

## Chapitre II

# Thermodynamique des corps purs

# **II. 1. Généralités**

# Matières

**Corps purs**

**Elémentaires**  
(Fe, Mg, Na)

**Composés**  
(NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

**Simplex**  
(O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)

**Mélanges**

**Homogènes**

**Hétérogènes**

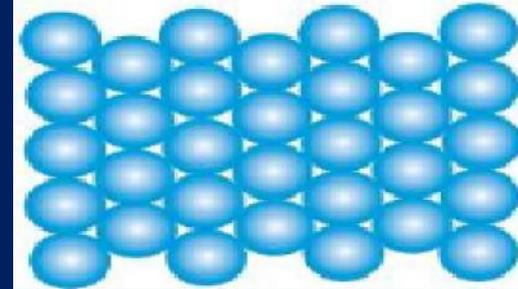
**Phase** est la quantité de matière physiquement homogène et de composition chimique uniforme.

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



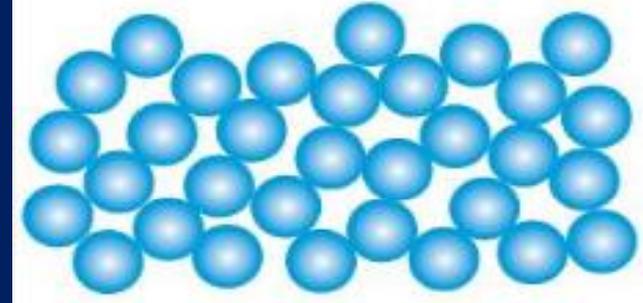
**Fig II.1. Etats de la matières**

✓ **Solide( une forme propre)**



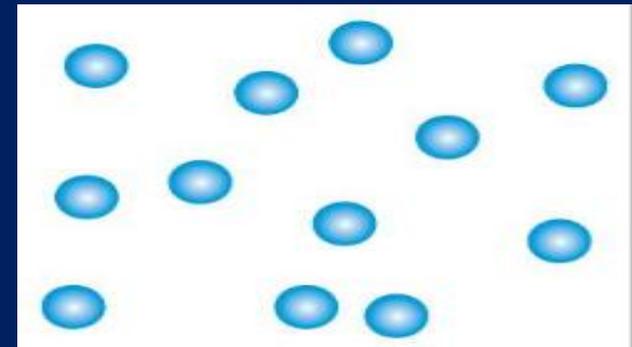
**Fig II.2a. Solide**

✓ **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)**

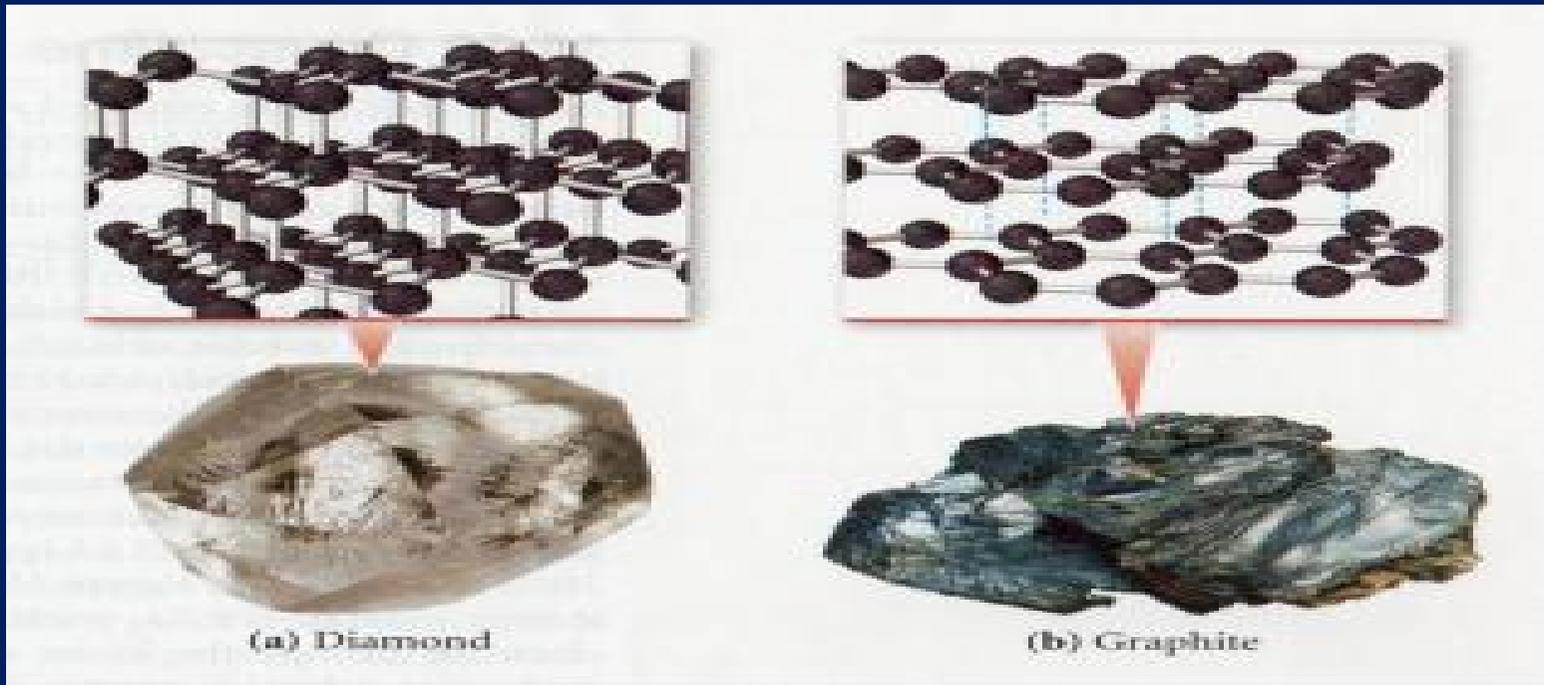


**Fig II.2c. Gaz**

## 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...)

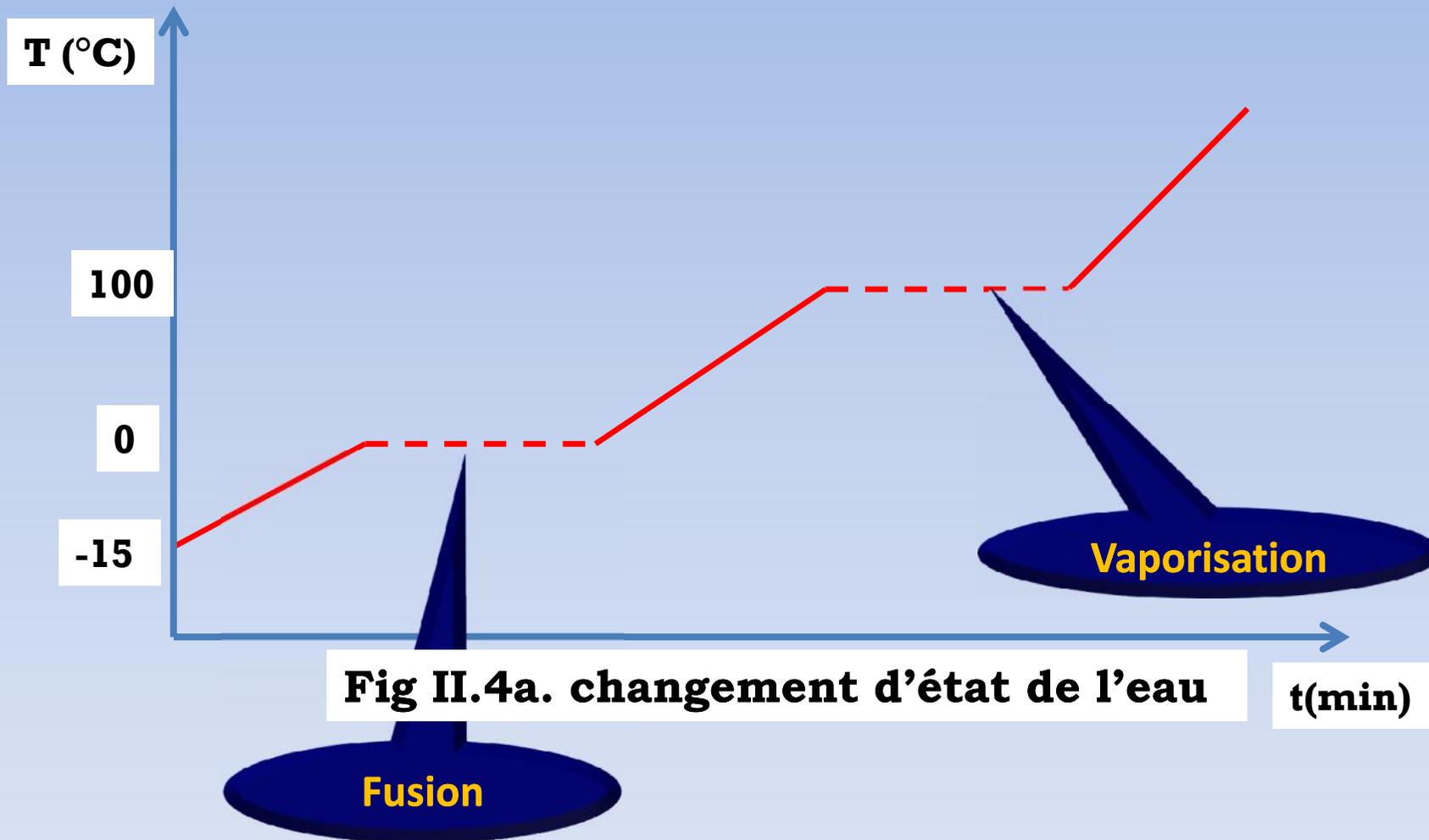


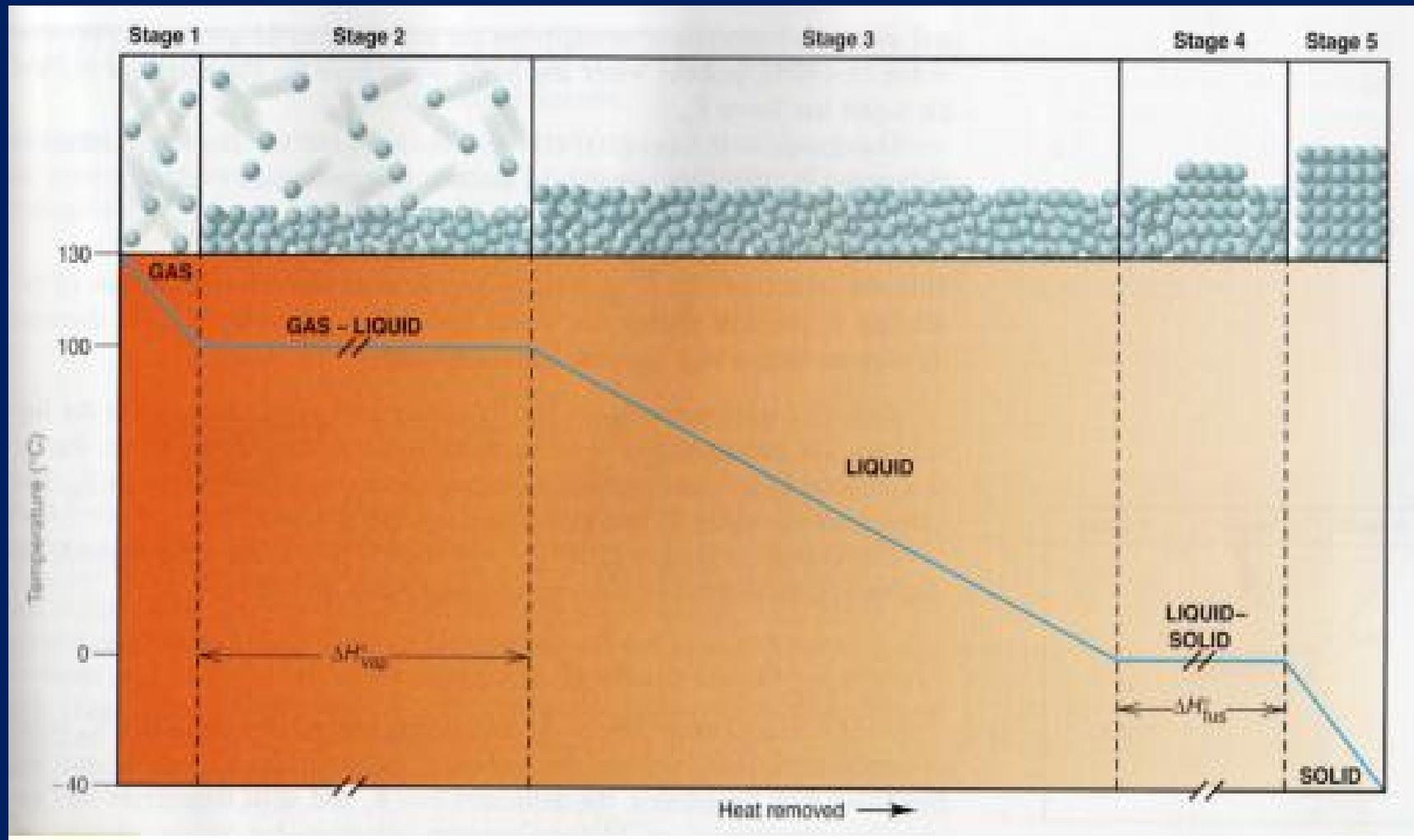
**Fig II.3. variétés allotropiques**

## 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

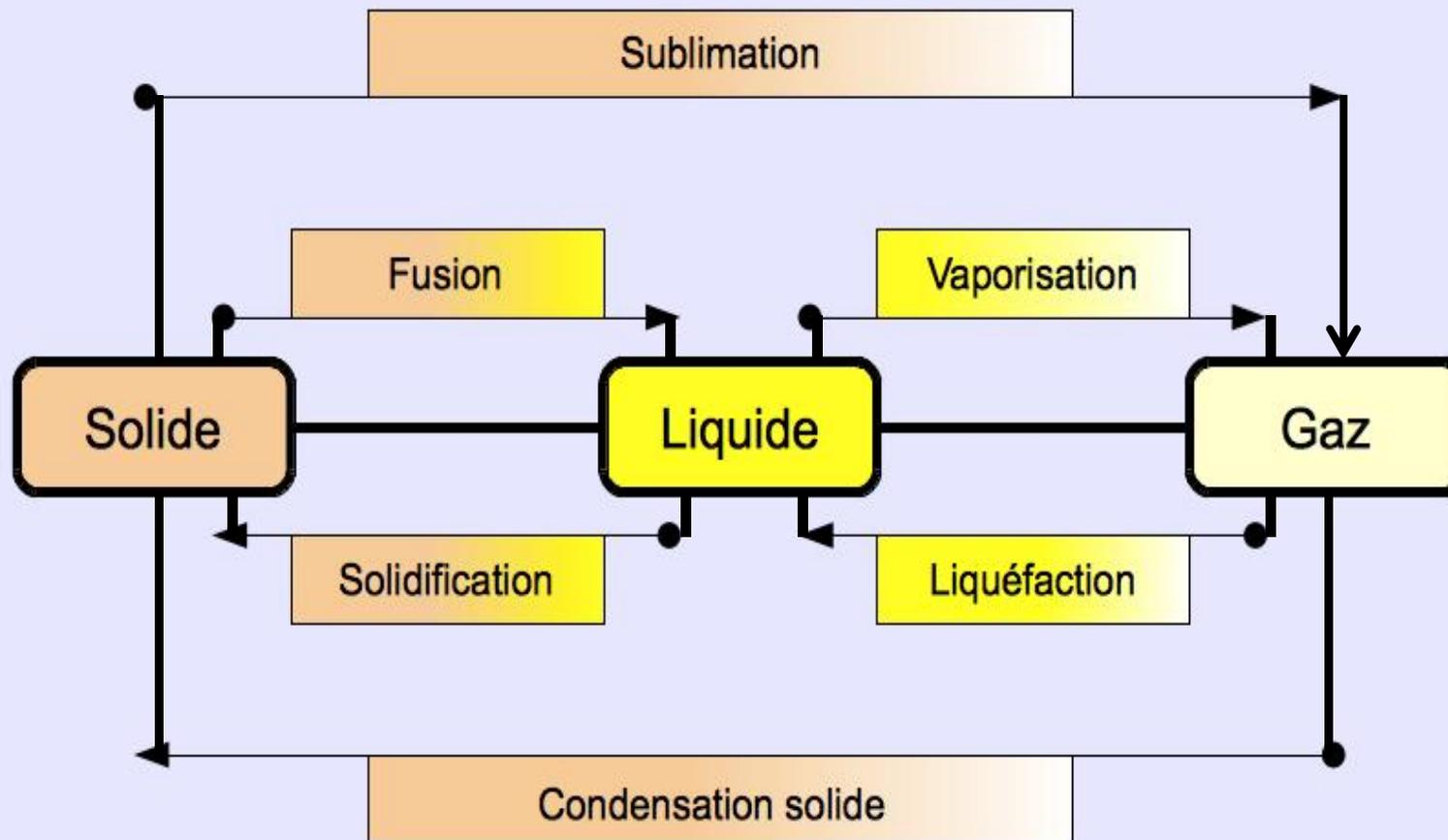




**Fig II.4b. changement d'état de l'eau**

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:**

✓  **$L_{\text{fusion}}$  : 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).**

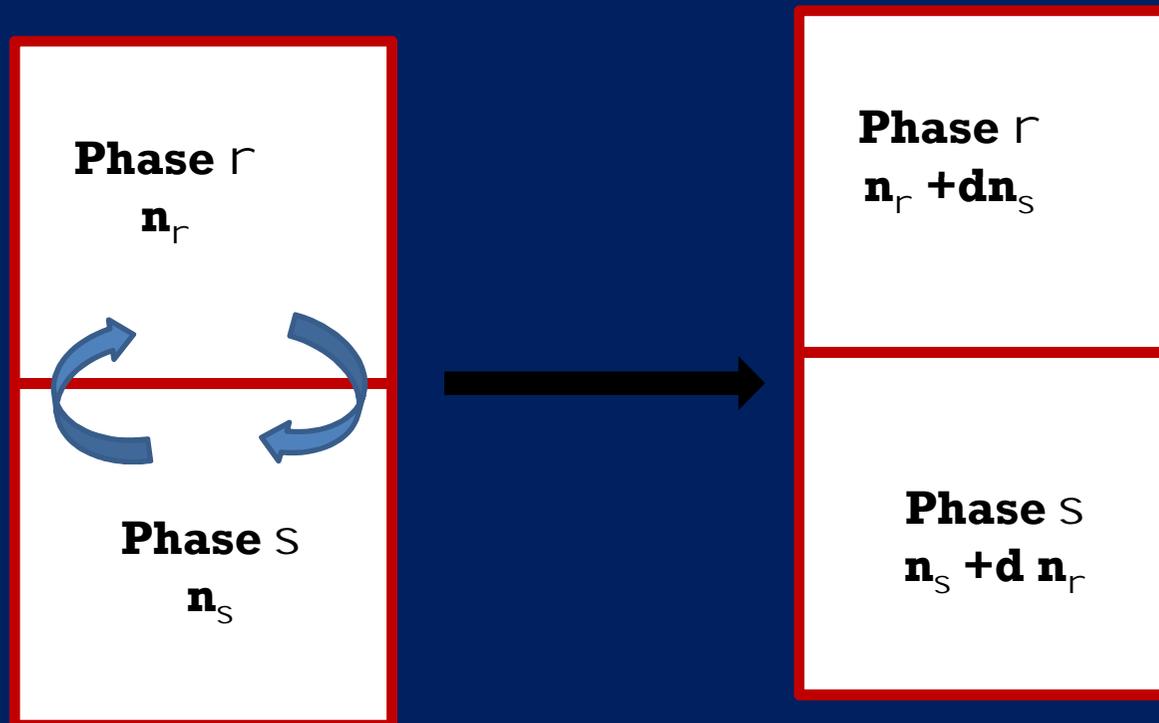
**□ A l'échelle macroscopique, elle se distingue par des valeurs différentes des paramètres intensifs ( propriétés optiques, masse volumique...)**

## **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  $P^{1/2} P_{atm}$

✓ La vapeur se comporte comme un gaz parfait

✓ le volume spécifique du liquide est négligeable

$$v_L \ll v_{vap}$$

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

**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.

✓  $L_{\text{vap}}$  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)

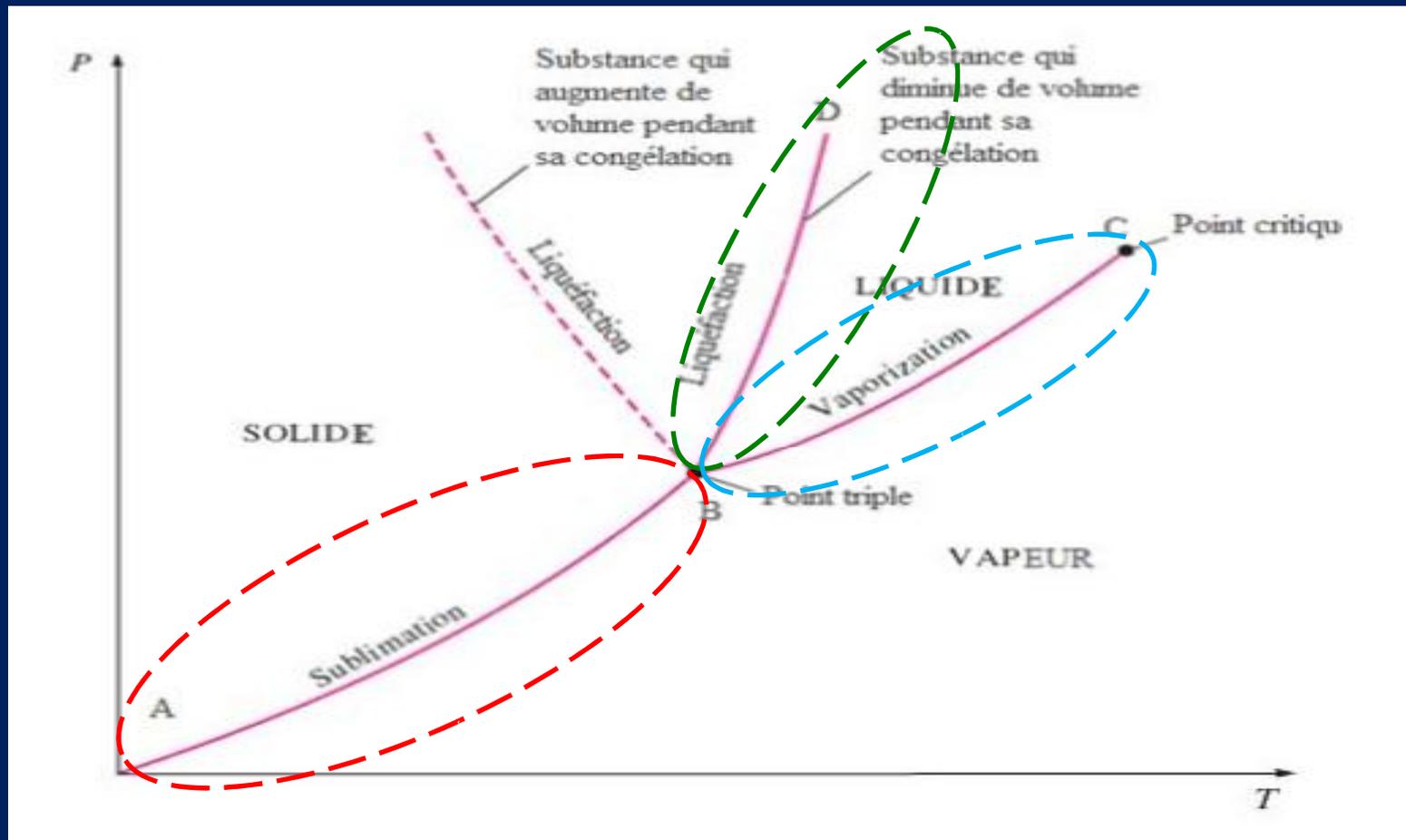
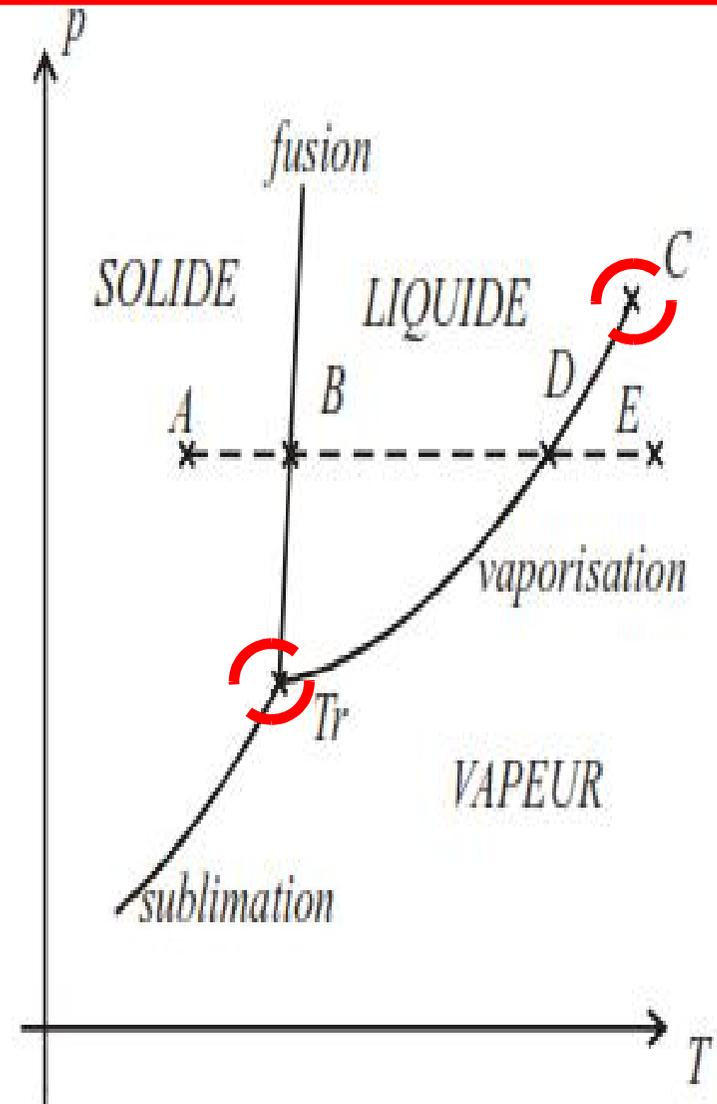


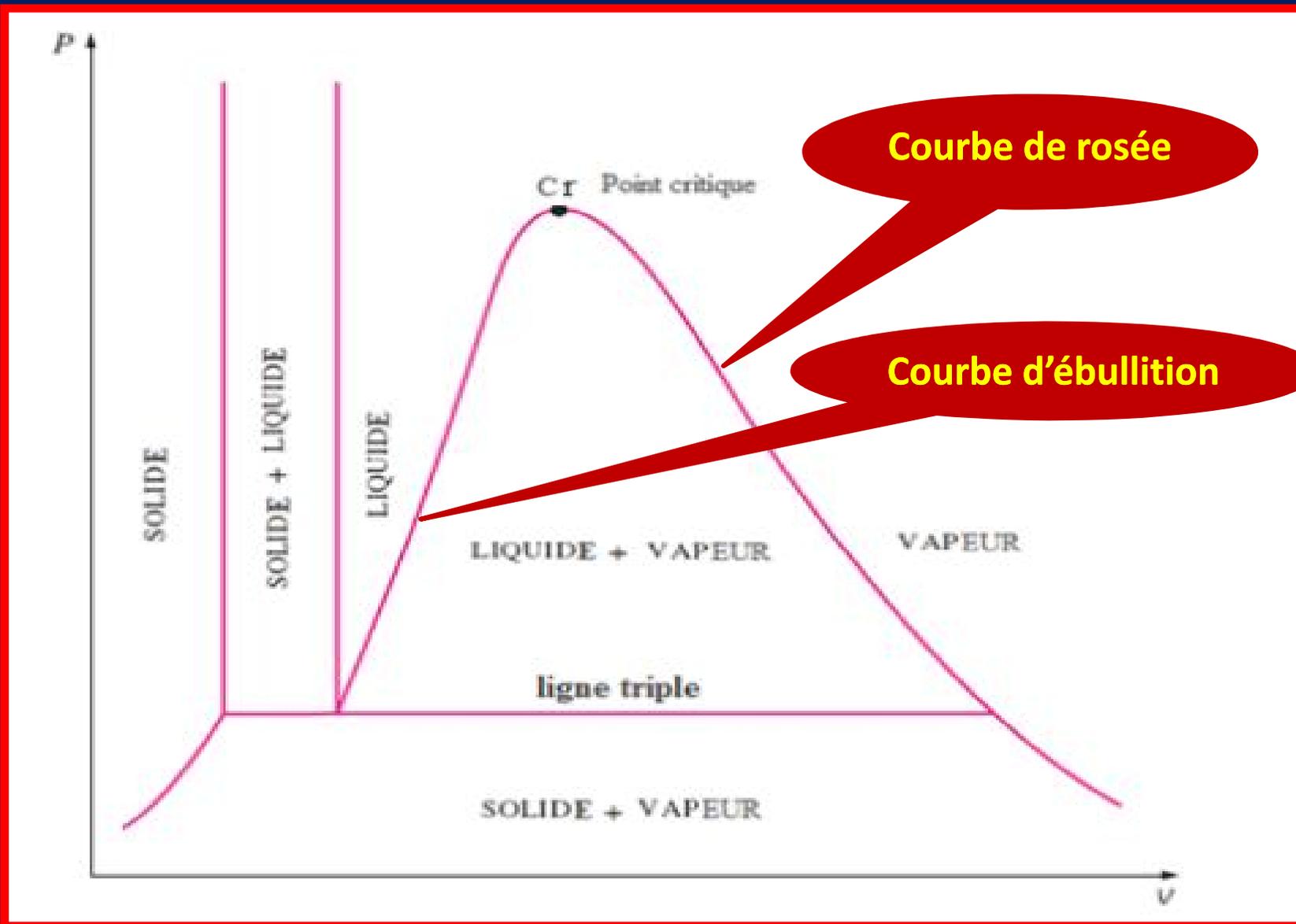
Fig II.6. Diagramme (P,T) d'un corps pur

**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).**



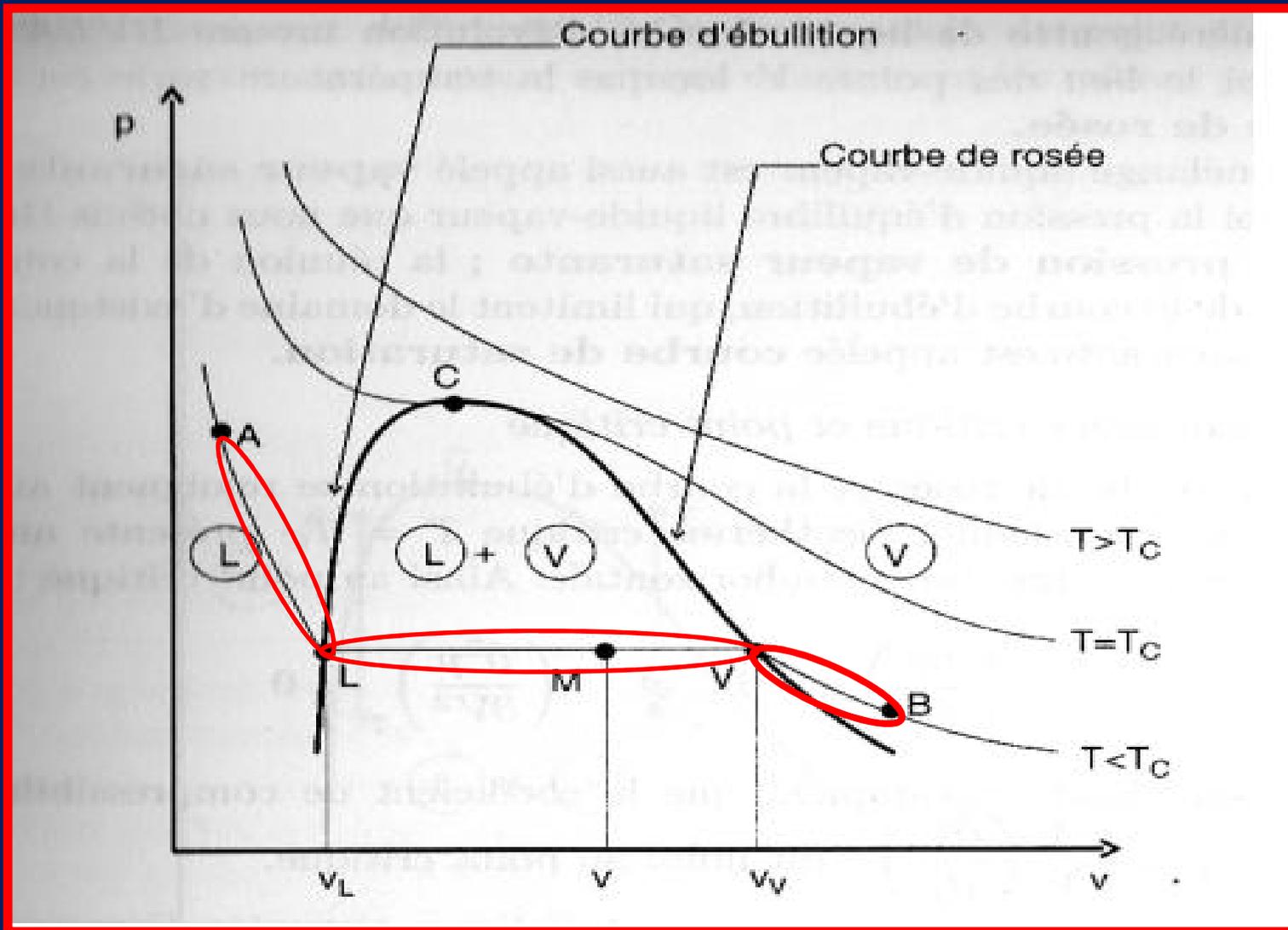
*diagramme (p, T) d'un corps pur :  
pression en fonction de la température*



**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**

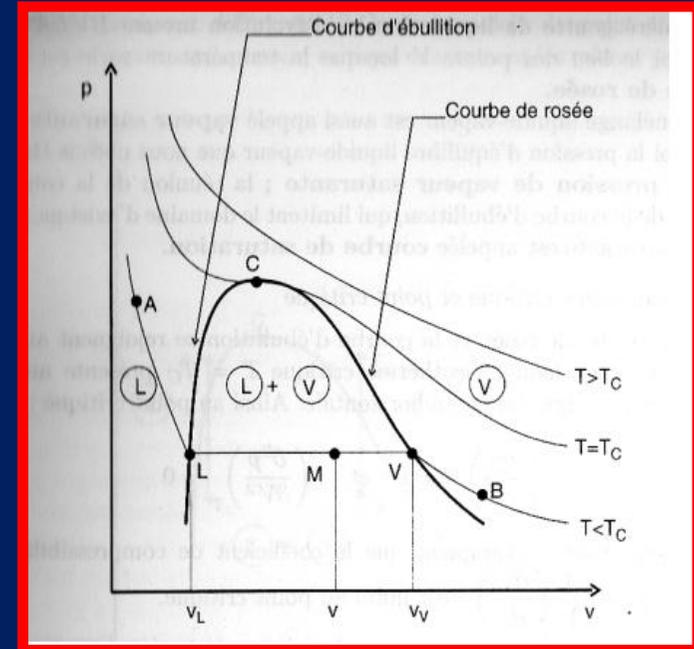
## II.3.2. Théorème des moments

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

$$mv = m_L v_L + m_V v_V$$

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

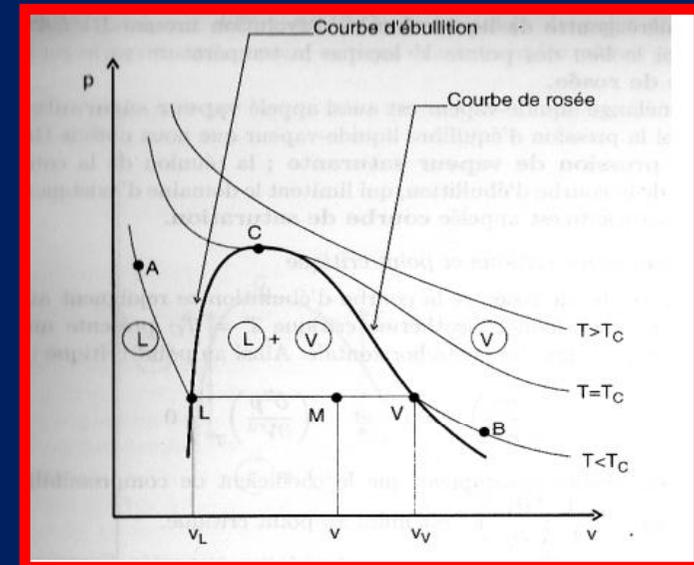


$$v = x_L v_L + x_V v_V$$

$x_L, x_V$  : 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:**

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

**$\chi$  Coefficient de fugacité, traduit l'écart entre GR et GP**

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

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

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

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

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

**On peut donc écrire**

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

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

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

**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.**

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

## **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, dm<sup>3</sup> )**

**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:**

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

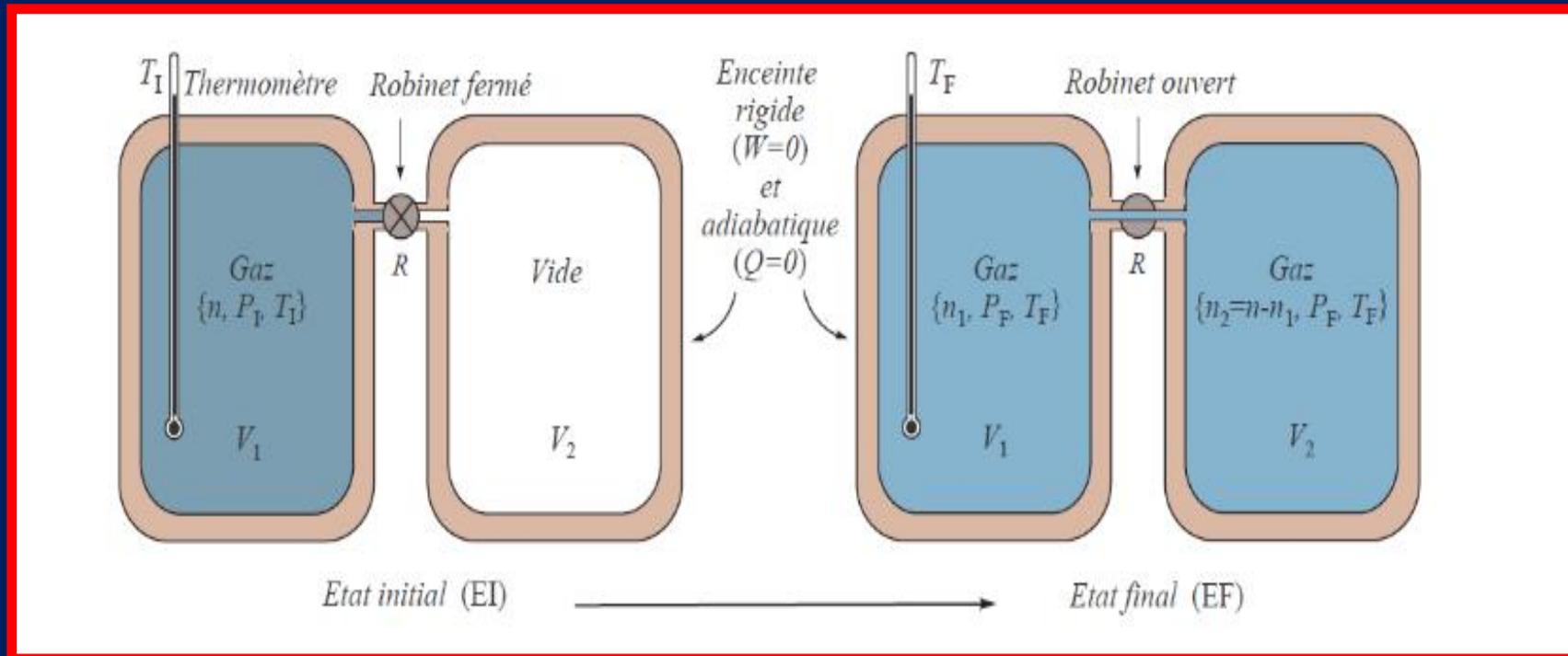
$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

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

## 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:**

$$\Delta U = W + Q$$

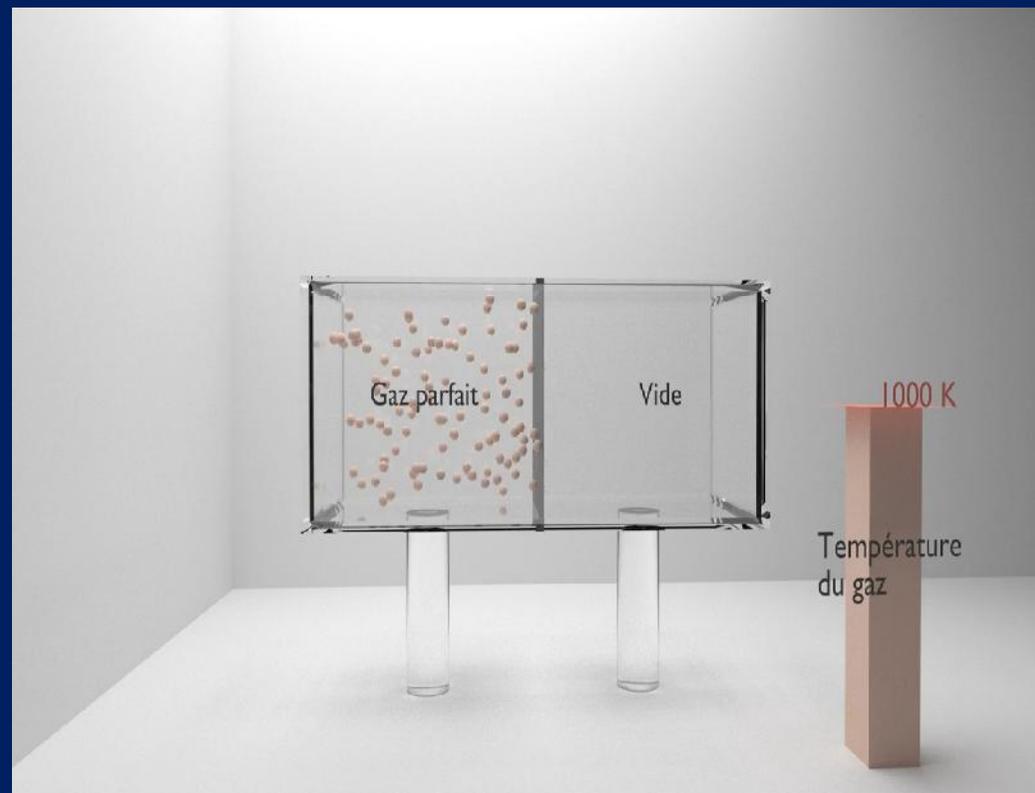
➤ **Parois indéformables:  $W=0$ ;**

➤ **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:**

$$uQ = TdS = C_v dT + ldV$$

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

**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,  $UU=0$**

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

**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- $\gamma T$ ).**

### **❖ Bilan entropique**

**L'application du second principe de la thermodynamique donne:**

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

**Le système est adiabatique:**

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

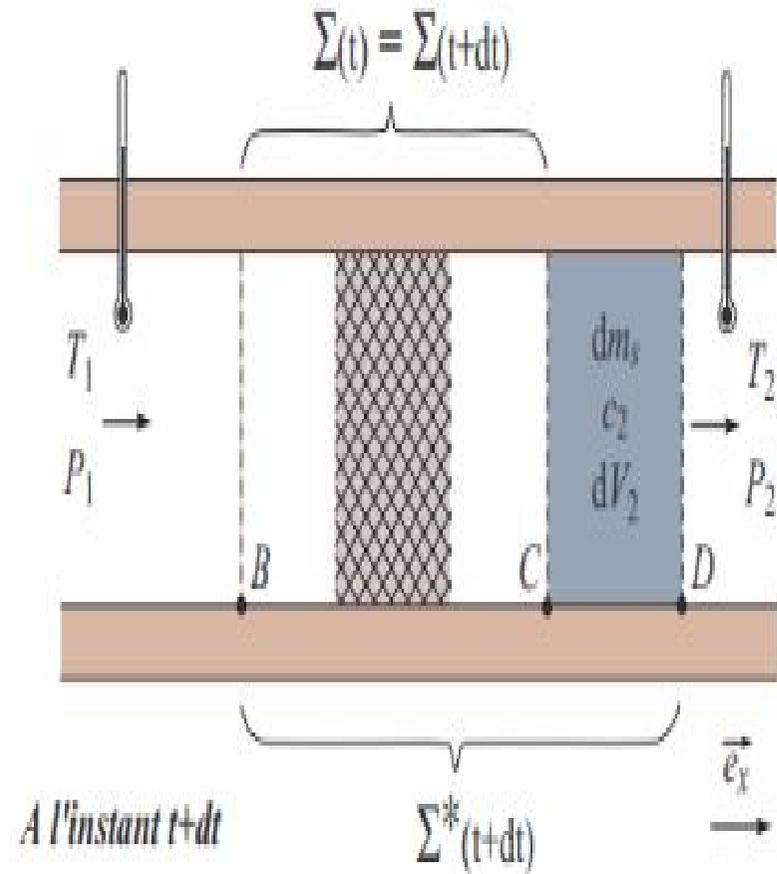
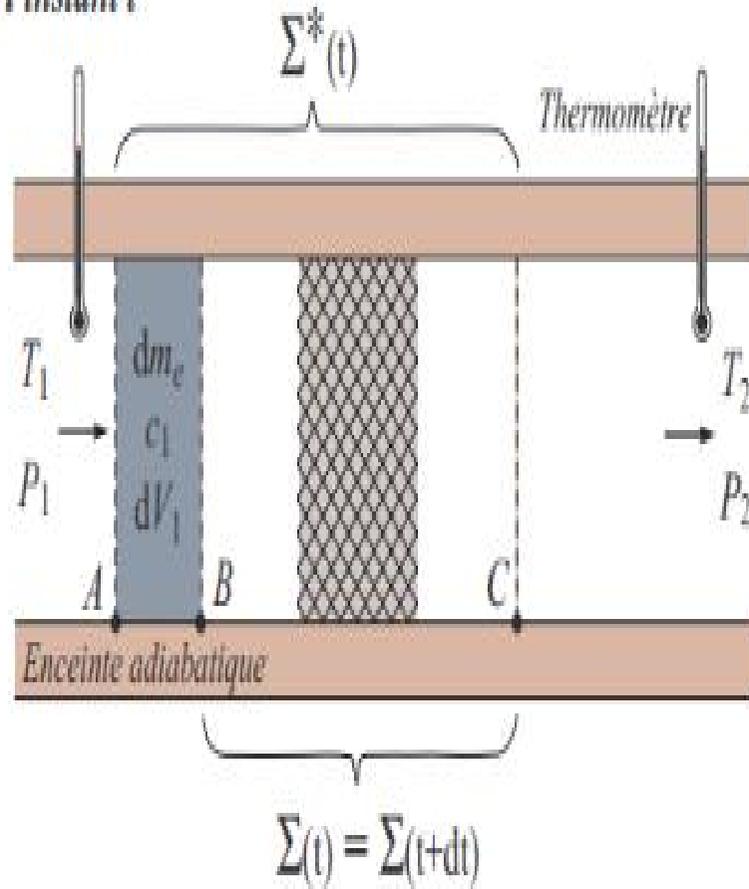
$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rév}}}{T} = \int \frac{\Delta U + P dV}{T}$$

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

**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.**

