

ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR

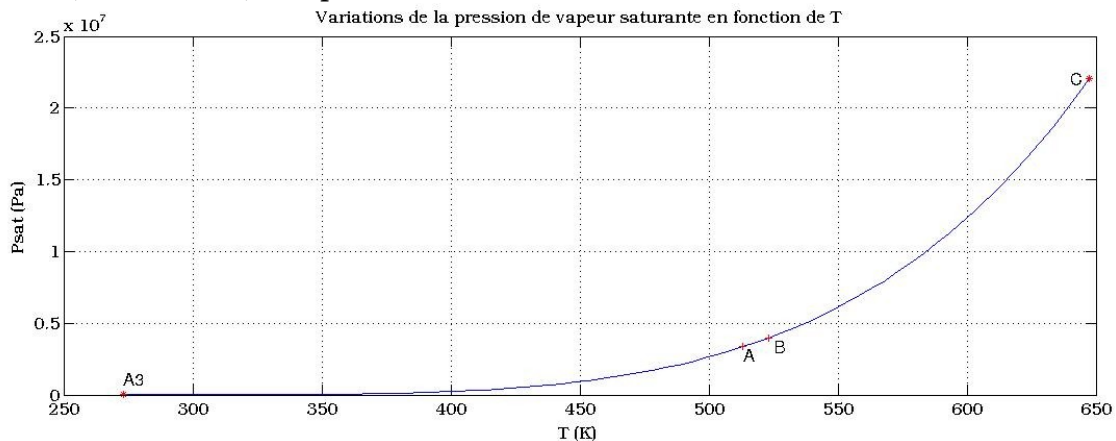
Introduction :

- 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 $[T3, Tc]$ où $T3$ représente la température du point triple $A3$ ($0,01^\circ\text{C} = 273,16\text{K}$ pour l'eau) et Tc 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 valeur 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 constitué 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 tem-

pérature 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 vaporisation, appelée parfois chaleur latente massique de vaporisation L_v .

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

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

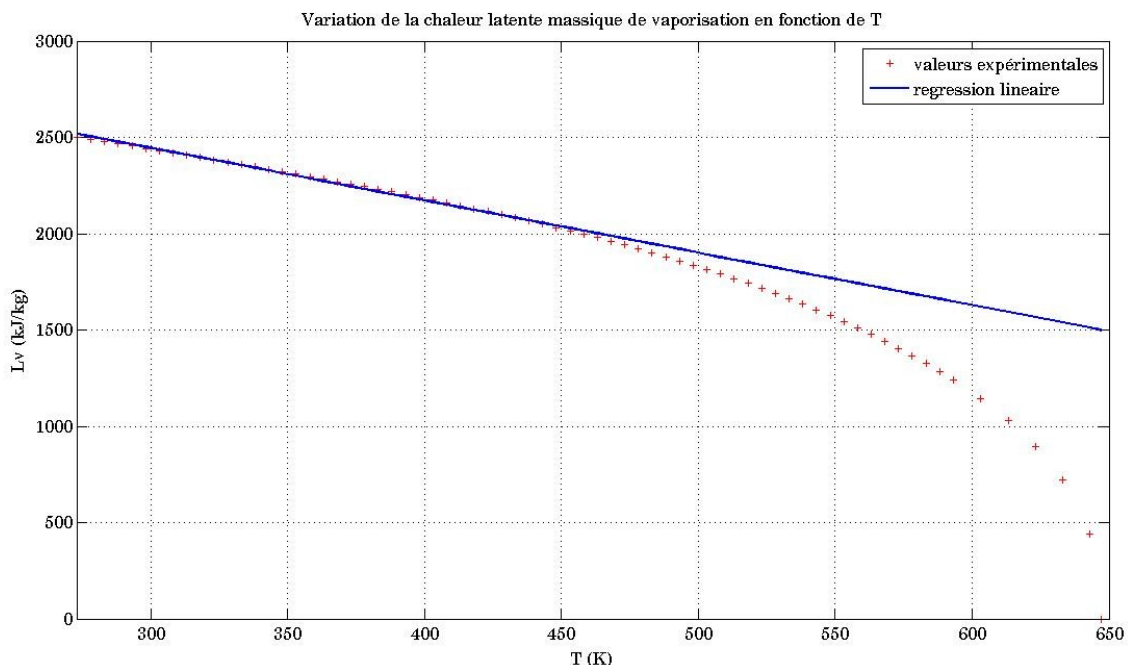
Formule de Dupré.

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 206m³/kg à la pression du point triple (611,3Pa) à 3,15L/kg à la pression critique (220,9.10⁵ Pa). Les tables thermodynamiques montrent que $v'' > 100v'$ pour $T < 490\text{K}$ (217°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 :

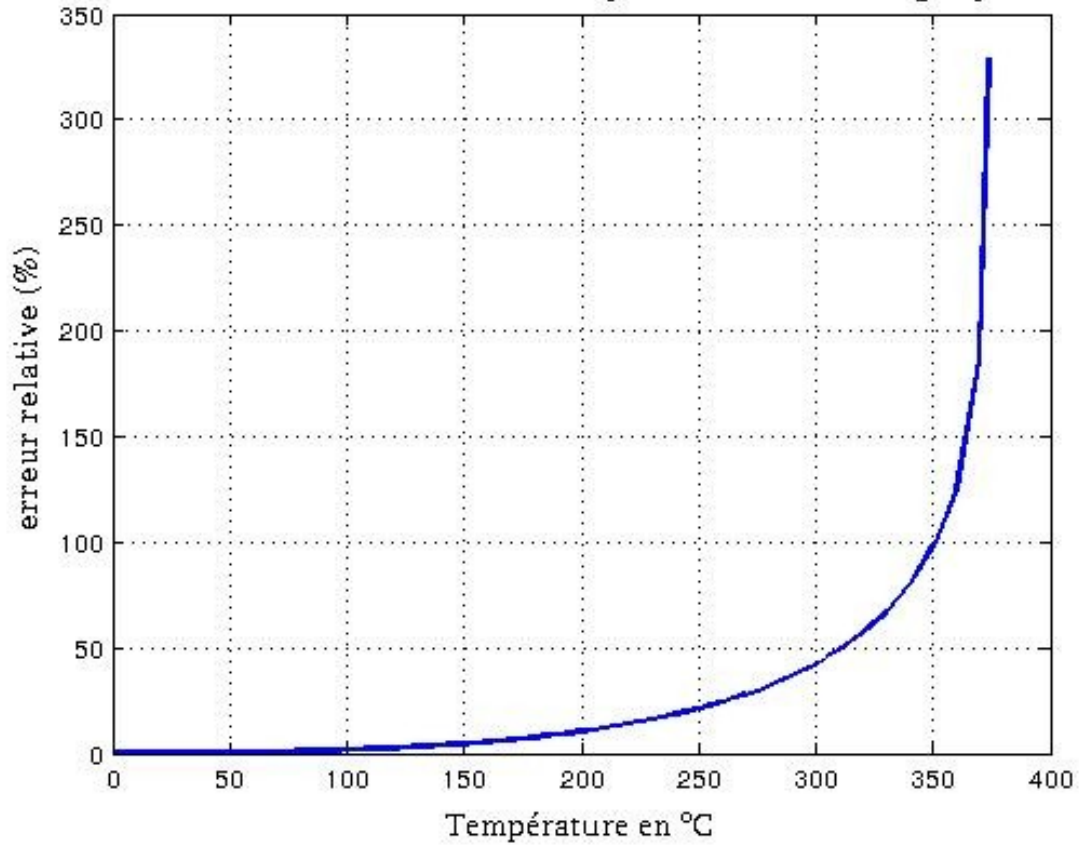
$$P_{sat} \cdot v'' = \frac{R}{M} \cdot T.$$

Remarque : pour juger de la pertinence de cette troisième approximation, on peut s'intéresser aux variations en fonction de la température de l'erreur relative introduite par cette approximation :

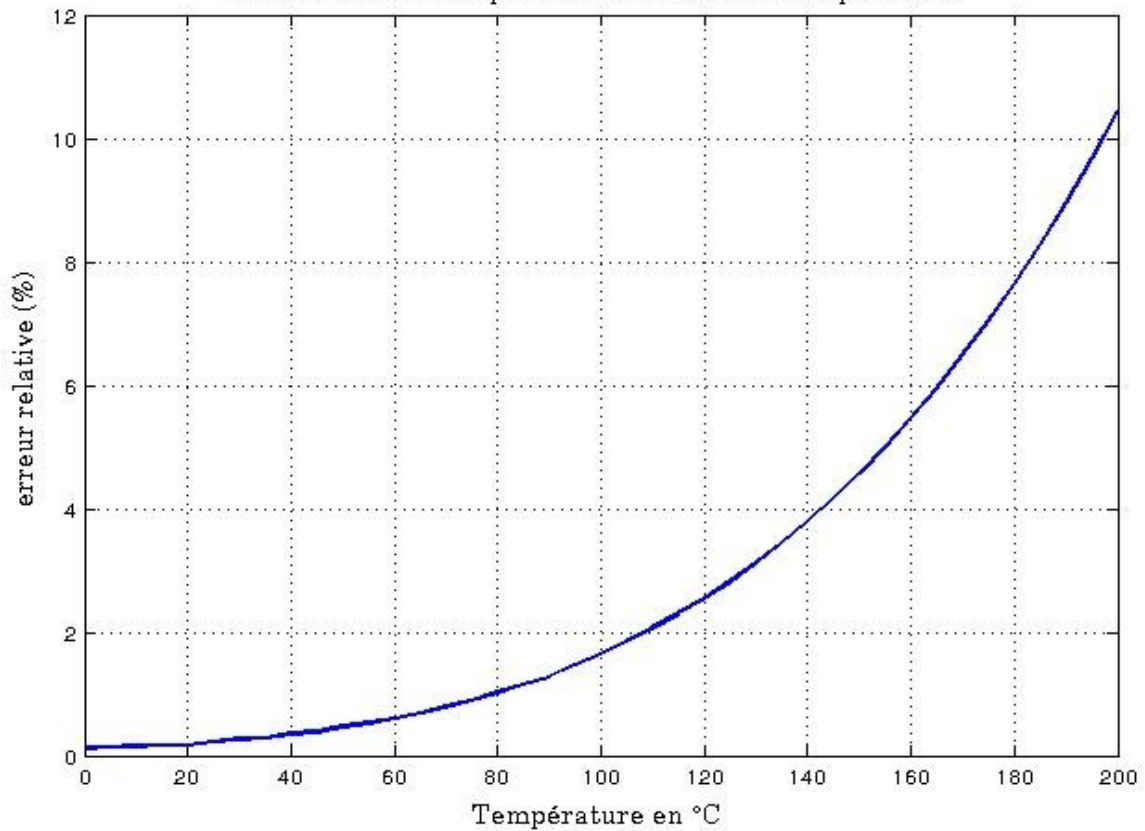
$$er = \frac{\left(\frac{R \cdot T}{M} - P_{sat} \cdot v'' \right)}{P_{sat} \cdot v''}.$$

La courbe représentant les variations de l'erreur relative « er » en fonction de T est représentée ci-dessous. Comme prévu, l'erreur est négligeable aux températures proches de celles du point triple car alors la pression est très faible mais devient extrêmement importante (plus de 300 %!) aux températures proches de celle du point critique car alors les pressions sont très importantes. L'erreur relative ne dépasse pas 5 % tant que la température reste inférieure à 155°C, ce qui correspond à P_{sat} inférieure à environ 5,4bars.

Erreur relative en assimilant la vapeur saturante à un gaz parfait



Zoom sur la courbe précédente aux basses températures



En tenant compte de cette troisième approximation, 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°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 :

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

Remarque : il existe une « version simplifiée » de la relation de Dupré connue sous le nom de relation de Rankine. La première simplification est « allégée » en supposant la chaleur latente massique de vaporisation indépendante de la température. On considère donc L_v comme une constante, ce qui revient, par rapport au raisonnement précédent, à poser $\beta = 0$ et $\alpha = L_v$. D'où la relation de Rankine :

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

Si on choisit pour L_v la valeur correspondant aux conditions (T_0 , P_0), la relation de Rankine rend bien compte des variations de P_{sat} pour des températures proches de T_0 mais, encore moins que la relation de Dupré, cette relation de Rankine n'a vocation à décrire correctement l'intégralité de la courbe $P_{sat} = f(T)$.

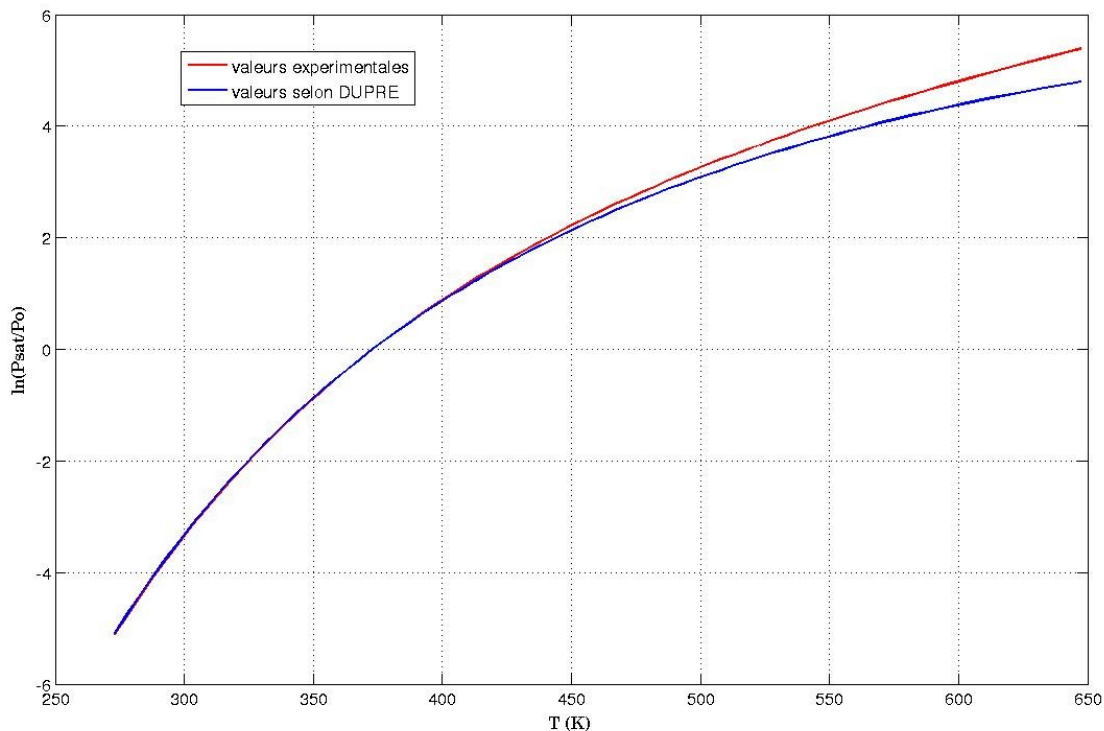
Domaine de validité de la formule de Dupré.

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 :

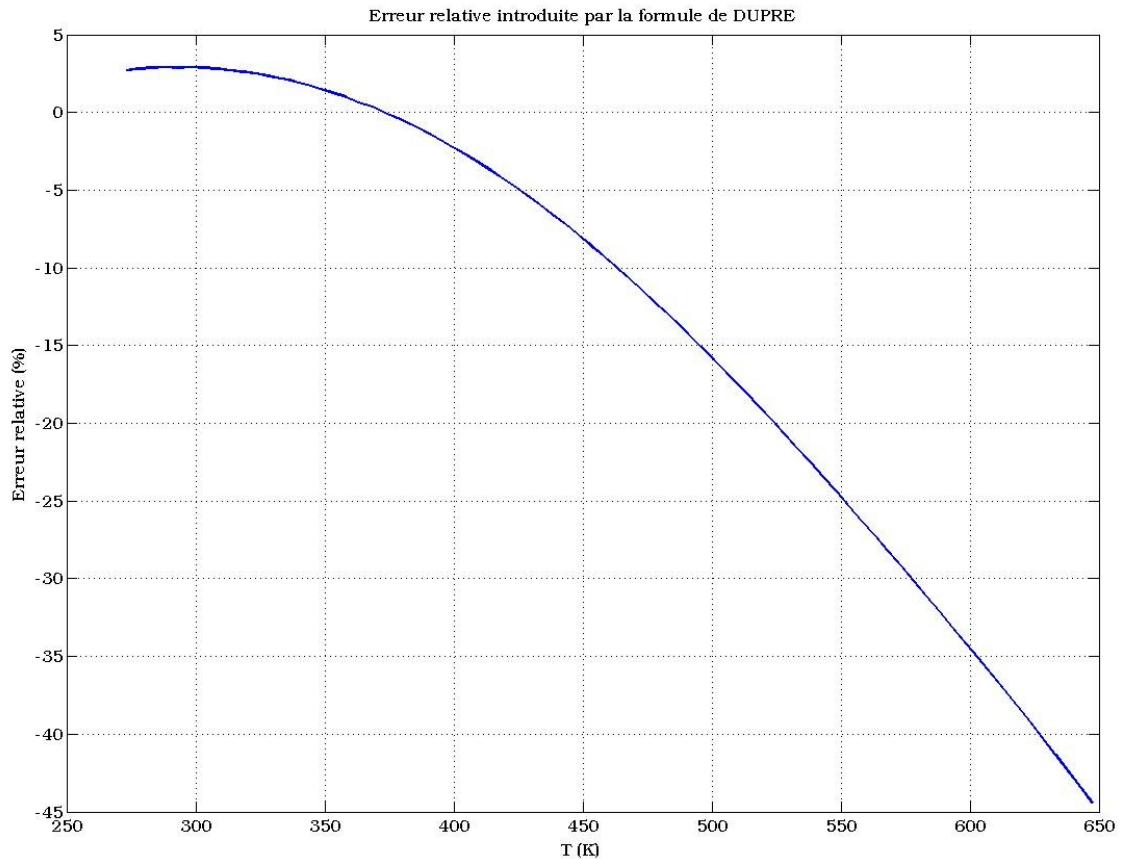
$$P_{sat} = P_0 \cdot \exp\left[\frac{M \cdot \alpha}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) - \frac{M \cdot \beta}{R} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right].$$

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 $T = 373,15K$ puisque cet état nous a servi de référence pour la détermination de la constante d'intégration !

Modélisation de l'intégralité de la courbe.

Nous venons de voir qu'aucun modèle simple ne peut rendre compte de façon satisfaisante de l'intégralité de la courbe, du point triple au point critique. Deux stratégies sont envisageables :

- 1° : tronçonner la courbe et adopter pour chaque tronçon un modèle simple ;
- 2° : adopter pour l'intégralité de la courbe le modèle le plus performant (le modèle de Dupré) puis modéliser l'erreur qu'il introduit par une fonction polynôme.

Modélisation de la courbe par tronçons.

a) Modélisation de la courbe du point triple aux conditions normales.

En s'inspirant de la formule de Dupré, on cherche, à l'aide d'un logiciel scientifique comme Matlab ou Synchronie, à déterminer les coefficient A et B, tels que la courbe d'équation :

$$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_o}\right) = A \cdot \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right) - B \cdot \ln\left(\frac{T}{T_o}\right)$$

avec $T_o=373,15K$ et $P_o=1,0135 \cdot 10^5 Pa$. On obtient une courbe très proche des points

expérimentaux (coefficient de corrélation très proche de 1 : 0,9999) pour :

$$A=6660K ; B=4,563 .$$

b) *Modélisation de la courbe des conditions normales au point critique.*

Bien que la modélisation de Dupré ne soit plus valide pour ce tronçon, on peut toujours rechercher s'il est possible de conserver une expression littérale analogue en modifiant les coefficients A et B. On constate que, dans ce cas possible, on obtient en coefficient de corrélation très proche de 1 (0,9998) pour les coefficients suivants :

$$A=5419K ; B=1,443 .$$

On retient donc comme modélisation de la courbe de saturation :

Pour $T \leq 373,15K$:

$$P_{sat} = P_o \cdot \exp \left[6660 \cdot \left(\frac{1}{373,15} - \frac{1}{T} \right) - 4,563 \cdot \ln \left(\frac{T}{373,15} \right) \right]$$

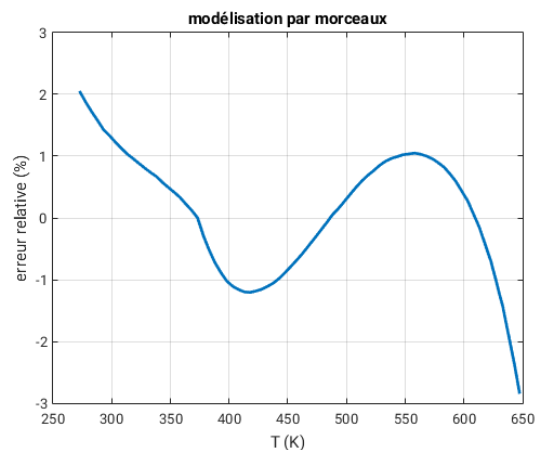
Pour $T > 373,15K$:

$$P_{sat} = P_o \cdot \exp \left[5419 \cdot \left(\frac{1}{373,15} - \frac{1}{T} \right) - 1,443 \cdot \ln \left(\frac{T}{373,15} \right) \right]$$

Pour vérifier la validité de ce modèle, on peut représenter les variations en fonction de T de l'erreur relative entre le modèle précédent et les valeurs expérimentales :

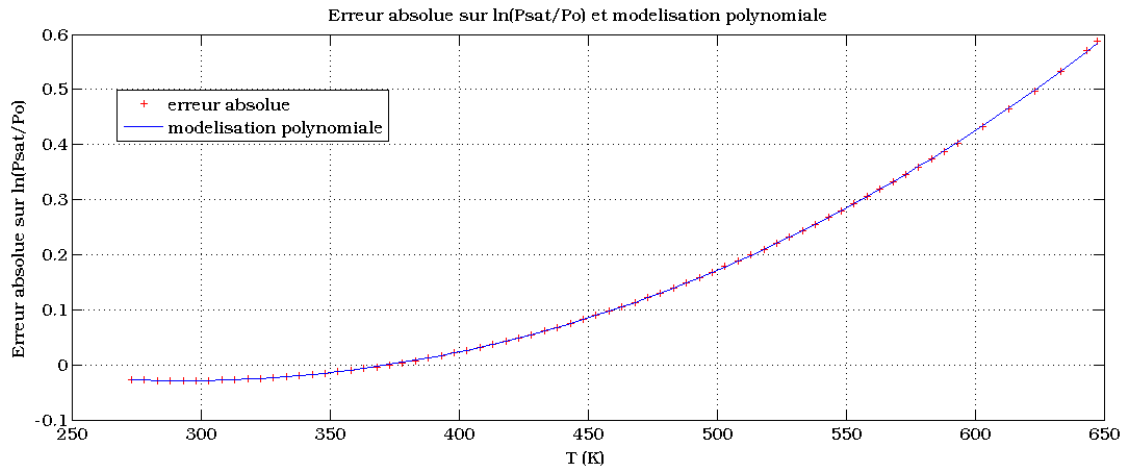
$\frac{P_{sat_{modèle}} - P_{sat_{réel}}}{P_{sat_{réel}}}$. On obtient la courbe ci-dessous.

On peut remarquer que l'erreur relative ne dépasse pas 2 %, par excès ou par défaut, sauf au voisinage immédiat du point critique. Cette modélisation peut donc être considérée comme acceptable dans la plupart des cas.



Optimisation de la modélisation de la courbe.

Nous repartons de la modélisation déjà effectuée de Dupré en début d'étude et nous allons chercher à modéliser l'erreur introduite par une fonction polynôme de la variable T.



Nous représentons ci-dessus pour différentes températures absolues les erreurs absolues $Er = \ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right)_{réel} - \ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right)_{Dupré}$ (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 $\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right)$:

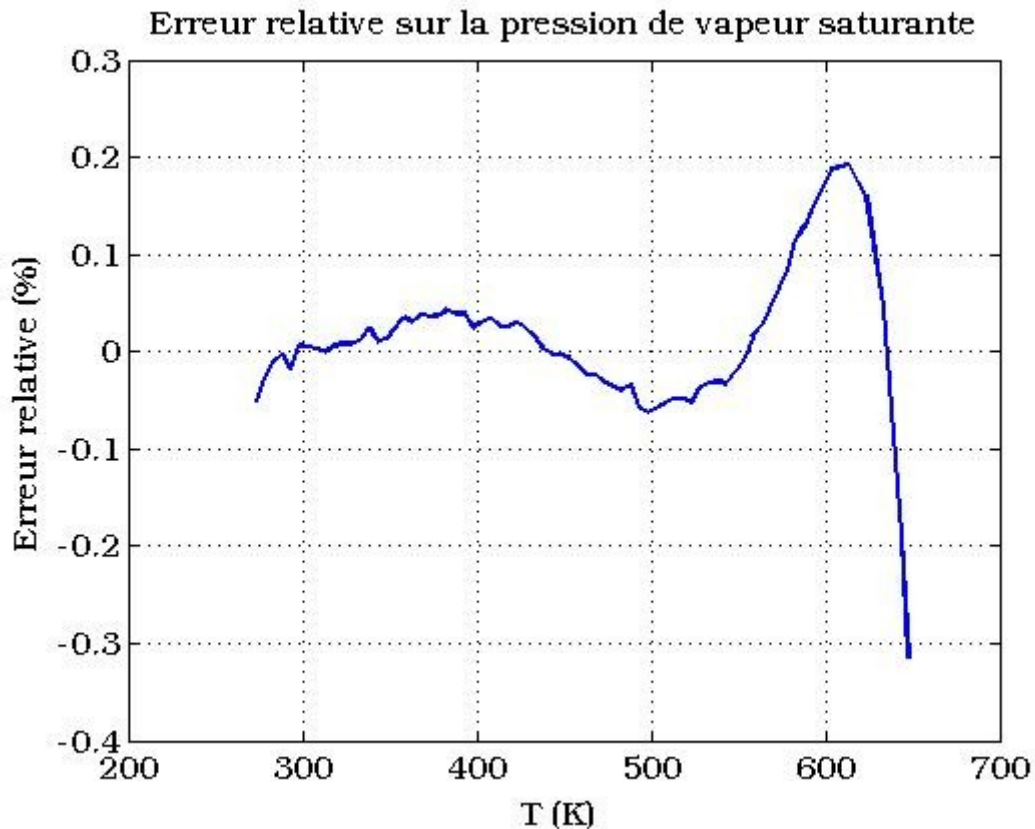
$$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right)_{mod} = \frac{M \cdot \alpha}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) - \frac{M \cdot \beta}{R} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + 1,511 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 3,001 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2,142 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,3033$$

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

L'expression modélisée du P_{sat} peut ainsi s'écrire :

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

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 $\frac{P_{sat_{mod}} - P_{sat_{réel}}}{P_{sat_{réel}}}$ introduite par l'application de cette formule. Le résultat est représenté ci-dessous.

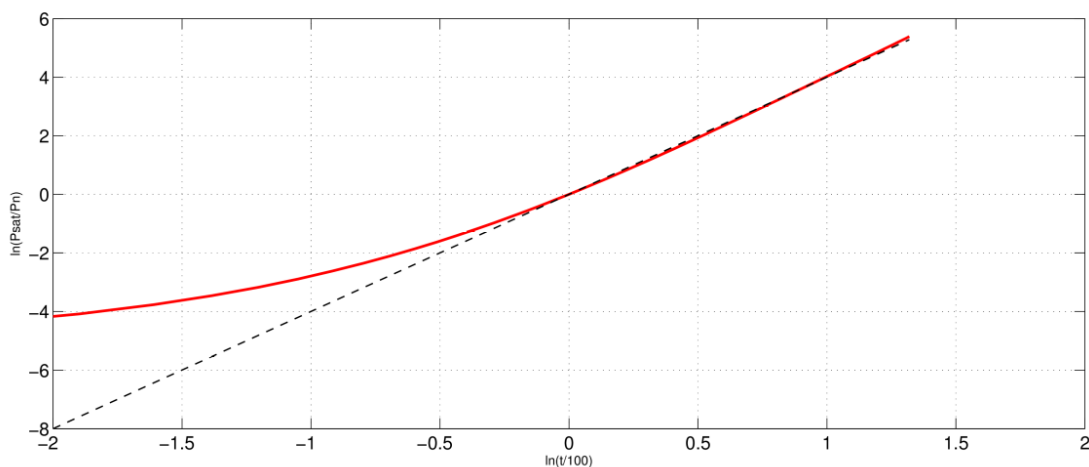


Le résultat est excellent ! L'erreur relative ne dépasse pas 0,3 % sur tout l'intervalle d'étude et ne dépasse pas 0,1 % si on se limite à des température inférieures à 200°C (cas les plus fréquents dans l'industrie).

Formule empirique de Duperray.

Notons P_N la pression normale, c'est à dire la pression de vapeur saturante de l'eau à 100°C : $P_N = 1,0135 \cdot 10^5$ Pa.

Pour justifier la formule de Duperray, on peut représenter les variations de $\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_N}\right)$ en fonction de $\ln\left(\frac{t}{100}\right) = \ln\left(\frac{T-273,15}{100}\right)$ (courbe rouge) où t désigne la température en °C ainsi que la droite d'équation : $Y = 4 \cdot X$ (en pointillés).



Le point de coordonnées (0,0) correspond à 100°C. On remarque que pour des températures supérieures à environ 80°C (limite qui sera affinée ultérieurement) la courbe se

confond pratiquement avec la droite d'équation $Y = 4X$. Dans ce domaine de températures on peut donc poser :

$$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_N}\right) \approx 4 \cdot \ln\left(\frac{t}{100}\right)$$

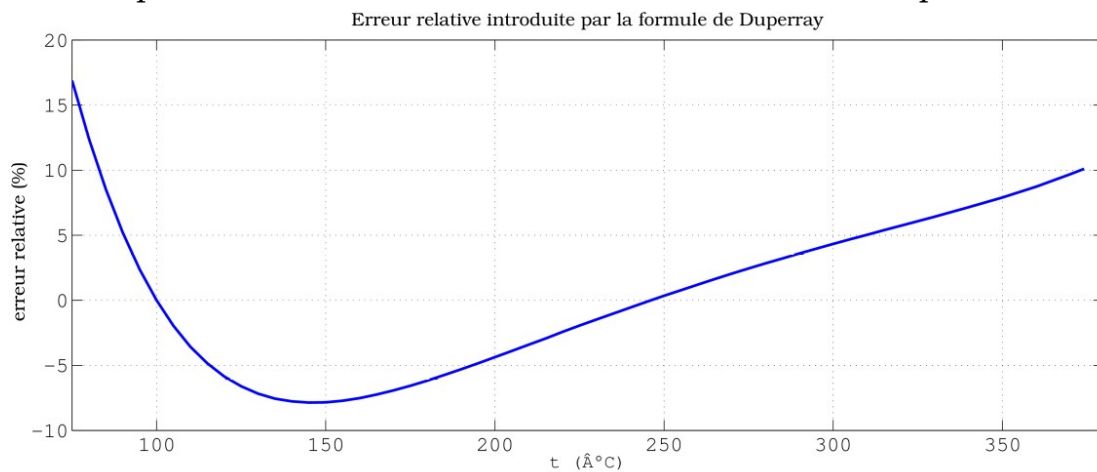
soit :

$$P_{sat} \approx P_N \cdot \left(\frac{t}{100}\right)^4$$

Ce résultat est connu sous le nom de formule empirique de Duperray.

Pour juger de la validité de cette formule, on peut, comme déjà fait pour la formule de Dupré, calculer pour les différentes valeurs de T, l'erreur relative $\frac{P_{sat_{mod}} - P_{sat_{réel}}}{P_{sat_{réel}}}$ intro-

duite par l'application de cette formule en se limitant aux températures supérieures à 75°C puisque l'examen de la courbe ci-dessus a déjà montré que le modèle ne convient pas du tout aux températures très inférieures à 100°C . Le résultat est représenté ci-dessous.



L'erreur relative, sauf au voisinage de 100°C et au voisinage de 250°C, reste non négligeable. On peut cependant considérer que cette formule donne un bon ordre de grandeur de P_{sat} (valeur absolue de l'erreur relative inférieure à 10%) de 80°C jusqu'à la température critique. Cette formule apparaît en quelque sorte comme complémentaire des formules de Dupré et Rankine : elle reste une approximation acceptable aux températures élevées en perdant toute validité aux températures proches de celle du point triple, les formules de Dupré et Rankine étant au contraire d'autant plus précises que la température est faible.

[retour à la page principale](#)