique.

*Remarque : nous obtenons heureusement une erreur relative nulle pour  $T = 373,15\text{K}$  puisque cet état nous a servi de référence pour la détermination de la constante d'intégration !*



***Amélioration du modèle par une régression polynomiale.***



Nous représentons ci-dessus pour différentes températures absolues les erreurs absolues  $Er = \ln\left(\frac{Psat}{P_0}\right)_{réel} - \ln\left(\frac{Psat}{P_0}\right)_{Dupré}$  (croix rouges). Un programme de régression (celui de Matlab) fournit une excellente modélisation de cette erreur sous la forme d'un polynôme de degré trois :

$$Er = 1,511 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 3,001 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2,142 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,3033.$$

La représentation graphique de cette fonction est en bleu : l'accord est excellent ! Nous obtenons ainsi une expression beaucoup plus précise de  $\ln\left(\frac{Psat}{P_0}\right)$  :

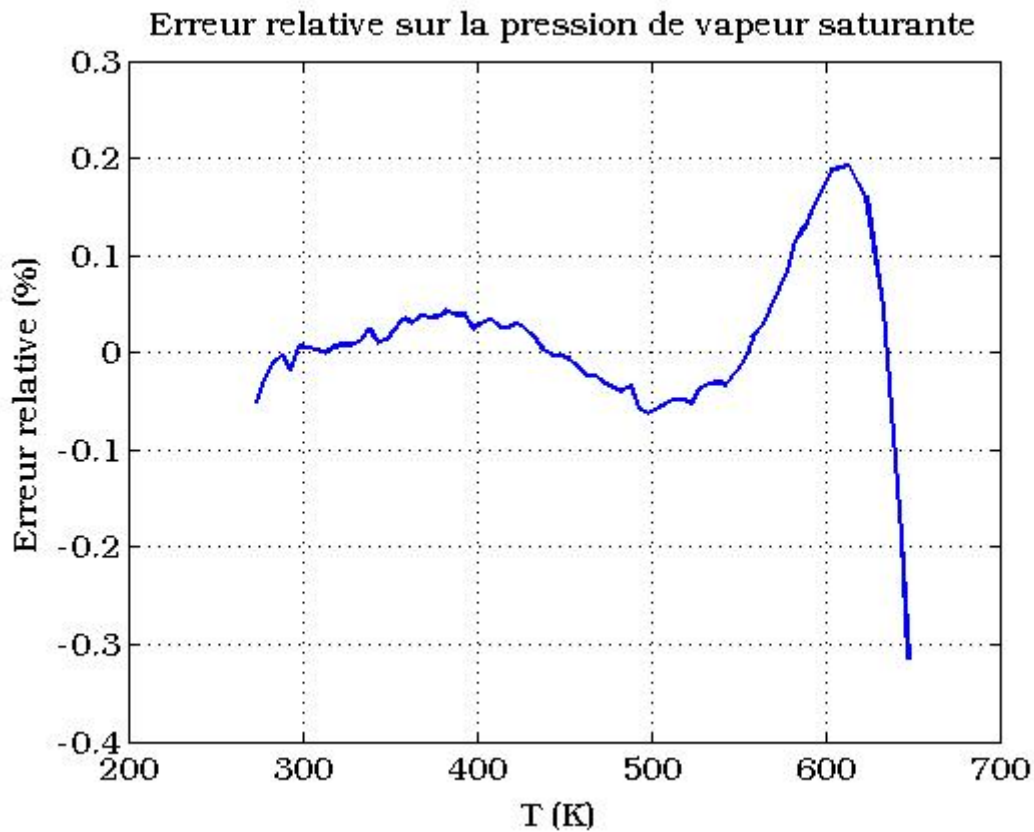
$$\ln\left(\frac{Psat}{P_0}\right)_{mod} = \frac{M \cdot \alpha}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) - \frac{M \cdot \beta}{R} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + 1,511 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 3,001 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2,142 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,3033$$

avec :  $P_0 = 1,0135 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ;  $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$  ;  $\alpha = 3233 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$  ;  $\beta = 2,639 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $T_0 = 373,15 \text{ K}$ .

L'expression modélisée du  $Psat$  peut ainsi s'écrire :

$$Psat_{mod} = P_0 \cdot \exp\left[\frac{M \cdot \alpha}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) - \frac{M \cdot \beta}{R} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + 1,511 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 3,001 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2,142 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,3033\right]$$

Pour juger de la qualité de ce modèle, on peut, comme déjà fait pour la formule de Dupré, calculer pour les différentes valeurs de  $T$ , l'erreur relative  $\frac{Psat_{mod} - Psat_{réel}}{Psat_{réel}}$  introduite par l'application de cette formule. Le résultat est représenté ci-dessous.



Le résultat est excellent ! L'erreur relative ne dépasse pas 0,6 % sur tout l'intervalle d'étude et ne dépasse pas 0,1 % si on se limite à des température inférieures à 200°C (cas les plus fréquents dans l'industrie).