

Chapitre II

Thermodynamique des corps purs

II.1. Généralités

Matières



```
graph TD; A[Matières] --> B[Corps purs]; A --> C[Mélanges]; B --> D["Elémentaires (Fe, Mg, Na)"]; B --> E["Composés (NaCl, H₂SO₄)"]; B --> F["Simples (O₂, H₂, N₂)"]; C --> G[Homogènes]; C --> H[Hétérogènes];
```

The diagram is a hierarchical flowchart titled 'Matières' (Matters) in a dark red box at the top. It branches into two main categories: 'Corps purs' (Pure substances) and 'Mélanges' (Mixtures), both in yellow boxes. 'Corps purs' further branches into three sub-categories: 'Elémentaires (Fe, Mg, Na)' (Elementary), 'Composés (NaCl, H₂SO₄)' (Compounds), and 'Simples (O₂, H₂, N₂)' (Simple), all in white boxes. 'Mélanges' branches into two sub-categories: 'Homogènes' (Homogeneous) and 'Hétérogènes' (Heterogeneous), both in white boxes. Arrows indicate the flow from parent to child categories.

Corps purs

Elémentaires
(Fe, Mg, Na)

Composés
(NaCl, H₂SO₄)

Simples
(O₂, H₂, N₂)

Mélanges

Homogènes

Hétérogènes

Phase est la quantité de matière physiquement homogène et de composition chimique uniforme.

Les corps purs peuvent, suivant les conditions de **température et de pression**, exister sous trois formes physiques (états).



Fig II.1. Etats de la matières

✓ **Solide(une forme propre)**

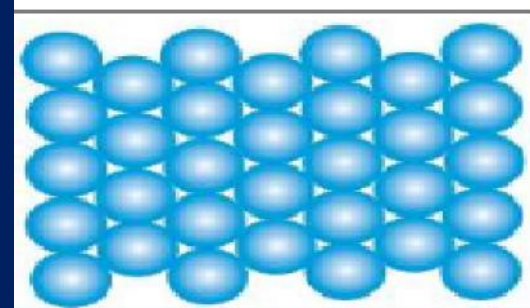


Fig II.2a. Solide

✓ **Liquide (un volume propre sous une pression donnée, mais pas de forme propre)**

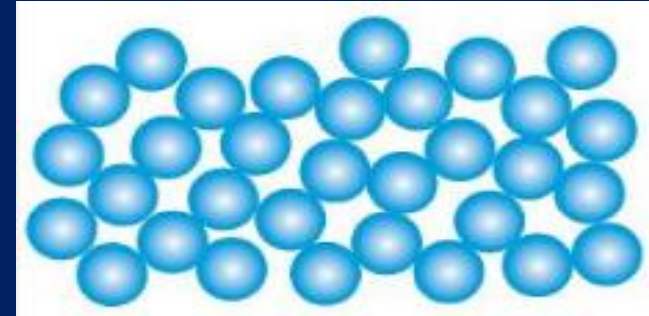


Fig II.2b. Liquide

✓ **Gaz (pas de forme propre ni volume propre)**

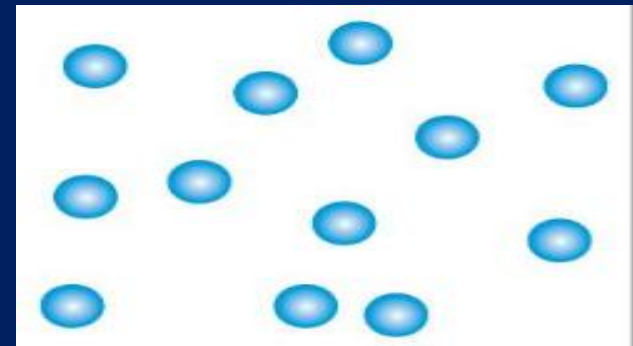


Fig II.2c. Gaz

Remarques

□ On peut rencontrer un quatrième état plus dilué et plus désordonné que le gaz appelé plasma.

□ Il peut exister plusieurs phases solides différentes pour le même corps pur: variétés allotropiques (glace , neige, C diamant, graphite...)

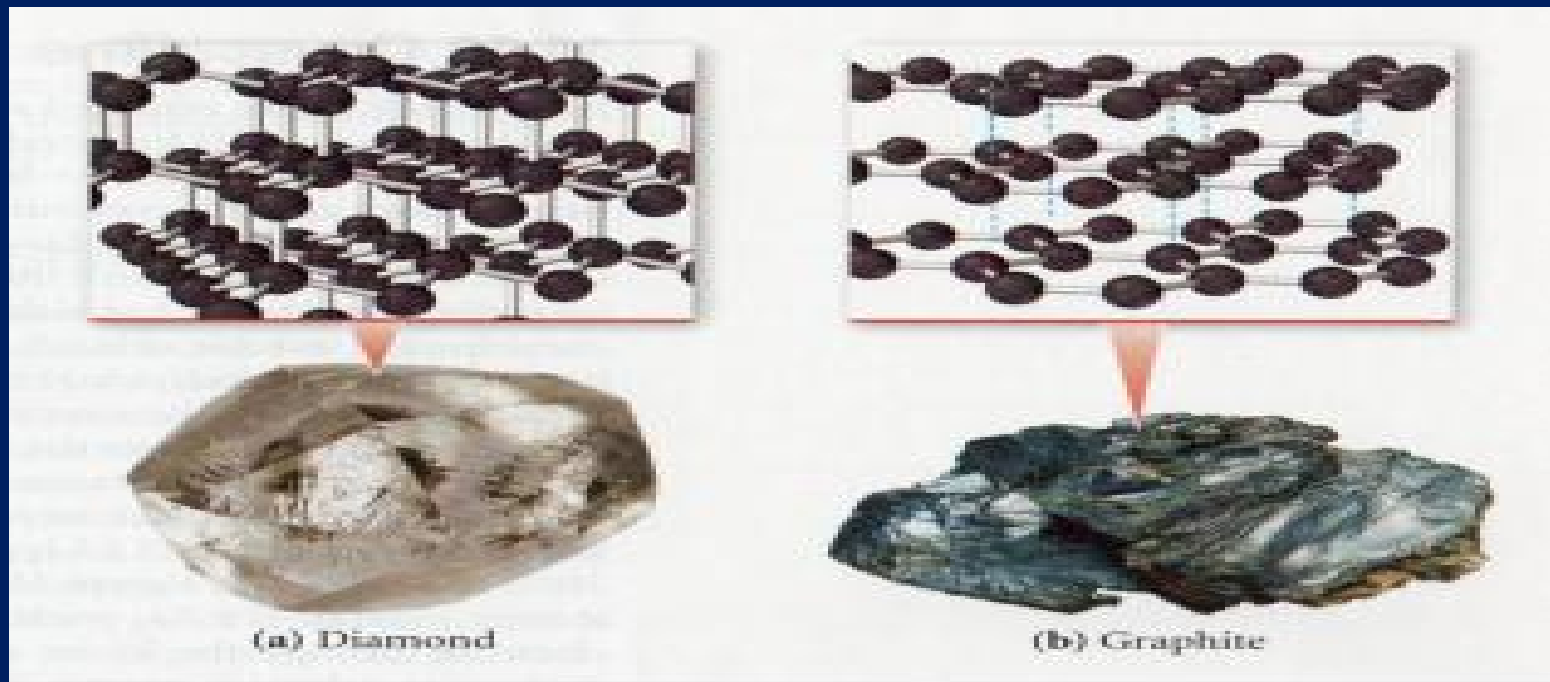
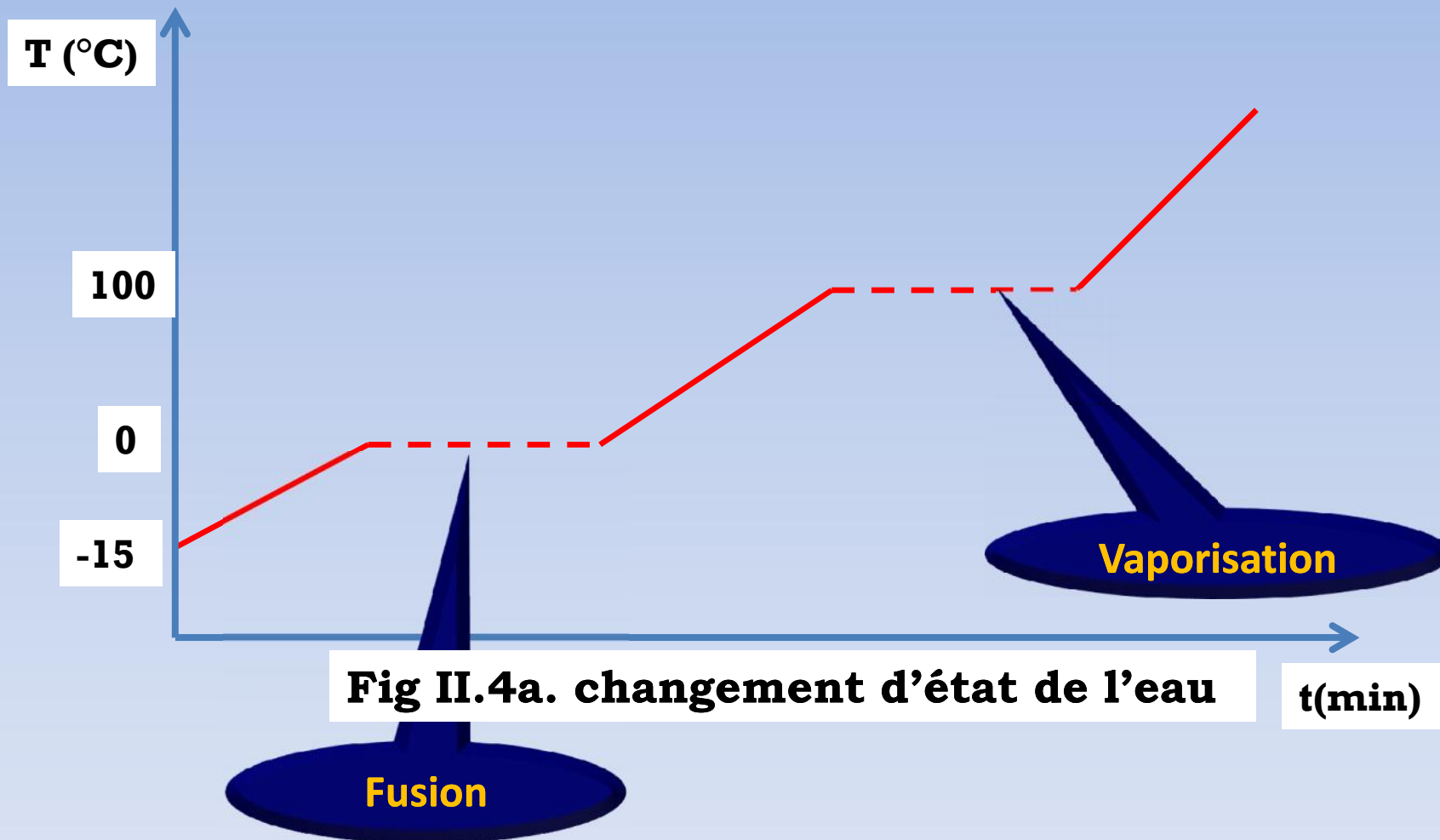


Fig II.3. variétés allotropiques

II.2. Changement de phases

Le passage d'une phase à une autre s'appelle transition de phase (changement de phase) qui s'accompagne, pour un corps pur, d'un échange de chaleur sans variation de température et de pression.

II.2.1. Changement d'état d'un corps pur



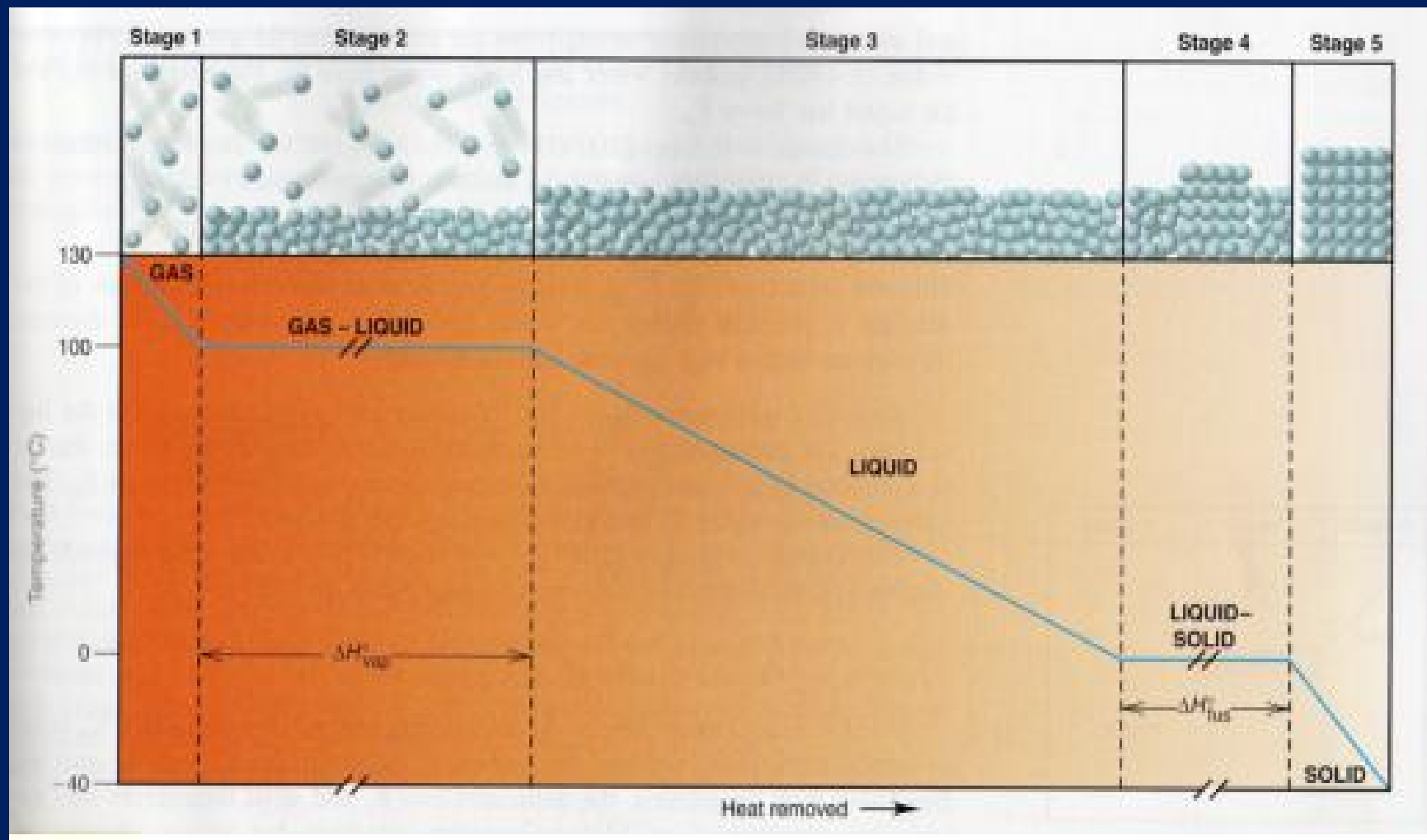


Fig II.4b. changement d'état de l'eau

Pour une valeur donnée **de pression**, la coexistence de **deux phases en équilibre**, d'un corps pur n'est possible qu'à **température unique** (vice versa).

Lors du changement de phase à pression constante, le système échange avec l'extérieur **une chaleur**, par **mole** ou par **Kg** de corps pur, appelée **chaleur latente**.

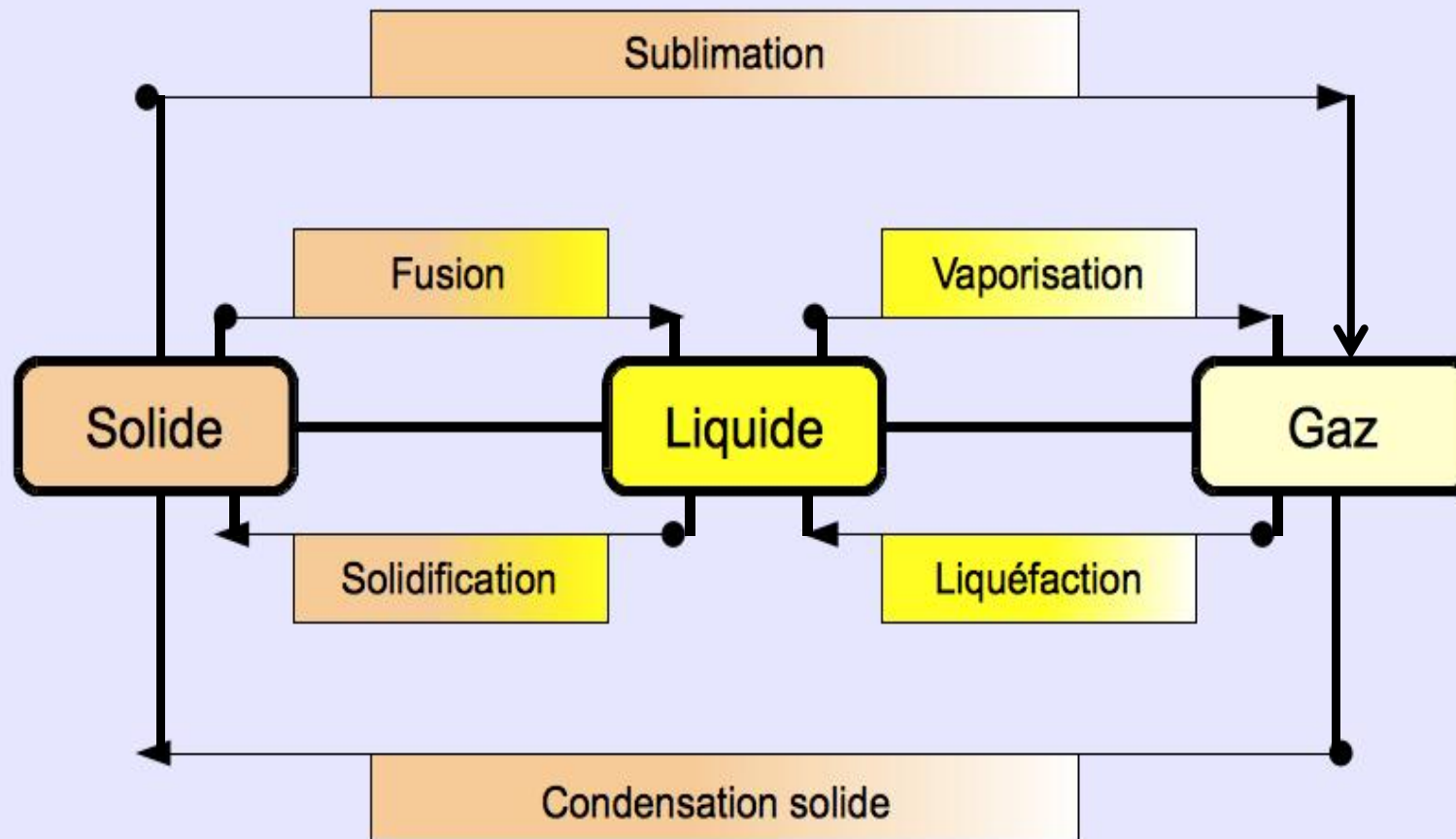


Fig II.5. Transitions de phases

Il existe trois sortes de chaleur latente de transformation:

✓ L_{fusion} : liée au passage de l'état solide à l'état liquide

✓ $L_{\text{vaporisation}}$: liée au passage de l'état liquide à l'état gaz

✓ $L_{\text{sublimation}}$: liée au passage de l'état solide à l'état gaz

❑ les transformation inverses possèdent les mêmes valeurs mais de signes opposés.

❑ La transition de phase à l'échelle microscopique correspond à une réorganisation de la matière (les interactions entre molécules ou atomes sont modifiées).

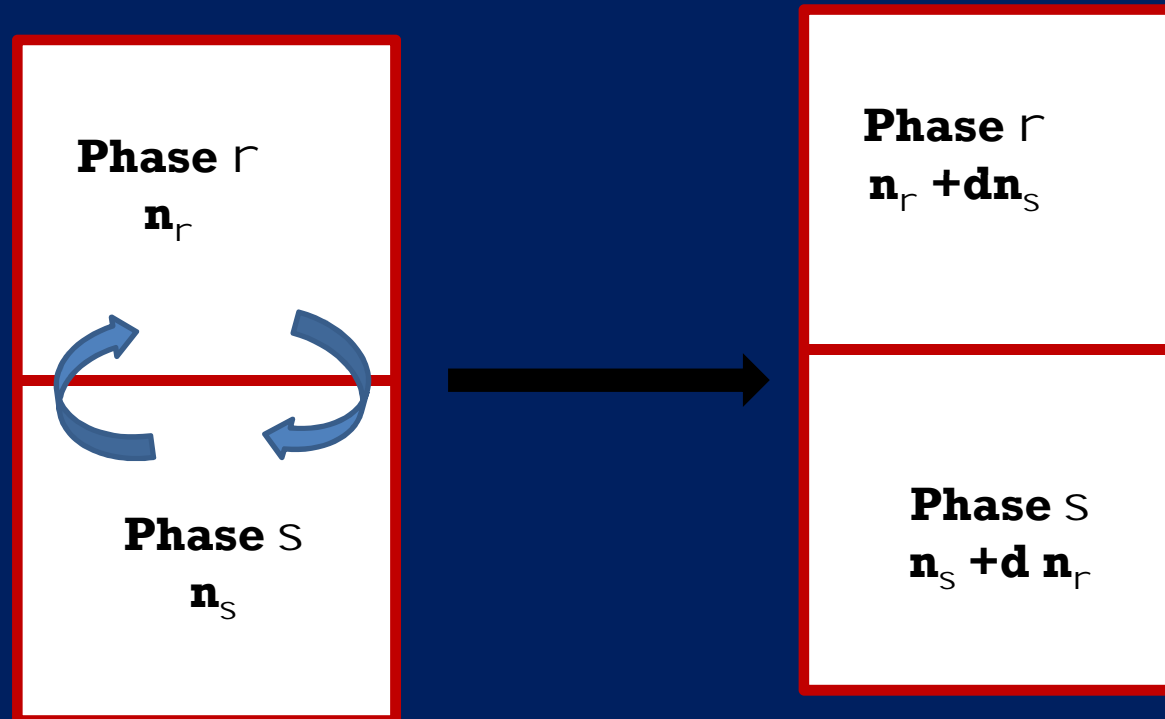
❑ A l'échelle macroscopique, elle se distingue par des valeurs différentes des paramètres intensifs (propriétés optiques, masse volumique...)

II.2.2. Aspect thermodynamique

Dans cette partie, nous traitons l'aspect thermodynamique des changements de phases du corps pur, tant du point vue énergétique que de leur représentation graphique.

II.2.2.1. Condition d'équilibre

Soit un corps pur présent sous deux phases r et s , dans un récipient maintenu à T et P constantes.



L'enthalpie libre totale du système:

$$G(T, P) = \sum_i n_i g_i = n_r g_r + n_s g_s$$

Pour une transformation élémentaire dans chacune des phases:

$$dG(T, P) = g_r dn_r + g_s dn_s$$

Le système constitué par les deux phases du corps pur étant fermé:

$$dn_r + dn_s = 0$$

$$dn_r = -dn_s = dn$$

La condition d'équilibre s'écrit:

$$dG(T, P) = (g_r - g_s)dn = 0$$

$$g_r = g_s$$

□ le corps pur passe spontanément de la phase où son enthalpie libre molaire (potentiel chimique) est la plus élevée à la phase où son enthalpie libre molaire est la plus faible.

II.2.2.2. Variance

La variance correspond au nombre de paramètres intensifs indépendants définissant l'état du système. Elle est exprimée par:

$$v = C + 2 - W$$

Variance

**Nombre de
constituants**

**Nombre de phases
présentes dans le système**

II.2.2.3. Relation du Clapeyron

Considérons, à T et P constantes, l'état d'un équilibre d'un corps pur entre deux phases r et s :

$$dg_r = dg_s$$

$$dg = -sdT + vdP$$

On peut écrire:

$$-s_r dT + v_r dP = -s_s dT + v_s dP$$

$$(s_s - s_r) dT = (v_s - v_r) dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(s_s - s_r)}{(v_s - v_r)}$$

Or l'enthalpie libre molaire étant égale dans les deux phases r et s, il vient:

$$(s_s - s_r) = \frac{h_s - h_r}{T} = \frac{L_{rs}}{T}$$

On obtient finalement:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{rs}}{T (v_s - v_r)}$$

L_{rs} : Chaleur latente de changement de phase de r vers s .

v_r, v_s : Volumes massiques (molaires) des deux phases r et s .

T : température de changement de phase en K.

□ Intégration de l'équation de Clapeyron donnera les trois courbes d'équilibres phasiques du corps pur.

□ La difficulté réside dans le fait que L_{rs} , v_r et v_s dépendent de la température et de la pression de manière très différente.

II.2.3. Equilibre Liquide/ solide

L'intégration de l'équation de Clapeyron entre deux point (P_0, T_0) et (P, T) :

$$P = P_0 + \frac{L_f}{(v_L - v_s)} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

□ il faut une très grande variation de pression pour changer la température du fusion d'un solide.

II.2.4. Equilibre Liquide/ vapeur

❖ A basse pression $P^{1/2} P_{\text{atm}}$

✓ La vapeur se comporte comme un gaz parfait

✓ le volume spécifique du liquide est négligeable

$$v_L \ll v_{\text{vap}}$$

✓ $T \ll T_{\text{critique}}$ et $T - T_0 < 30\text{K}$

On peut considérer que la chaleur latente de vaporisation est constante.

L'équation de la courbe d'équilibre liquide/vapeur devient:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{L_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

❖ A pression élevée

✓ La vapeur ne se comporte pas comme un gaz parfait;

✓ on peut pas négliger le volume spécifique de la phase liquide.

✓ L_{vap} dépend fortement de la température;

Il existe de nombreuses équations empiriques ont été proposées.

➤ **Equation d'Antoine à 3 variables**

$$P^{sat}(T) = \exp\left(A - \frac{B}{T - C}\right)$$

eau

$$A = 23,1964$$

$$B = 3816,44$$

$$C = 46,13$$

➤ **Equation à 5 variables**

$$P^{sat}(T) = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E\right)$$

II.2.5. Equilibre solide/ vapeur

De la même façon que pour un équilibre liquide/ vapeur à basse pression. La courbe d'équilibre est donnée par l'expression suivante:

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{L_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

II.3. Diagramme de phases

Le diagramme de phases est une représentation graphique à 2 ou 3 dimensions, représentant les domaines de l'état physique d'un système.

II.3.1. Diagramme d'équilibre (P,T)

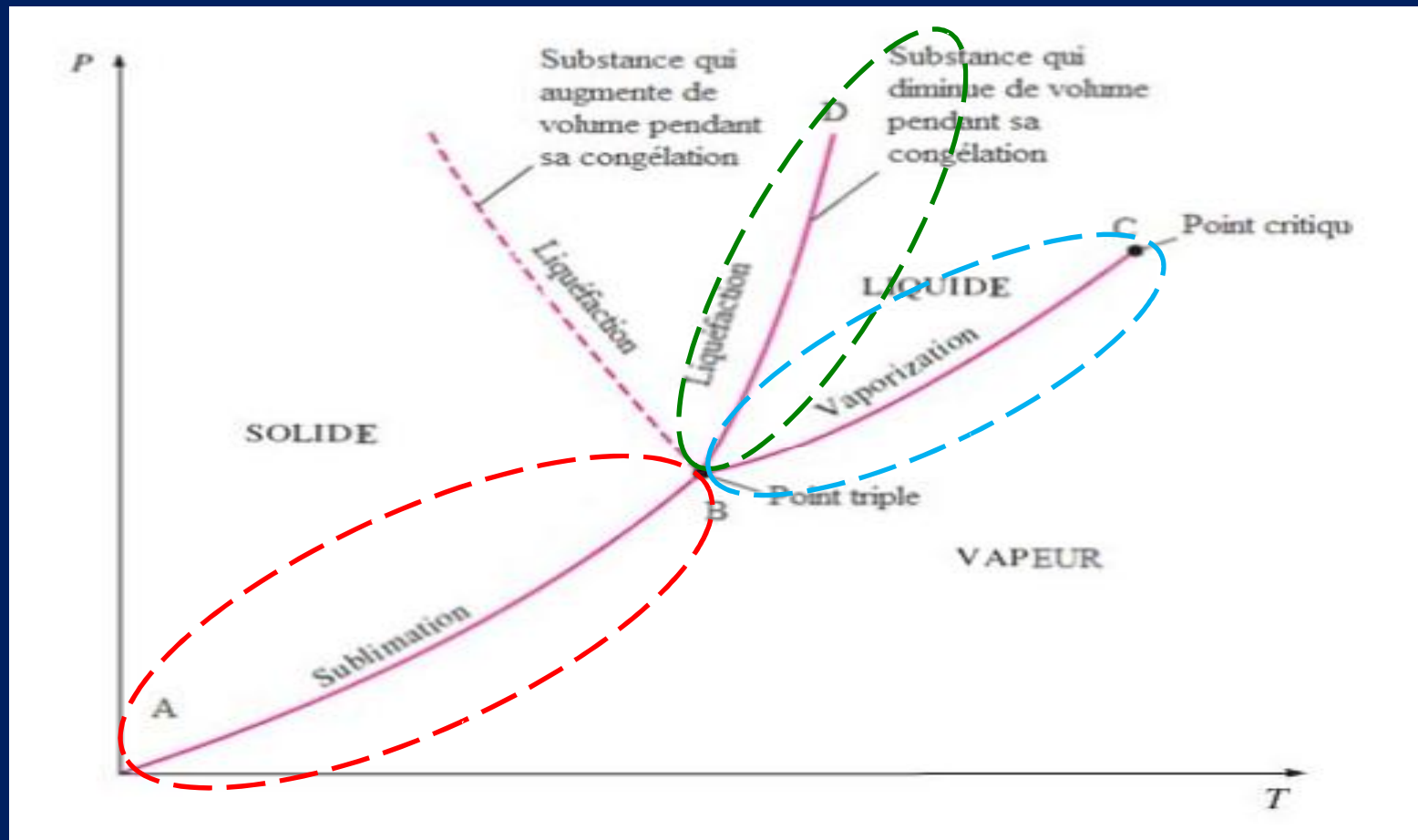
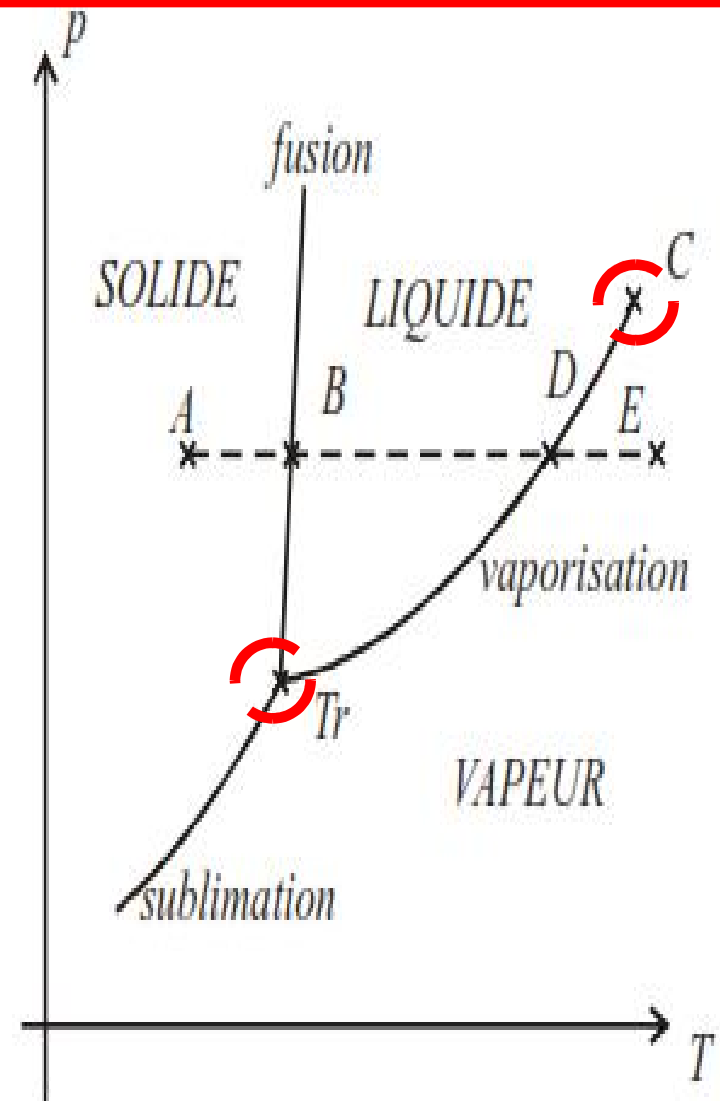


Fig II.6. Diagramme (P,T) d'un corps pur

Le point triple d'un corps pur est l'unique T et l'unique P pour lesquelles le corps pur se trouve dans les trois phases.

Le point critique d'un corps pur est l'unique P et T au-delà desquelles il n'y a plus de distinction possible entre le liquide et le gaz (fluide supercritique).



*diagramme (p, T) d'un corps pur :
pression en fonction de la température*

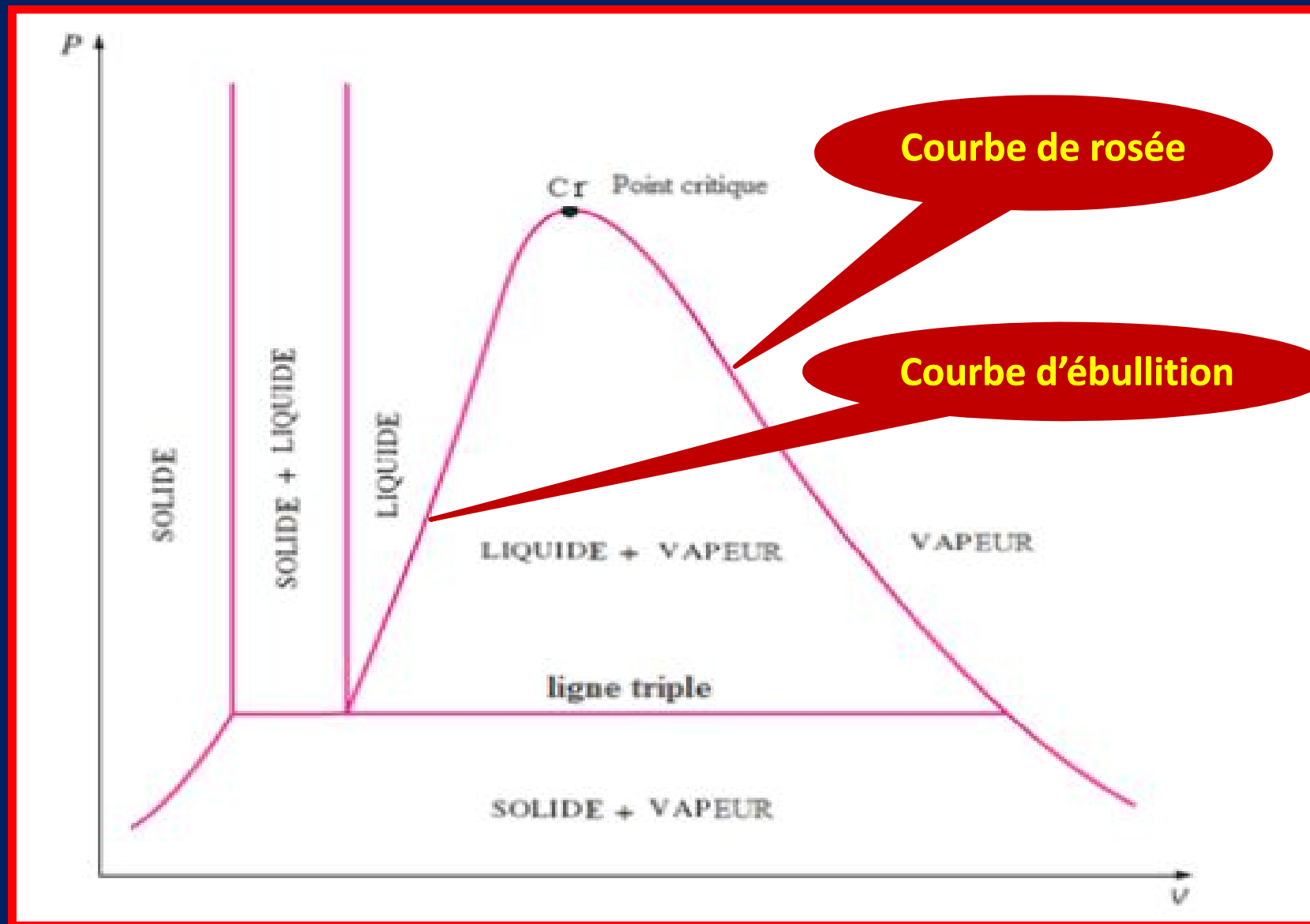


Fig II.8. Diagramme de Clapeyron

□ La courbe de rosée et d'ébullition se rejoignent au point critique. Leur union s'appelle courbe de saturation.

□ Les courbes à température constante sont appelées isothermes d'Andrews.

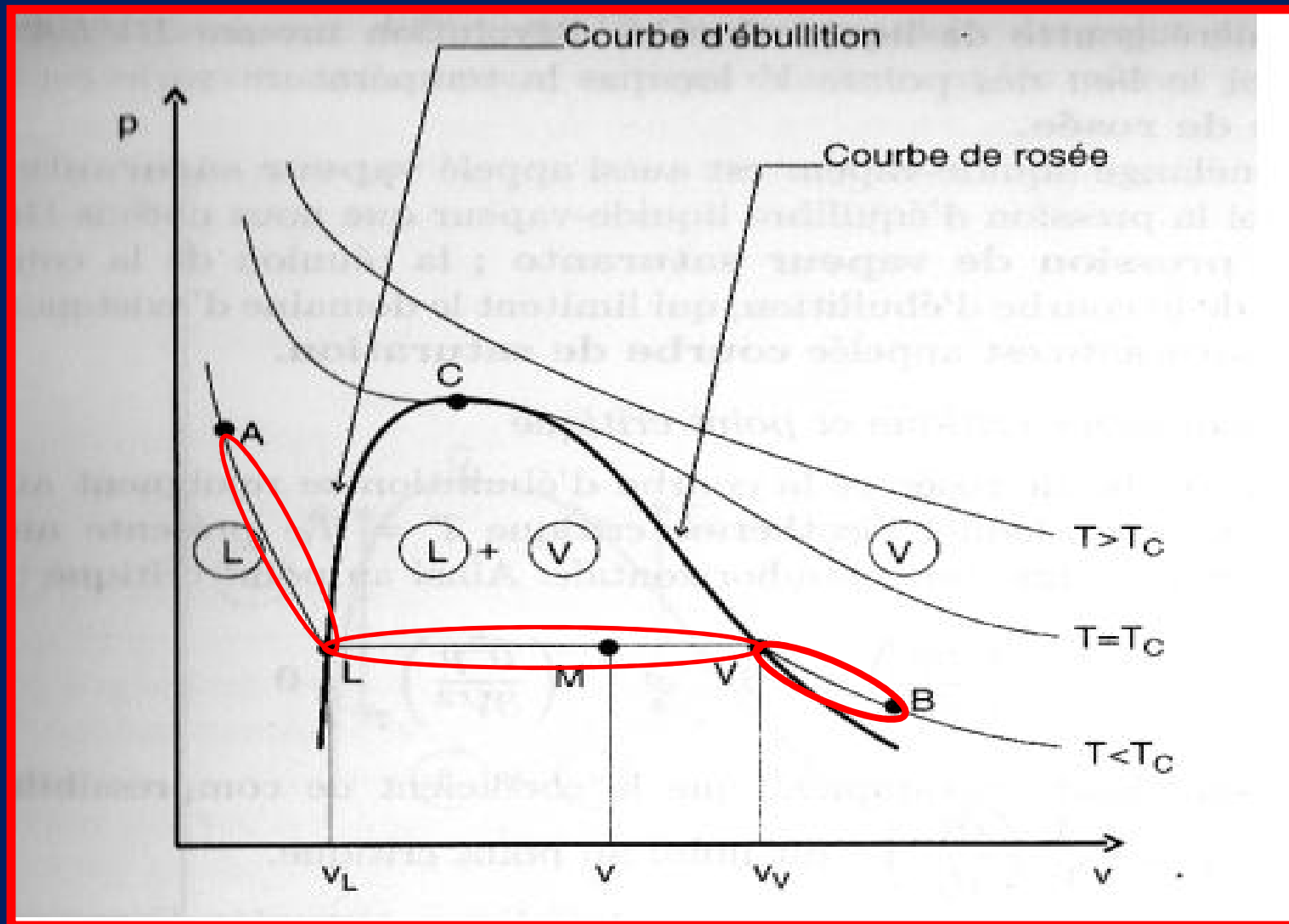
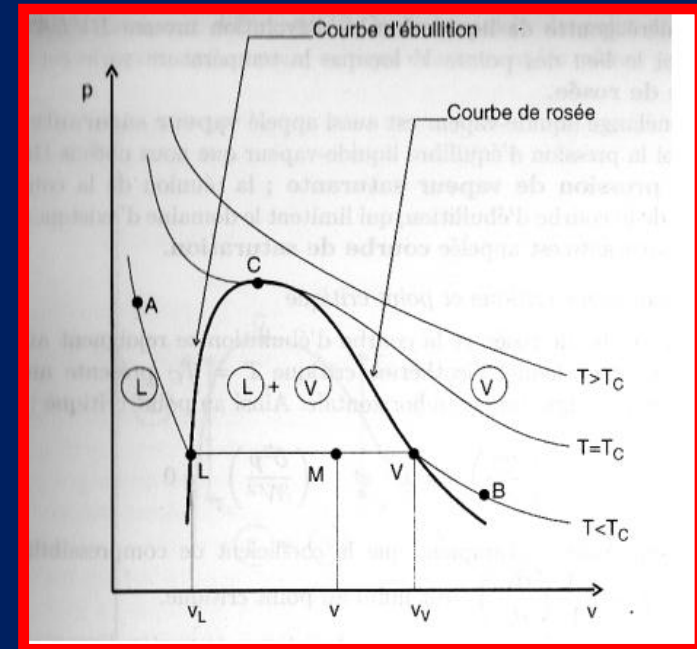


Fig II.9. Isothermes d'Andrews

II.3.2. Théorème des moments

Soit M le point représentatif d'un corps pur, L et V les points situés sur les courbes d'ébullition et de rosée à la même pression.

Le volume massique du système



$$mv = m_L v_L + m_V v_V$$

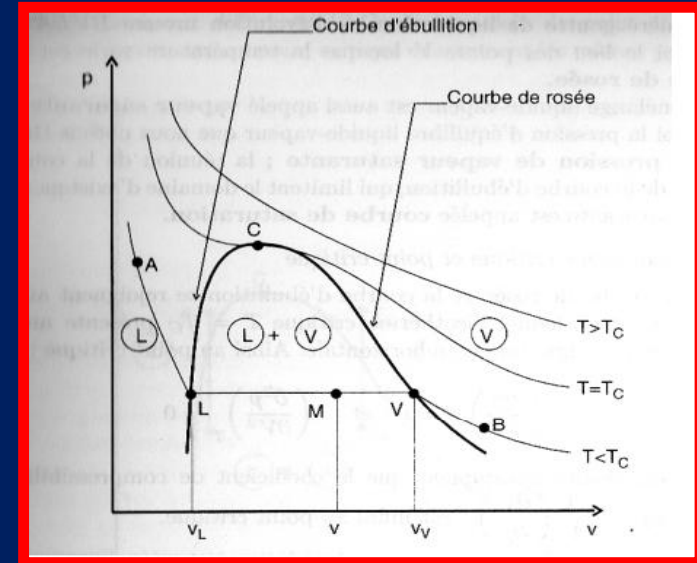
$$v = \frac{m_L}{m} v_L + \frac{m_V}{m} v_V$$

$$v = x_L v_L + x_V v_V$$

x_L, x_V : Titres massiques en liquide et en vapeur.

$$v = (1 - x_V) v_L + x_V v_V$$

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LM}{LV}$$



On peut écrire également une relation avec x_L .

$$x_L = \frac{v_V - v}{v_V - v_L} = \frac{MV}{LV}$$

□ Le théorème des moments est valable aussi pour U, H et S

II.4 Gaz réels

Au contraire, dans les gaz réels (GR), on ne peut négliger ni les forces d'interaction qui existent entre les molécules, ni leur volume propre.

Dans la pratique, le comportement d'un gaz réel s'approche, dans certaines conditions, de celui du gaz parfait (GP).

II.4.1. Potentiel chimique d'un GR

Le potentiel chimique d'un GR est donné par:

$$\tilde{\mu} = \tilde{\mu}^0 + RT \ln(f) = \tilde{\mu}^0 + RT \ln(\chi P)$$

χ Coefficient de fugacité, traduit l'écart entre GR et GP

$$\tilde{\mu} = \tilde{\mu}^0 + RT \ln P + RT \ln \chi$$

$$\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_{\text{parfait}} + RT \ln \chi$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{}}{\partial P} \right)_T = v$$

$$v = RT \left(\frac{\partial \ln x}{\partial P} \right)_T + \frac{RT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right)$$

On peut donc écrire

$$\partial \ln x = \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

$$\int_1^x \partial \ln x = \int_0^P (z - 1) \frac{dP}{P}$$

$$z = \left(\frac{Pv}{RT} \right)$$

Où Z: Coefficient de compressibilité utilisé dans la description d'un GR qui tient compte de la déviation de son comportement par rapport au GP.

$$\ln x = \int_0^P (z - 1) \frac{dP}{P}$$

II.4.2. Equations d'état d'un GR

L'objectif de toute équation d'état est de représenter le comportement du fluide avec une précision donnée.

Diverses équations d'état ont été proposées pour décrire le comportement des GR.

II.4.2.1 Equations de Viriel

L'équation du Viriel est une équation d'état traduit l'écart à l'idéalité d'un GR au GP. Elle se compose d'un développement en série de puissance (1/v)

$$z = A + \frac{B}{v^1} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

A=1

B, C... Coefficients du Viriel dépendent de la T et de la nature du gaz.

En remplaçant v par V/n , il vient:

$$P = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2}{V^2} C + \dots \right)$$

□ Lorsque le volume moléculaire est très élevé, l'équation d'état de Viriel se réduit à l'équation du GP

On peut également écrire Z en série de P:

$$z = 1 + B' P + C' P^2 + \dots$$

Les coefficients des deux séries sont liés:

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{R^2 T^2}$$

Les coefficients B et C sont déterminés expérimentalement.

II.4.2.2. Equations de Van der Waals

Le comportement non idéal des gaz est surtout attribué:

✓ Existence des interaction entre ses molécules;

✓ Volume des molécules n'est plus nul;

Van der waals a introduit deux corrections à la loi de Boyle-Mariotte.

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Si on utilise le volume molaire l'équation devient:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

P: pression du gaz (Pa);

***v*: volume molaire (litre, dm³)**

a: constante de cohésion

b: covolume

On peut évaluer les deux paramètres a et b à partir des conditions critiques.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0$$
$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = 0$$

On trouve:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$
$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}$$

II.4.2.3. Redlich- Kwong

Ils ont introduit une correction sur le terme d'attraction (a) qui dépend de la température:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)T^{0,5}}$$

Au point critique:

$$a = \frac{0,42784}{T_r^{0,5}} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

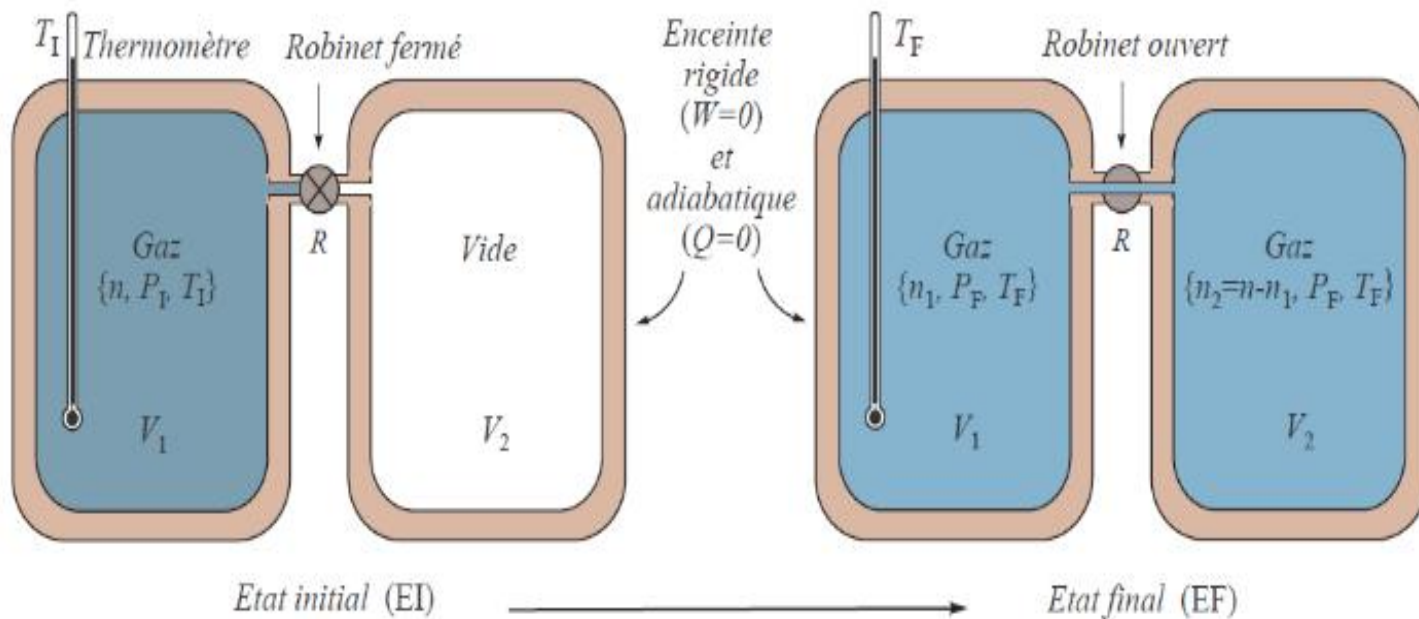
$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

II.4.3. Détente des gaz réels

La détente est une transformation au cours de laquelle on impose une diminution de pression.

II.4.3.1. Détente Joule-Gay-Lussac



❖ Bilan énergétique

Selon le premier principe de la thermodynamique:

$$\Delta U = W + Q$$

➤ **Parois indéformables: $W=0$;**

➤ **Parois sont calorifugées $Q=0$;**

$$\Delta U = 0$$

La détente J.G.L est une détente iso énergétique

□ pour un GP, la détente J.G.L est une détente isotherme.

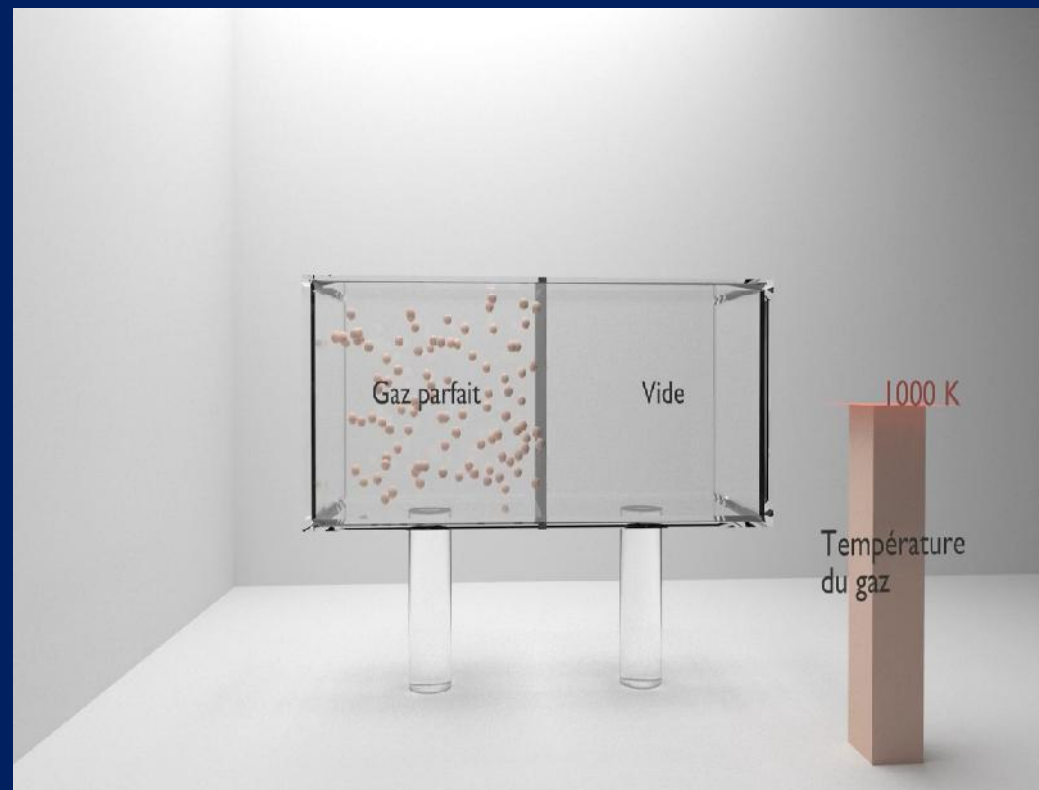


Fig II.11. Détente de J.G.L d'un GP

Expérimentalement, on constate dans la détente J.G.L une légère variation de la température.

Pour un fluide, on peut écrire en utilisant le couple de variables (T,V) l'expression suivante:

$$\text{u } Q = TdS = C_v dT + l dV$$

$$dU = \text{u } Q - p dV = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV$$

D'après la relation de Maxwell

D'après les relation de Maxwell

$$dU = TdS - PdV$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{s, n_i} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, n_i}$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{s, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P, n_i}$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, n_i} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i}$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i}$$

On obtient:

$$dU = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - p \right] dV$$

Lors de la détente J.G.L, $U=0$

$$dT = -\frac{1}{C_v} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - p \right] dV$$

Or

$$S = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

La variation de température au cours d'une détente de J.G.L est donnée par l'expression suivante:

$$dT = \frac{p}{C_v} (1 - \gamma T) dV$$

□ Le signe de dT sera du signe de (1-γT).

❖ Bilan entropique

L'application du second principe de la thermodynamique donne:

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_{\text{créée}}$$

Le système est adiabatique:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{créée}}$$

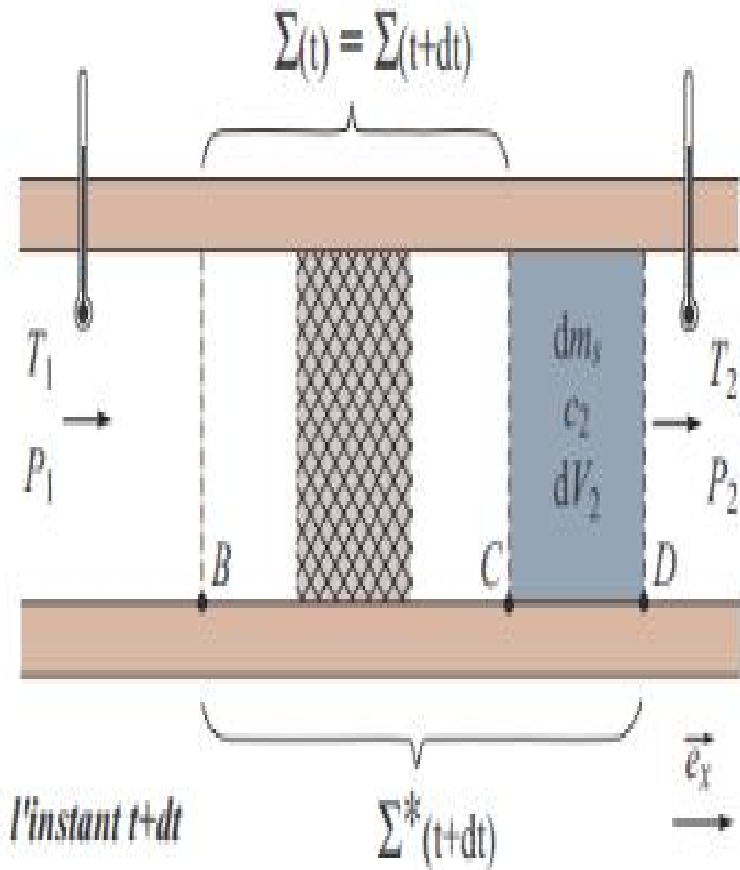
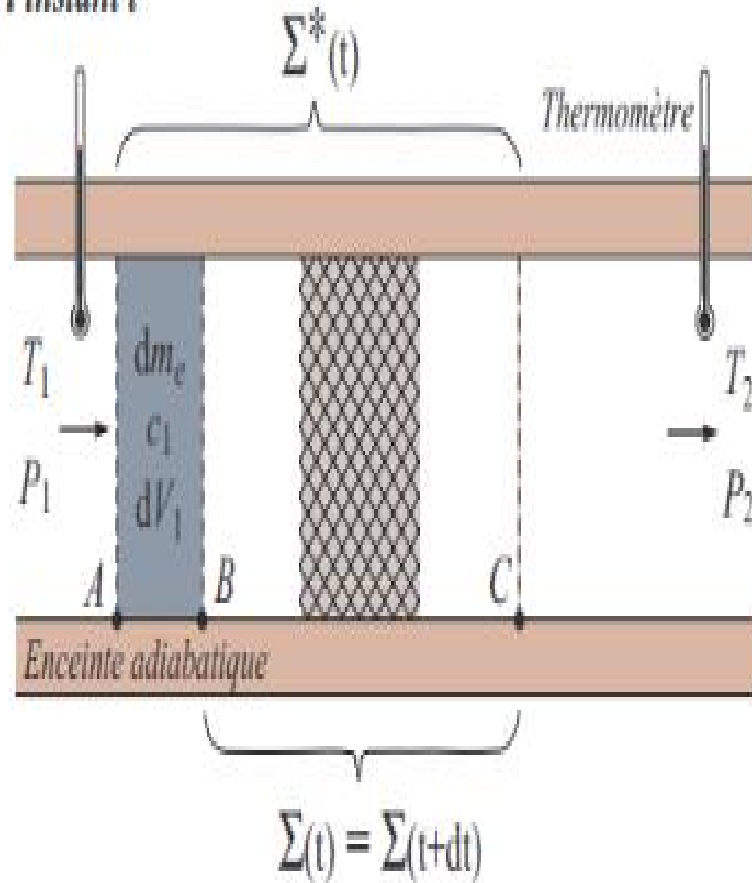
$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \int \frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV > 0$$

Conclusion: la détente de J.G.L est une transformation adiabatique irréversible et isoénergétique.

II.4.3.2. Détente Joule Thomson

A l'instant t



❖ Bilan énergétique

Le premier principe de la thermodynamique appliqué à l'évolution du système:

$$\Delta U = W + Q$$

➤ **Parois indéformables: $W=0$;**

$$\Delta U = W$$

Le travail total reçu par le système est la somme des travaux de poussée et de détente.

$$\Delta U = W_p + W_{\text{détente}}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

$$H_1 = H_2$$

$$\Delta H = 0$$

La détente J.T est une détente isenthalpique

□ pour un GP, la détente J.T est une détente isotherme.



Détente de Joule

Fig II.12. Détente de J.T d'un GP

Expérimentalement, on constate dans la détente J.T une légère variation de la température.

Pour un fluide, on peut écrire en utilisant le couple de variables (T,P) l'expression suivante:

$$uQ = TdS = C_p dT + hdp$$

$$dH = uQ + VdP = C_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \right] dP$$

D'après la relation de Maxwell

$$dH = C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \right] dP$$

La variation de température au cours d'une détente de J.T est donnée par l'expression suivante:

$$dT = \frac{V}{C_p} (T r - 1) . dP$$

$$r = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

r: coefficient de compressibilité

□ Le signe de dT sera du signe de (rT-1).

❖ Bilan entropique

L'application du second principe de la thermodynamique donne:

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_{\text{créée}}$$

Le système est adiabatique:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{créée}}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \int \frac{\Delta H - VdP}{T}$$

$$\Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{V}{T} dP$$

Quelque soit la nature du fluide, $\Delta S > 0$ car le gaz subit une détente, $dP < 0$. La transformation est irréversible.

Conclusion: la détente de J.T est une transformation adiabatique irréversible et isenthalpique.

