

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA, BOUMERDES
FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE



DEPARTEMENT
TRONC COMMUN INGENIEURS TECHNOLOGIE

COURS :
THERMODYNAMIQUE
(Pour 1^{er} année Ingénieurs)

Conforme aux programmes agréés par le CPND
(durée : 1h30)

Réalisé par :
Dr S. LAOUAR (eps. MEFTAH)



UMBB-FHC-2023

TABLES DES MATIERES

CHAPITRE 1 : NOTIONS DE BASE EN THERMODYNAMIQUE

1.1	Introduction	1
1.2	Pression-Température-Energie	1
1.3	Masse volumique et Densité.....	3
1.4	Travail et Chaleur.....	5
1.5	Systèmes thermodynamiques.....	7
1.6	Etat d'un système	8
1.7	Equilibre thermodynamique	9
1.8	Transformation thermodynamique	10

CHAPITRE 2 : PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SUBSTANCES PURES

2.1	Gaz parfait	13
2.2	Comportement réel des gaz	17
2.3	Etats correspondants et grandeurs résiduelles	21
2.4	Propriétés des solides -liquides – gaz.....	23

CHAPITRE 3 : CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA THERMODYNAMIQUE

3.1	Premier principe de la thermodynamique	25
3.2	Entropie et deuxième principe de la thermodynamique.....	27
3.3	Bilan entropique et irréversibilités.....	30
3.4	Variation de l'entropie d'un gaz, liquide et solide.	30
3.5	Enthalpie libre et équilibre	33
3.6	Fugacité et Potentiel Chimique.....	38

CHAPITRE 4 : EQUILIBRE DES PROCESSUS PHYSIQUE

4.1	Equilibre de phase d'une substance pure	40
4.2	Propriétés thermodynamiques des transitions de phase	45
4.3	Comportement idéal des mélanges gazeux, liquides et solides	47
4.4	Equilibre de phases d'un composé en mélange idéal	49
4.5	Solubilité et coefficient de partage	50
	Références.....	51

Nomenclature

a, b	coefficients de l'équation d'état de Van der Waals
\bar{c}_p, c_p	chaleur spécifique molaire et massique isobare
\bar{c}_v, c_v	chaleur spécifique molaire et massique isochore
d	densité
e_c, e_p	énergie cinétique et potentielle microscopique
f_i	fugacité du composant i dans le mélange
G	enthalpie libre [kJ]
H	enthalpie [kJ]
h_v, h_L	enthalpie massique de la vapeur saturée et du liquide saturé [kJ/kg]
\bar{h}_v, \bar{h}_L	enthalpie molaire de la vapeur saturée et du liquide saturé
K_i	coefficient de partage entre les phases
L_v	Chaleur latente de vaporisation
M	masse molaire
m_v, m_L	masse de la phase vapeur et liquide
n	nombre de mole [kmol]
Q	Chaleur [kJ]
R	constante universelle des gaz parfaits (8.314 kJ/kmol.K)
r	constante du gaz parfait (=R/M) [kJ/kg.K]
P, P_i	pression totale et partielle
P_{sat}	pression de saturation
P_R	pression réduite
S	Entropie [kJ/K]
s_v, s_L	entropie massique de la vapeur saturée et du liquide saturé [kJ/K.kg]
\bar{s}_v, \bar{s}_L	entropie molaire de la vapeur saturée et du liquide saturé [kJ/K.kmol]
T_c	température critique [K]
T_{sat}	température de saturation [K]
T_R	température réduite
U	énergie interne [kJ]
u_v, u_L	énergie interne massique de la vapeur saturée et du liquide saturé [kJ/kg]
\bar{u}_v, \bar{u}_L	énergie interne molaire de la vapeur saturée et du liquide saturé [kJ/kmol]
V	volume
v_v, v_L	volume massique de la vapeur saturée et du liquide saturé [m ³ /kg]
\bar{v}_v, \bar{v}_L	volume molaire de la vapeur saturée et du liquide saturé [m ³ /kmol]

W, W_i	travail de force de pression ou technique
w_i	fraction massique
x_i	fraction molaire d'un composant i dans la phase liquide
y_i	fraction molaire d'un composant i dans la phase vapeur
z_i	fraction molaire d'un composant i dans le mélange L-V
Z	facteur de compressibilité
Z_h, Z_s	facteurs d'écarts enthalpique et entropique

Symboles grecques

α_V, α_L	taux de vapeur et de liquide dans un mélange L-V
γ	constante adiabatique
μ_i	potentiel chimique d'un composant i
ρ	masse volumique [kg/m ³]
ϕ	coefficient de fugacité

Indices et exposants

*	état d'un gaz parfait
0	état standard
p	pur

CHAPITRE 1

Notions de base en thermodynamique

Chapitre 1:

Notions de base en thermodynamique

1.1 Introduction

D'origine grec, le mot thermodynamique est composé de deux parties : «thermo» qui veut dire chaleur et «dynamique» qui signifie travail ou mouvement. Le mot composé veut dire mouvement produit à partir de la chaleur.

La thermodynamique est apparue en tant que science à partir du XVIII siècle avec la création de la machine à vapeur. Son but est d'étudier les différentes formes d'énergies et les possibilités de conversion entre elles : énergie thermique ↔ énergie mécanique, chimique, ...etc.

La thermodynamique compte plusieurs branches, à savoir :

- **Thermodynamique classique** (considère les systèmes sous leurs aspects macroscopiques en utilisant des grandeurs mesurables telles que la pression, la température et le volume)
- **Thermodynamique chimique** (étude des chaleurs des réactions et des propriétés thermodynamiques des équilibres chimiques)
- **Thermodynamique statistique** (considère les systèmes sous leurs aspects microscopiques et s'appuie sur la mécanique statistique)
- **Thermodynamique technique** (application de la thermodynamique à l'étude des machines thermiques, frigorifiques,...etc)

1.2 Pression, Température et Énergie

1.2.1 Pression (P)

C'est la force exercée, par un fluide (liquide ou gaz), sur une surface réelle ou fictif ($P=F/S$).

Différentes pressions sont utilisées en thermodynamique:

- Pression absolue (P_{abs}): toute pression mesurée à partir du 0 bar (le vide) (Fig. 1.1a)
- Pression effective (P_{eff}) : c'est l'écart entre la pression absolue et atmosphérique, mesuré à l'aide d'un manomètre (Fig. 1.1b).

$$P_{eff} = P_{abs} - P_{atm} > 0 \quad (1.1)$$

- Pression du vide (P_{vide}): c'est l'écart entre la pression atmosphérique et la pression absolue, mesuré à l'aide d'un indicateur de vide.

$$P_{vide} = P_{abs} - P_{atm} < 0 \quad (1.2)$$

L'unité SI de la pression est le pascal, abréviation (Pa) :

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg/ms}^2 \quad ; \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa} \quad ; \quad 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

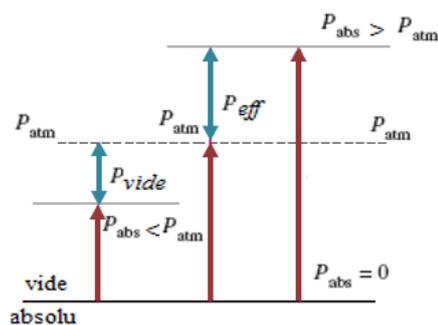


Figure 1.1a : Relation entre les différentes pressions



Figure 1.1b : Manomètres pour mesure des pressions

1.2.2 Température et échelle de température

Du point de vue microscopique, la température est une mesure de l'agitation moléculaire (énergie cinétique moyenne) de la substance : plus le mouvement des molécules est important plus la température est élevée.

Du point de vue macroscopique, la température est une valeur numérique qui caractérise le degré d'échauffement de la substance et permet de prédire le sens du transfert de chaleur.

- **Echelle Celsius** ($^{\circ}C$) : échelle utilisée dans le monde entier, elle fixe la température de congélation de l'eau à $0^{\circ}C$ et sa température d'ébullition à $100^{\circ}C$.
- **Echelle Fahrenheit** ($^{\circ}F$) : utilisée dans les pays anglo-saxons, en particulier les USA. La température de congélation de l'eau est fixée à $32^{\circ}F$ et sa température d'ébullition à $212^{\circ}F$.
- **Echelle Kelvin** (K) : c'est une échelle de température thermodynamique (indépendante des propriétés de la matière) qui repose sur un seul point de référence, il s'agit du point triple¹ de l'eau ($T_{trp} = 273,16$ K)
- **Echelle Rankine** (R) : échelle absolue utilisée dans les pays anglo-saxons.

$$(K) = (^{\circ}C) + 273,15 ; (^{\circ}F) = 1,8.(^{\circ}C) + 32 ; (R) = 1,8.(^{\circ}C) + 491,67$$

$$\Delta T(K) = \Delta T(^{\circ}C) \text{ et } \Delta T(R) = \Delta T(^{\circ}F)$$

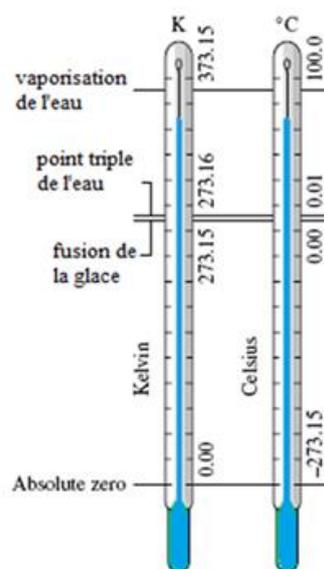


Figure 1.2 : Comparaison entre échelle Kelvin et Celsius

¹ Le point triple est un état où les trois phases de la matière (solide, liquide et gaz) coexistent

1.2.3 Energie

En thermodynamique, on compte plusieurs formes d'énergies. On peut (globalement) les classées en deux catégories :

A- Les énergies qui peuvent être stockées dans un corps, sous différentes formes :

- **énergie potentielle (E_p)** liée à l'élévation d'un corps dans le champ gravitationnel. Elle s'exprime en fonction de la masse (m), l'accélération de la pesanteur (g) et l'élévation (z) du centre de gravité : $E_p = mgz$ [kJ]
- **énergie cinétique (E_C)** liée au déplacement d'un corps par rapport à un référentiel fixe. Elle est proportionnelle à la vitesse de déplacement (C) : $E_C = m C^2/2$ [kJ]
- **énergie interne (U)** ne dépend d'aucun référentiel externe. Elle est plutôt liée au degré d'activité des molécules (agitation thermique et interaction entre molécules). C'est la somme de l'énergie cinétique (e_C) et potentielle (e_p) microscopiques : $U = e_C + e_p$

B- Les énergies converties d'une forme à une autre et transférée entre les corps, tels que le travail (W) et la chaleur (Q) qui sont détaillés plus loin dans §1.4.

1.3 Masse volumique et Densité

1.3.1 Masse volumique (ρ) :

C'est une grandeur physique qui représente la masse d'une unité de volume d'une substance. Elle est donnée par la relation :

$$\rho = m/V ; [\text{kg}/\text{m}^3] \quad (1.3)$$

La masse volumique dépend de T et P :

- si T augmente (à $P = \text{Cste}$), la substance se dilate (volume V augmente) et donc ρ diminue (Fig. 1.3a)
- si P augmente (à $T = \text{Cste}$), la substance est comprimée (volume V diminue) et donc ρ augmente (Fig. 1.3b)

L'inverse de la masse volumique est dit volume massique :

$$v = V/m = 1/\rho ; [\text{kg}/\text{m}^3] \quad (1.4)$$

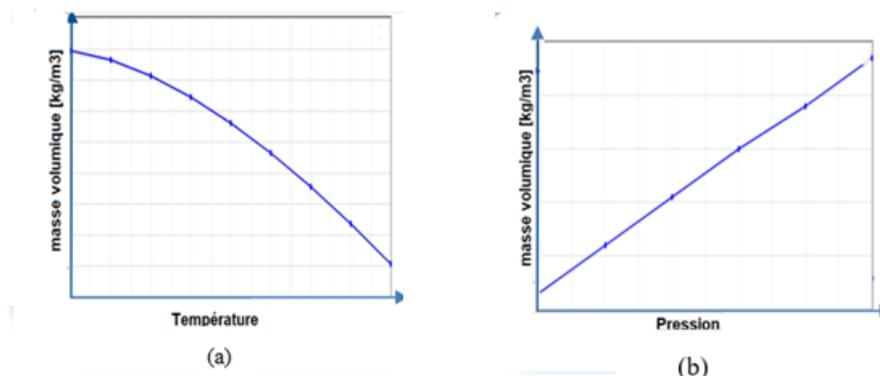
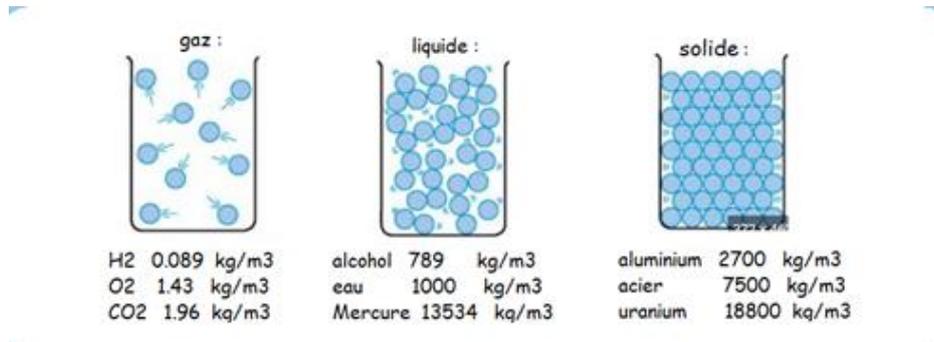


Figure 1.3 : Variation de la masse volumique avec (a) la température, (b) la pression

Remarque :

- $\rho_{gaz} < \rho_{liq} < \rho_{sol}$ (sauf $\rho_{glace} \approx < \rho_{eau\ liq}$)



- ρ_{liq} varie très peu avec P , contrairement à ρ_{gaz} :
 si P augmente de 1 à 5 bars, $\rho_{eau,25^\circ}$ augmente de 997,05 à 997,23 kg/m³ mais $\rho_{eau,125^\circ}$ augmente de 0,5503 à 939.16 kg/m³

1.3.2 Densité (d)

C'est le rapport entre la masse volumique d'une substance et la masse volumique d'une substance de référence à T et P spécifiées.

- Pour les liquides et les solides, la substance de référence est l'eau à 4 °C et 1bar ($\rho_{eau} = 1\ 000\ kg/m^3$) :

$$d_{liq,sol} = \rho / \rho_{eau,4^\circ} \tag{1.5a}$$

- Pour les gaz, la substance de référence est de l'air à même T et P (Tab.1) :

$$d_{gaz} = \rho / \rho_{air} \tag{1.5b}$$

Tableau 1 : Densité de quelques gaz

	Nom	Masse molaire	Masse volumique kg/m ³ à 0 °C	Densité par rapport à l'air
GAZ	Air	28.99	1.29349	1.000
	Argon	40	1.78460	1.380
	Azote	28	1.24922	0.966
	Butane	58	2.58767	2.001
	Ethylène	28	1.24922	0.966
	Hélium	4	0.17846	0.138
	Hydrogène	2	0.08923	0.069
	Méthane	16	0.71384	0.552

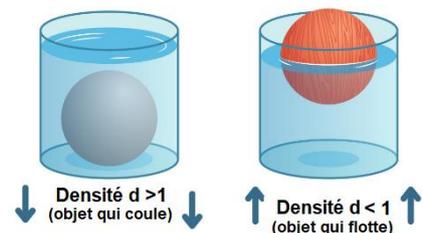


Figure 1.4 : Densité de deux substances différentes

1.4 Travail et chaleur

Le travail et la chaleur sont des formes d'énergies en transite et non contenues par le système. On les appelle aussi fonction de parcours car ils dépendent du chemin suivi (et non de l'état initial et final). L'unité de ces énergies est le Joule (J)

1.4.1 Travail (W)

On s'intéresse dans ce cours au travail mécanique². Il y en a deux types : **travail mécanique des forces extérieures** (dit travail des forces de pression ou travail en vase (cylindre-piston)) et **travail mécanique technique** appelé aussi travail utile (travail fait ou reçu par des pompes, turbines ...etc)

a- Travail des forces de pression (W)

C'est l'énergie nécessaire pour déplacer une surface mobile, par application d'une force extérieure (Fig1.5). Le travail élémentaire δW d'une forces extérieures \vec{F}_{ext} le long d'un déplacement \vec{dl} est :

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl} \quad (1.6a)$$

En intégrant entre l'état initial (1) et (2), on obtient le travail total :

$$W = \int_{(1)}^{(2)} \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl} \quad (1.6b)$$

Appliquons cette relation au cas de la compression d'un gaz

$$W = \int_{(1)}^{(2)} \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl} = \int_{(1)}^{(2)} P_{ext} \cdot S \cdot dl = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV \quad (1.6c)$$

dV , désigne la variation élémentaire du volume du système. Le signe (-) dans cette relation vient du fait que dl et dV varient dans des sens contraires. W est donc positif lors d'une compression (énergie reçue par le gaz) et négatif lors d'une détente (énergie fournie par le gaz).

Cette relation est générale, elle est valable quelque soit la transformation (compression, détente, réversible, irréversible, ...).

- ✓ si P_{ext} constante : $W = -P_{ext}(V_2 - V_1)$
- ✓ si P_{ext} variable mais égale P_{gaz} : $W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{gaz} \cdot dV$
- ✓ si le volume est constant ($V=cst$) : $W= 0$

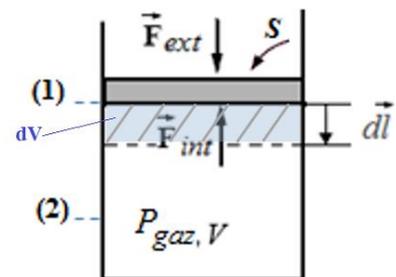


Figure 1.5 : Travail des forces de pression lors de la compression d'un gaz

² Il y a d'autres formes de travaux, tels que : le travail électrique (dû aux forces électriques), travail dans le champ de gravitation (dû à la force de gravitation), travail élastique (forces élastiques), travail magnétique ...etc

Sur le diagramme de Clapeyron (P, V), le travail des forces de pression (W) mis en jeu lors d'un processus thermodynamique (1)-(2) réversible correspond à l'aire entre la courbe qui désigne cette transformation et l'axe des abscisses (V) (Fig. 1.6).

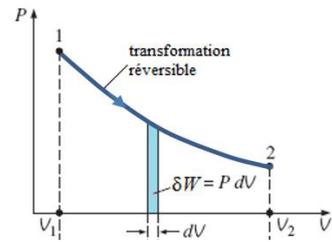


Figure 1.6 : Travail des forces de pression sur le diagramme de Clapeyron

Remarque :

- *Le travail est une fonction de parcours puisque à deux chemins différents deux surfaces différentes (Fig. 1.7a et Fig. 1.7b).*
- *Transformation cyclique : le travail correspond à l'aire du cycle dans le diagramme de Clapeyron (Fig.1.8)*

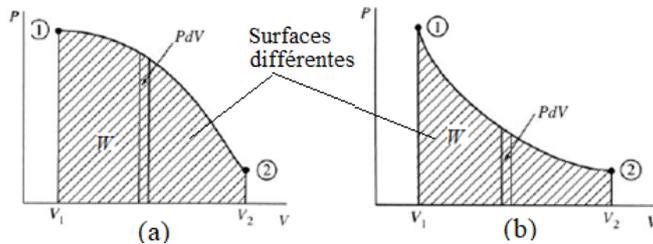


Figure 1.7 : Travail des forces de pression est une fonction de parcours

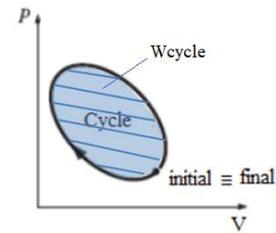


Figure 1.8 : Travail d'une transformation cyclique

b- Travail technique

Le travail technique (ou utile) est donné par la relation suivante :

$$W_t = \int_{(1)}^{(2)} V \cdot dP \tag{1.7}$$

Sur le diagramme de Clapeyron (Fig. 1.9), le travail technique (W_t) mis en jeu lors d'une transformation réversible (1)-(2) correspond à l'aire entre la courbe qui désigne cette transformation et l'axe des ordonnées (P)

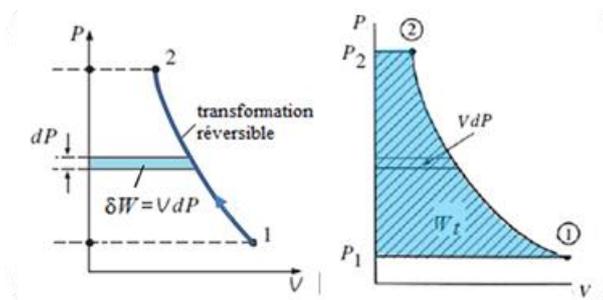


Figure 1.9 : Travail technique (W_t) sur le diagramme de Clapeyron

1.4.2 Chaleur (Q)

La chaleur est une énergie qui n'apparaît que lorsque deux corps de température différente sont mis en contact. Elle passe du corps chaud au corps froid, **JAMAIS l'inverse**. On rappelle toujours qu'un corps **NE POSSEDE PAS** une quantité de chaleur déterminée, mais il l'échange avec d'autres corps.

- Lorsque l'échange de chaleur a pour effet de varier la température d'un système, on parle de **chaleur sensible** (ex : échauffement de l'eau de 20°C à 100°C, Fig. 1.10). Elle s'écrit en fonction de la masse (m [kg]), de la chaleur spécifique (c [kJ/kg.K]) et de l'écart de température (ΔT [K]) :

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T ; [kJ] \tag{1.8}$$

- Lorsque la chaleur échangée ne provoque pas de variation de température mais un changement de phase (ex : passage de l'eau de l'état liquide à de la vapeur), on parle de chaleur latente (ex : chaleur latente de vaporisation). On écrit dans ce cas :

$$Q = m \cdot Lv ; [kJ] \tag{1.9}$$

L_v désigne la chaleur latente de vaporisation [kJ/Kg]

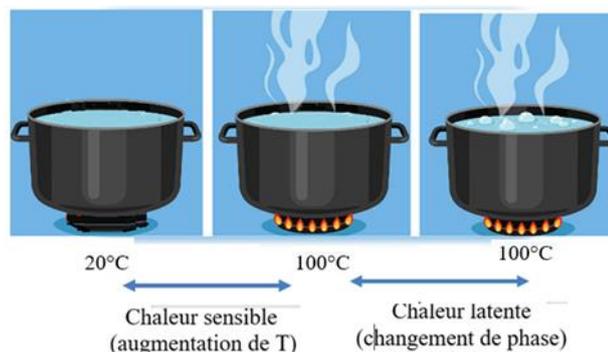


Figure 1.10 : Chaleur sensible et chaleur latente

1.5 Systèmes thermodynamiques

Un système (Fig. 1.11) est une quantité de matière (solide, liquide ou gaz) séparée du milieu extérieur par une frontière (réelle ou virtuelle) à travers laquelle se fait un échange d'énergie (chaleur Q ou travail W) et de matière.

La nature de la frontière du système thermodynamique sert de base à la classification des différents systèmes :

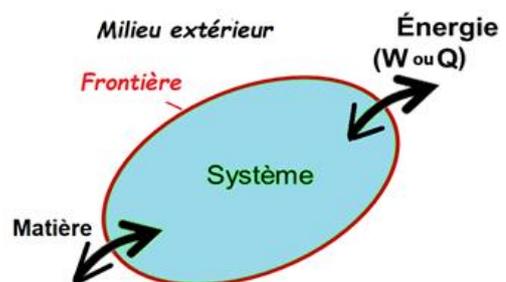


Figure 1.11 : Système thermodynamique

- **Système ouvert** (Fig. 1.12a): échange d'énergie (sous forme de travail W ou de chaleur Q) et de matière avec le milieu extérieur.
- **Système fermé** (Fig.1.12b): échange d'énergie seulement avec le milieu extérieur.
- **Système adiabatique** (Fig.1.12c): aucun échange de chaleur avec l'extérieur (surface imperméable à la chaleur). Seule de l'énergie sous forme de travail est échangée avec l'extérieur
- **Système isolé** (Fig.1.12d) : aucun échange d'énergie ni de matière avec le milieu extérieur.

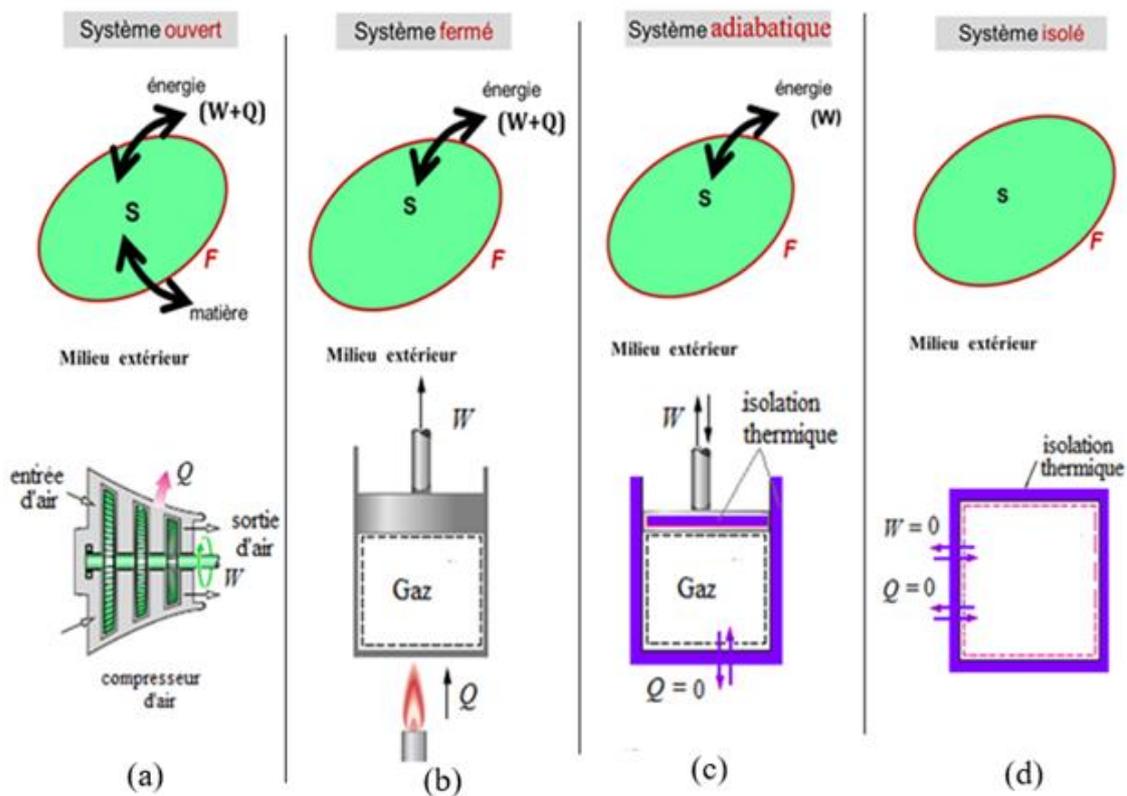


Figure 1.12 : Schéma montrant les différents types de systèmes thermodynamiques

1.6 Etat d'un système

L'état d'un système est défini par les valeurs d'un certain nombre de grandeurs physiques mesurables. Ces grandeurs physiques peuvent être de simples variables d'état (P , T , V ...etc) ou des fonctions d'état.

1.6.1 Variables d'état

Les variables qui définissent l'état d'un système peuvent être classées en deux catégories :

- **Variables intensives** : ce sont des grandeurs indépendantes de la quantité de matière (ne sont pas additives) et définies ponctuellement, exp : la pression (P), la température (T), la masse volumique (ρ), ..etc.

- **Variables extensives** : ce sont des grandeurs proportionnelles à la quantité de matière (elles sont additives), exp : la masse (m [kg]), le volume (V [m³]), le nombre de mole (n [kmol]),...etc. Exemple : Supposons deux systèmes identiques placés ensemble. Il est clair que les variables extensives (m , V et n) vont doubler alors que les variables intensives (P , T et ρ) ne vont pas changer.

1.6.2 Fonctions d'état

Ce sont des relations mathématiques qui lient les variables d'état (intensives ou extensives) d'un système thermodynamique. Les fonctions les plus utilisées sont regroupées dans le tableau suivant.

Fonctions d'état (extensives)	Fonctions d'état spécifiques (intensives)	
	Spécifique massique (rapporté à la masse)	Spécifique molaire (rapporté aux moles)
U : énergie interne, [kJ]	$u=U/m$, [kJ/kg]	$\bar{u}=U/n$, [kJ/kmol]
S : entropie, [kJ/K]	$s=S/m$, [kJ/K.kg]	$\bar{s}=S/n$, [kJ/K.kmol]
H : enthalpie= $U+PV$, [kJ]	$h=H/m$, [kJ/kg]	$\bar{h}=H/n$, [kJ/kmol]
F : énergie libre = $U - T.S$, [kJ]	$f =F/m$, [kJ/kg]	$\bar{f} =F/n$, [kJ/kmol]
G : enthalpie libre = $H- T.S$, [kJ]	$g =G/m$, [kJ/kg]	$\bar{g} =G/n$, [kJ/kmol]

La variation d'une fonction d'état (Fig. 1.13) dépend uniquement de l'état initial et final du système, et non du chemin suivi (c.à.d. de la manière dont le système passe de l'état initial à l'état final).

Remarque : une fonction d'état (extensive) rapportée à l'unité de matière (masse ou mole) devient intensive. Par exemple, l'énergie interne (U) est extensive mais l'énergie interne massique (u) ou molaire (\bar{u}) est intensive.

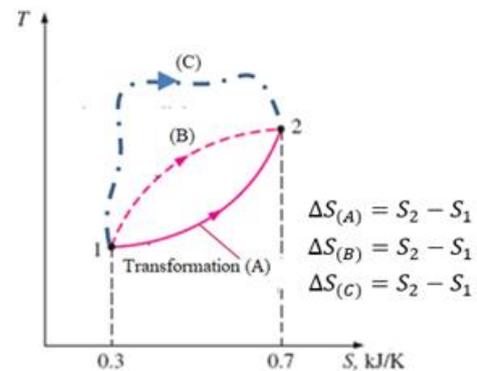


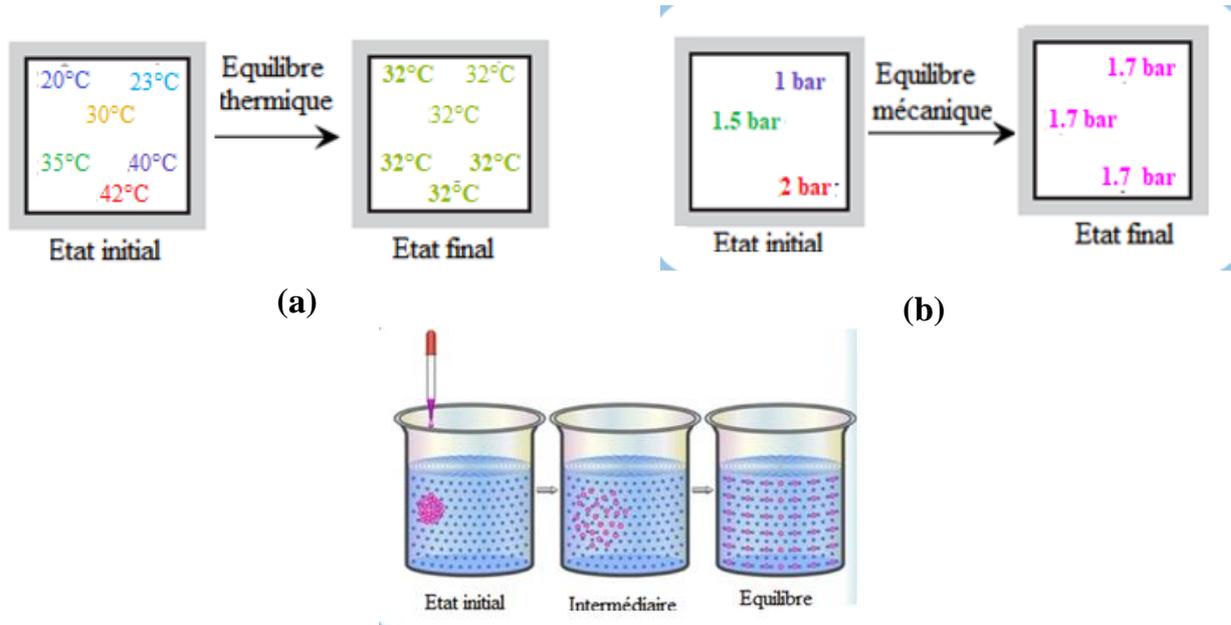
Figure 1.13 : La variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi

1.7 Equilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque toutes ses variables d'état intensives demeurent uniformes (identiques en tout point du système) et constantes dans le temps. L'équilibre thermodynamique résulte de la conjonction de trois équilibres : thermique, mécanique et chimique.

- Equilibre thermique (Fig. 1.14a) : température, en tout point du système uniforme et constante.
- Equilibre mécanique (Fig. 1.14b) : pression, en tout point du système uniforme et constante.

- Equilibre chimique (Fig. 1.14c): composition chimique du système uniforme et constante



(c) Equilibre chimique après diffusion de l'encre dans l'eau

Figure 1.14 : Equilibre thermodynamique d'un système

1.8 Transformation thermodynamique

C'est le passage d'un état d'équilibre initial (1) à un état d'équilibre final (2) au cours duquel au moins une variable d'état est modifiée (Fig. 1.15).

1.8.1 Transformation irréversible

Si au cours d'une transformation, qui fait passer le système d'un état d'équilibre (1) à un état d'équilibre (2), les états successifs intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre, la transformation est dite *irréversible* (Fig. 1.16). Notons que toutes les transformations réelles sont irréversibles

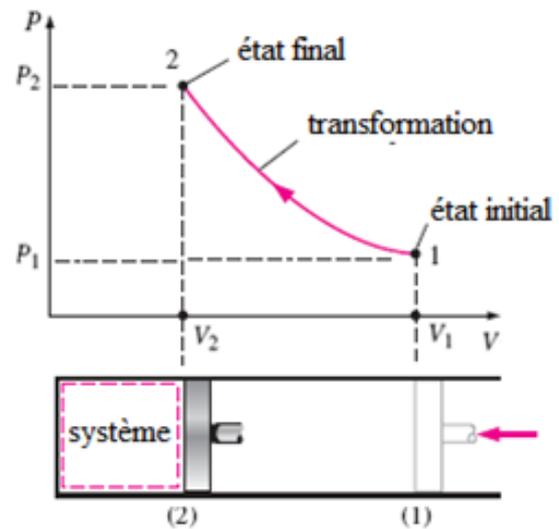


Figure 1.15 : Représentation graphique d'une transformation thermodynamique

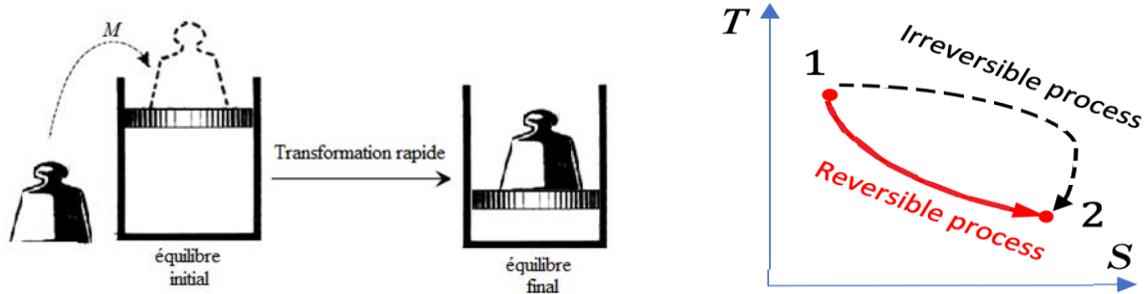


Figure 1.16 : Compression irréversible par dépôt brusque de la masse M

Les causes d'irréversibilité sont :

- Frottements de tout ordre (mécanique, visqueux..) ;
- Transfert de chaleur (corps placé dans un four...) ;
- Phénomènes de diffusion (encre dans l'eau, fuite d'un gaz comprimé vers l'extérieur..) ;
- Réactions chimiques.

1.8.2 Transformation réversible

Une transformation réversible est une transformation infiniment lente (Fig. 1.17) qui passe par une succession d'états d'équilibres. Elle peut évoluer en sens inverse (transformation inversable) en passant exactement par les mêmes états d'équilibre précédents (aussi bien pour le système que pour le milieu extérieur). Dans la pratique, une transformation peut approcher la réversibilité si : elle est effectuée aussi lentement que possible, les frottements sont négligeables, et les écarts de température restent faibles.

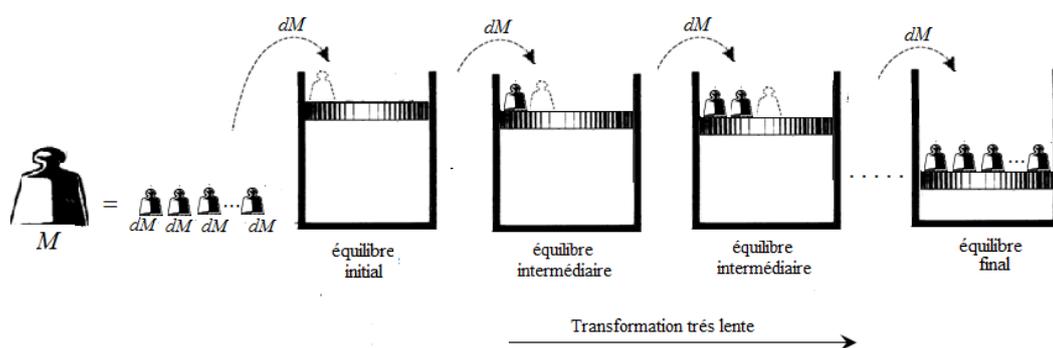


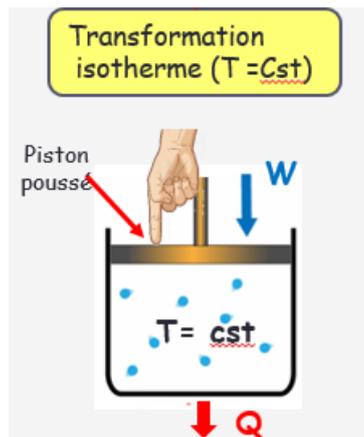
Figure 1.17: Compression réversible par dépôt progressif de la masse M

1.8.3 Transformations particulières

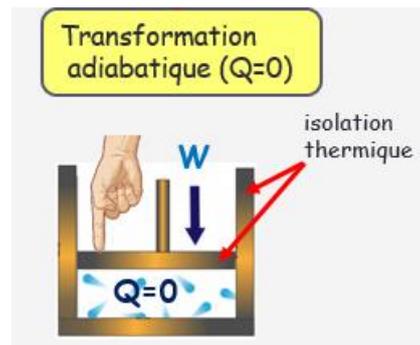
- Transformation isotherme : transformation à Température constante (Fig. 1.18a)
- Transformation adiabatique : transformation qui s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur (Fig. 1.18b)

- Transformation isochore : transformation à volume constant (Fig. 1.18c)
- Transformation isobare : transformation à pression constante (Fig. 1.18d)
- Transformation cyclique (fermée) : transformation à la fin de laquelle le système revient à son état initial. En pratique, un cycle thermodynamique est formé de plusieurs transformations thermodynamiques particulières.

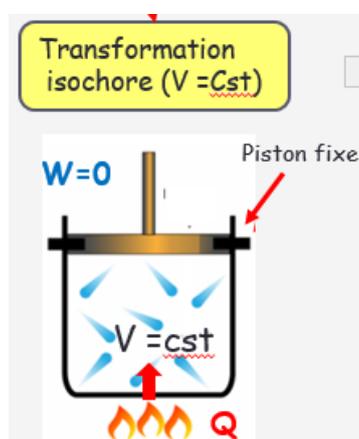
Remarque : Toutes les transformations peuvent être réalisées de façon réversible ou irréversible.



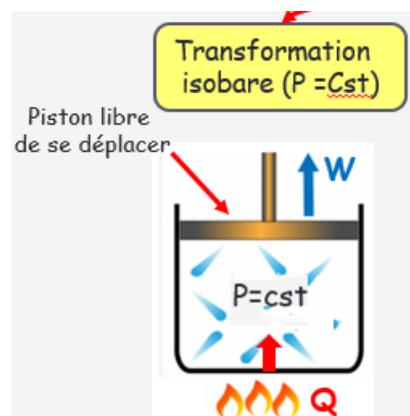
(a) Compression isotherme



(b) Compression adiabatique



(b) Echauffement isochore



(c) Echauffement isobare

Figure 1.18 : Illustration de quelques transformations thermodynamiques particulières

CHAPITRE 2

Propriétés thermodynamiques des substances pures

Chapitre 2 :

Propriétés thermodynamiques des substances pures

2.1 Gaz parfait

Gaz hypothétique dont les particules sont considérées comme des points matériels¹ sans interaction (énergie potentielle microscopique nulle) entre eux. Les conditions thermodynamiques pour lesquelles un gaz quelconque se comporte comme un gaz parfait sont les suivantes :

- Très faible pression ($P \rightarrow 0 \text{ bar}$)
- Faible densité (gaz dilué)
- Faible pression ($P \ll P_c$) et haute température ($T \gg T_c$)²

P_{cr} et T_{cr} désignent, respectivement, la pression critique et la température critique d'une substance donnée (propriété thermodynamique tabulée).

Par exemple aux conditions atmosphériques $T_{atm} = 20^\circ\text{C}$ et $P_{atm} = 1\text{bar}$:

- L'Hydrogène ($T_c = -240^\circ\text{C}$, $P_c = 13\text{bar}$), se comportent comme un gaz parfait, car la 3^{ème} condition est vérifiée ($1\text{bar} \ll 13 \text{ bar}$ et $20^\circ\text{C} \gg -240^\circ\text{C}$)
- Par contre, les gaz lourds ou denses comme la vapeur d'eau ($T_{cr} = 374.2^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 220.9\text{bar}$) ne sont pas considérés comme des gaz parfaits, car 3^{ème} condition non vérifiée.

On peut observer expérimentalement trois lois caractéristiques des gaz parfaits, à savoir :

2.1.1 Loi de BOYLE-MARIOTTE (loi de compressibilité des gaz)

Boyle et Mariotte stipulent qu'à température constante, le produit de la pression (P) par le volume (V) d'une masse de gaz donnée est une constante :

$$PV = Cst \quad (2.1a)$$

Cette relation permet aussi de dire qu'à température constante, la pression d'une masse donnée d'un gaz est inversement proportionnelle à son volume.

$$P = Cst/V \quad (2.1b)$$

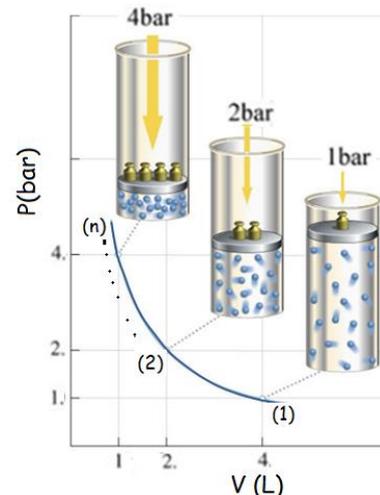


Figure 2.1 : Relation entre P et V à $T=Cste$

Remarque :

Pour une transformation réversible, la relation (2.1a) (ou (2.1b)) est vérifiée en tout point de la transformation :

$$P_1V_1 = P_2V_2 = \dots = P_nV_n = Cst$$

¹ Cela veut dire aussi que le volume propre des molécules d'un gaz parfait est infiniment petit par rapport à l'espace dans lequel elles se déplacent (c'est-à-dire par rapport au volume occupé par le gaz).

² Ces deux conditions doivent être vérifiées à la fois

- Pour une **transformation irréversible**, la relation (2.1a) (ou (2.1b)) n'est vérifiée qu'à l'état initial et final de la transformation :

$$P_1V_1 = P_nV_n = Cst$$

2.1.2 Loi de CHARLES AMONTONS : (dilatation des gaz à pression constante)

À pression constante, le volume occupé par une masse donnée d'un gaz est proportionnel à sa température absolue (Fig. 2.2):

$$V = Cst.T \text{ ou } \frac{V}{T} = Cst \tag{2.2}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V_n}{T_n} = Cst$$

2.1.3 Loi de GUY LUSSAC : (variation de la pression à volume constant)

À volume constant, la pression d'une masse donnée de gaz est proportionnelle à sa température absolue (Fig. 2.3) :

$$P = Cst.T \text{ ou } \frac{P}{T} = Cst \tag{2.3}$$

Là aussi, nous pouvons écrire :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n}{T_n} = Cst$$

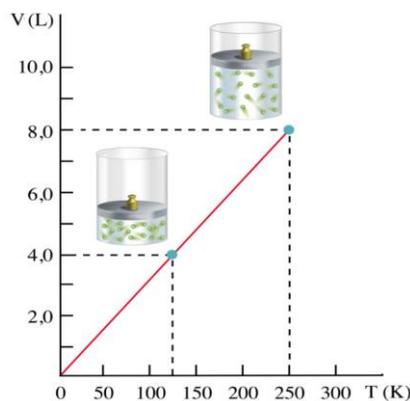


Figure 2.2 : Relation entre V et T à P=Cst

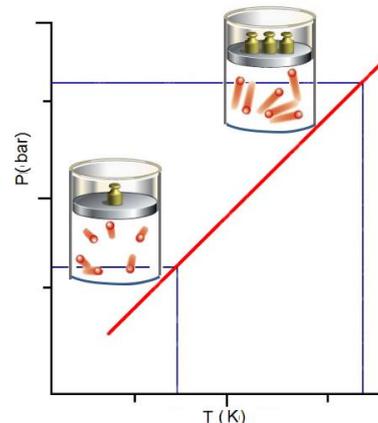


Figure 2.3 : Relation entre P et T à V=Cst

2.1.4 Loi d'AVOGADRO

Avogadro établit qu'à volume égal, les gaz parfaits, à même T et P, renferment le même nombre (n) de molécules:

$$V = Cst.n \tag{2.4}$$

Autrement dit à T et P constants, le volume molaire ($\bar{v} = V/n$) de tous les gaz parfaits est le même :

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = \dots = \frac{V_n}{n_n} = Cst$$

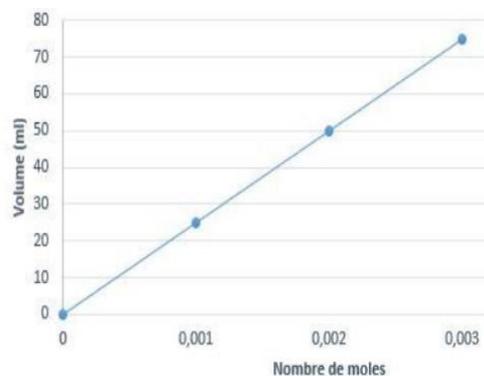


Figure 2.4 : Relation entre V et n à P et T Csts

Ex : à $T = 0^\circ\text{C}$ (273,15 K) et $P = 101,3$ kPa (condition normale) le volume molaire de tous les gaz est $\bar{v} = 22,4$ m³/kmol

2.1.5 Equation d'état des gaz parfaits

La combinaison des lois précédentes ((2.1)-(2.4)) donne lieu à une relation plus générale dite équation d'état des gaz parfaits et qui s'écrit :

$$f(P, V, T, n) = PV - n R T = 0$$

ou tout simplement : $PV = n R T$ (2.5)

P : pression absolue, [kPa] ;

V : volume occupé par le gaz, [m³] ;

n : nombre de moles, [kmol] ;

R : constante universelle des gaz parfaits ;

T : température absolue, [K].

2.1.6 Lois de Joule

Joule a réalisé une expérience qui lui a permis d'établir deux lois :

- *1^{er} loi de Joule*: l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$U = U(T) \Rightarrow dU(T) = m c_V dT = n \bar{c}_V dT$$

en intégrant entre deux états thermodynamiques;

$$\Delta U(T) = \int_{(1)}^{(2)} dU(T) = \int_{(1)}^{(2)} m c_V dT$$

$$\Delta U(T) = m c_V \Delta T = n \bar{c}_V \Delta T \quad [kJ] \quad (2.6a)$$

si on ÷ par m ou n , on aura :

$$\Delta u(T) = c_V \Delta T \quad [kJ/kg] \quad \text{et} \quad \Delta \bar{u}(T) = \bar{c}_V \Delta T \quad [kJ/kmol] \quad (2.6ab)$$

c_V et \bar{c}_V , désignent respectivement la chaleur spécifique massique isochore [kJ/kg.K] et la chaleur spécifique molaire isochore [kJ/kmol.K]. Ce sont des propriétés intensives qui dépendent (dans un premier temps) de l'atomicité du gaz parfait (Tab. 2.1).

- *2^{ème} loi de Joule* : L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$H = H(T) \Rightarrow dH(T) = m c_p dT = n \bar{c}_p dT$$

en intégrant entre deux états thermodynamiques;

$$\Delta H(T) = \int_{(1)}^{(2)} dH(T) = \int_{(1)}^{(2)} m c_p dT \Rightarrow$$

$$\Delta H(T) = m c_p \Delta T = n \bar{c}_p \Delta T \quad [kJ] \quad (2.7a)$$

si on ÷ par m ou n , on aura :

$$\Delta h(T) = c_p \Delta T \quad [kJ/kg] \quad \text{et} \quad \Delta \bar{h}(T) = \bar{c}_p \Delta T \quad [kJ/kmol] \quad (2.7b)$$

c_p et \bar{c}_p , désignent respectivement la chaleur spécifique massique isobare [kJ/kg.K] et la chaleur spécifique molaire isobare [kJ/kmol.K] (Tab. 2.1).

Tableau 2.1 : Chaleurs spécifiques en fonction de l'atomicité du gaz parfait

Atomicité du gaz	Chaleur spécifique molaire		Chaleur spécifique massique		constante adiabatique $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v}$
	\bar{c}_v [kJ/kmol.K]	\bar{c}_p [kJ/kmol.K]	c_v [kJ/kg.K]	c_p [kJ/kg.K]	
Monoatomique (Ar, He,...)	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{3}{2}r$	$\frac{5}{2}r$	$\frac{5}{3}$
Diatomique (H ₂ , O ₂ , air...)	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{5}{2}r$	$\frac{7}{2}r$	$\frac{7}{5}$
polyatomique (H ₂ O, CO ₂ ,...)	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$	$\frac{7}{2}r$	$\frac{9}{2}r$	$\frac{9}{7}$

Dans ce tableau : r [kJ/kg.K] est la constante du gaz parfait, c 'est le rapport entre la constante universelle R et la masse moléculaire M du gaz parfait ($r = R/M$). γ , désigne la constante adiabatique d'un gaz (grandeur thermodynamique).

Les différentes chaleurs spécifiques sont liées entre elles par les relations suivantes :

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = R ; \bar{c}_v = \frac{R}{(\gamma - 1)} ; \bar{c}_p = \frac{\gamma \cdot R}{(\gamma - 1)} \quad (2.8a)$$

$$c_p - c_v = r ; c_v = \frac{r}{(\gamma - 1)} ; c_p = \frac{\gamma \cdot r}{(\gamma - 1)} \quad (2.8b)$$

2.1.7 Transformations réversibles d'un gaz parfait

a) Transformation isotherme ($T = Cste$)

L'équation caractéristique de cette transformation, est donnée par la loi Boyle-Mariotte (2.1a), vue précédemment :

$$PV = Cste = nRT$$

Le travail des forces de pression (W) est dans ce cas égal à (Fig. 2.5a):

$$W = - \int_{(1)}^{(2)} P dV = - \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.9)$$

b) Transformation isobare ($P = Cste$)

L'équation caractéristique d'une transformation réversible isobare d'un gaz parfait, est donnée par la loi de Charles (2.2) :

$$\frac{V}{T} = Cst = \frac{nR}{P}$$

Le travail des forces de pression (W) est dans ce cas égal à (Fig. 2.5b):

$$W = - \int_{(1)}^{(2)} P dV = -P \Delta V = -P(V_2 - V_1) \quad (2.10)$$

c) Transformation isochore ($V = Cst$)

L'équation caractéristique dans ce cas est donnée par la loi de Gay Lussac (2.3) :

$$\frac{P}{T} = Cst = \frac{nR}{V}$$

Le Travail des forces de pression (W) est nul (Fig. 2.5c):

$$W = - \int_{(1)}^{(2)} P dV = 0 \quad (2.11)$$

d) Transformation adiabatique ($Q = 0$) : cette relation est caractérisée par trois équations :

$$PV^\gamma = cste \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (2.12a)$$

$$TV^{(\gamma-1)} = cste \Rightarrow T_1 V_1^{(\gamma-1)} = T_2 V_2^{(\gamma-1)} \quad (2.12b)$$

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = cste \Rightarrow T_1 P_1^{(1-\gamma)/\gamma} = T_2 P_2^{(1-\gamma)/\gamma} \quad (2.12c)$$

Le travail des forces de pression (W) est donné par les trois relations suivantes (Fig. 2.5d):

$$W = \frac{P_1 V_1}{(\gamma - 1)} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right] \quad (2.13a) \quad W = \frac{P_1 V_1}{(\gamma - 1)} \left[\frac{T_2}{T_1} - 1 \right] \quad (2.13b)$$

$$W = \frac{P_1 V_1}{(\gamma - 1)} \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right] \quad (2.13c)$$

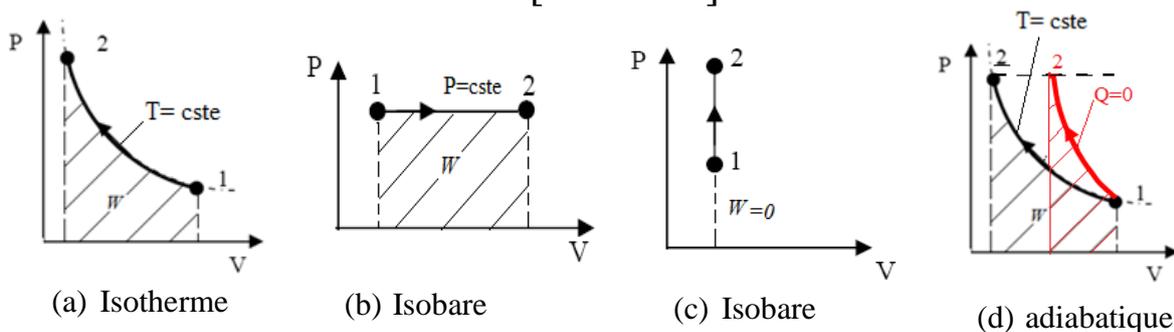


Figure 2.5 : Travail des forces de pression dans diagramme Clapeyron (P, V)

2.2 Comportement réel des gaz

2.2.1 Equation des gaz réels

L'équation d'état des gaz parfaits est un modèle mathématique très simplifié qui ne peut reproduire le comportement des gaz que dans un domaine de pression et de température très limités. En réalité, le volume des molécules ainsi que les phénomènes d'interactions entre elles ne sont pas négligeables (Fig. 2.6). Ceci a deux conséquences sur l'équation des gaz parfaits (2.5).

- **1^{er} conséquence** : Chaque molécule possède un volume propre non nul b (dit *covolume*). La quantité nb représente alors le volume inaccessible aux molécules. C'est-à-dire que le volume libre (disponible) au déplacement des n molécules n'est plus V mais $(V - nb)$. L'équation d'état devient (provisoirement) :

$$P(V - nb) = nRT \quad (2.14)$$

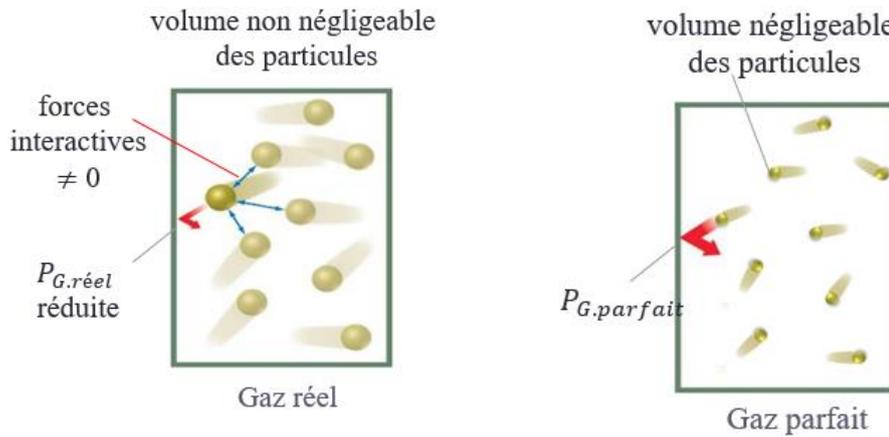


Figure 2.6 : Illustration d'un gaz réel et un gaz parfait

- **2^{ème} conséquence :** Comme chaque particule de gaz est attirée par les autres particules qui l'entourent, celles à proximité des parois vont subir une attraction dissymétrique (dirigée vers l'intérieur du gaz, Fig. 2.7) qui réduit (par rapport au cas du gaz parfait) la pression contre les parois d'une valeur de $a(n/V)^2$ (appelée aussi pression interne), tel que :

$$P_{GP} = P_{GR} + a(n/V)^2$$

En introduisant cette expression dans l'équation (2.14), nous obtenons l'équation suivante, dite de Van Der Waals³ qui est la première équation d'état des gaz réels, dans l'histoire (plusieurs autres équations d'états ont été développées par la suite) :

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{2.15a}$$

ou aussi sous la forme :

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} - a \frac{n^2}{V^2} \tag{2.15b}$$

avec :

P : la pression absolue du fluide (gaz réel) ;

T : la température absolue ;

a et b : des constantes positives de l'équation de Van Der Waals qui dépendent de la nature du fluide. Le tableau1 donne quelques valeurs de ces paramètres.

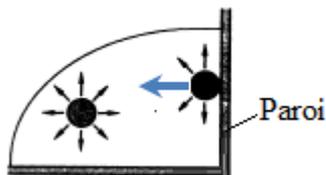


Figure 2.7 : Effet de l'interaction moléculaire sur P du gaz réel

Tableau 2.1 : Constantes de l'équation Van Der Waals

Fluide	$a \times 10$ [Pa.m ⁶ /mol ²]	$b \times 10^5$ [m ³ /mol]
H ₂ O	5,536	3,049
O ₂	1,378	3,183
H ₂	0,2476	2,661
N ₂	1,408	3,913

³ Lorsqu'on spécifie P et T , l'équation de Van Der Waals est cubique en volume.

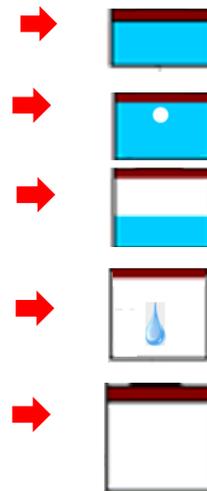
2.2.2 Isothermes de Van Der Waals

La représentation des isothermes de Van Der Waals sur le diagramme de Clapeyron (P, v), nous permet de constater les faits suivants (Fig. 2.8):

- Pour des valeurs de T élevées \Rightarrow nous retrouvons sensiblement $PV = nRT$ (comportement d'un gaz parfait)
- À mesure que les températures baissent les isothermes se déforment
- Lorsqu'on atteint une température particulière dite critique⁴ (T_C), l'isotherme présente un point d'inflexion (et de plus à tangente horizontale)
- En dessous de cette température ($T < T_C$), les isothermes présentent une zone d'existence de deux phases fluide (liquide et vapeur).

D'après Fig. 2.8b, un gaz réel peut changer de phase (de liquide vers vapeur et l'inverse). Il passe dans ce cas par les points suivants :

- (0) : liquide comprimé ou sous refroidi
- (1) : liquide saturé (une bulle de vapeur, le reste liquide) ;
- (2) : mélange liquide-vapeur appelé vapeur humide.
- (3) : vapeur saturée (une goutte de liquide, le reste vapeur) ;
- (4) : vapeur sèche (ou surchauffée)



(1)-(3) : palier de changement de phase liquide-vapeur, où P et T sont constants

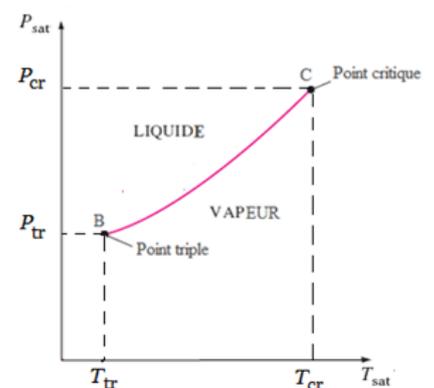
Courbe de bulle : l'ensemble des points à l'état *liquide saturé*
 Courbe de rosée : l'ensemble des points à l'état *vapeur saturée*

2.2.1 Pression et température de saturation

La pression et la température de saturation (ou de vapeur saturante) sont la pression et la température auxquelles se produit le changement de phase. Elles sont, respectivement, notées par P_{sat} et T_{sat} . Ces grandeurs sont liées entre elles par la relation de Rankine suivante :

$$\ln P_{sat} = A - \frac{B}{T_{sat}} \quad (2.16)$$

A et B sont des constantes propres à chaque gaz



⁴ La température critique T_c est une grandeur thermodynamique spécifique pour chaque substance. Il y a aussi la pression critique P_c et le volume critique V_c

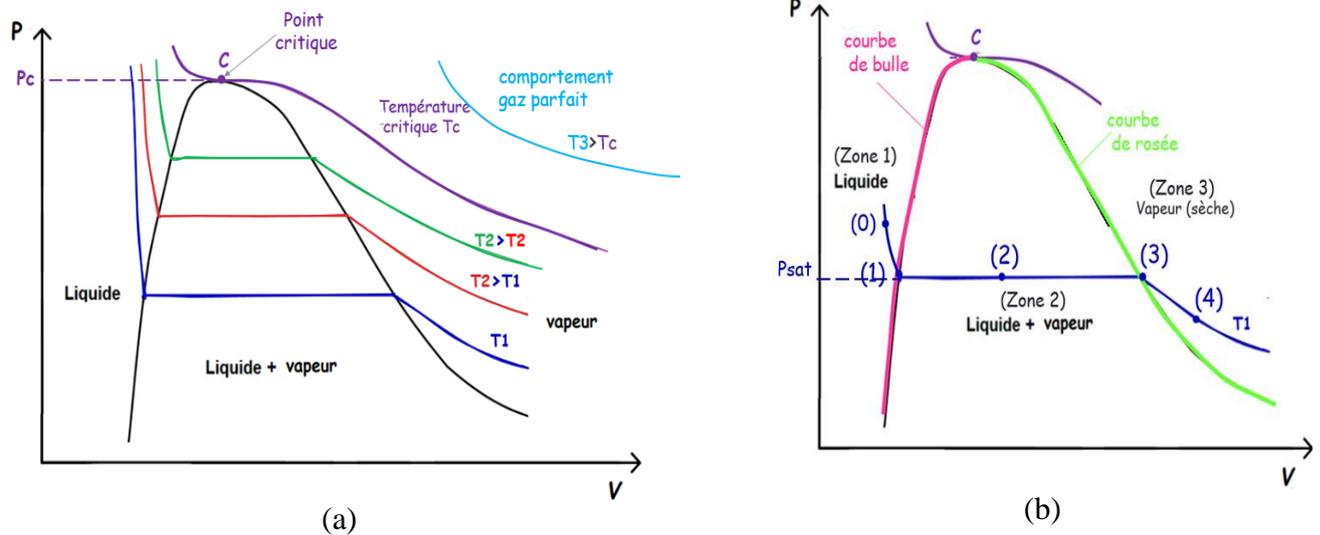


Figure 2.8 : Isothermes de Van Der Waals dans le diagramme de Clapeyron (P-V)

2.2.2 Titre massique de la vapeur humide

Lorsqu'un fluide de masse m se trouve dans la zone (2) (état vapeur humide, Fig. 2.8b), il est composé d'une quantité (m_V) de vapeur saturée et une quantité (m_L) de liquide saturé. On définit alors *le titre de la vapeur* (α_V) qui est une propriété du mélange liquide-vapeur et qui désigne le pourcentage (ou taux) de vapeur dans ce mélange :

$$\alpha_V = \frac{m_V}{m_V + m_L} = \frac{\text{masse vapeur}}{\text{masse totale}}, \quad 0 \leq \alpha_V \leq 1$$

- liquide saturé : $m_V = 0 \Rightarrow \alpha_V = 0$ (courbe de bulle)
- vapeur saturée : $m_L = 0 \Rightarrow \alpha_V = 1$ (courbe de rosée)

Le titre α_V est aussi lié aux volumes massique du liquide saturé (v_L) de la vapeur humide (v) et de la vapeur saturée (v_V), tel que :

$$\alpha_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} \quad (2.17a)$$

Cette formule est également valable pour l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie :

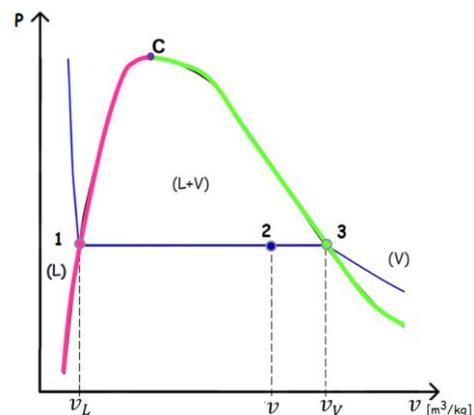
$$\alpha_V = \frac{u - u_L}{u_V - u_L} = \frac{h - h_L}{h_V - h_L} = \frac{s - s_L}{s_V - s_L} \quad (2.17b)$$

où:

h, u, s : enthalpie, énergie interne et entropie massique de la vapeur humide (2), respectivement. (valeurs à calculer)

h_V, u_V, s_V : enthalpie, énergie interne et entropie massique de la vapeur saturée (3), respectivement (valeurs tabulées)

h_L, u_L, s_L : enthalpie, énergie interne et entropie massique du liquide saturé (1), respectivement (valeurs tabulées)



Note : $[v]$ en m^3/kg , $[u]$ en kJ/kg , $[h]$ en kJ/kg , $[s]$ en $kJ/kg.K$

Les relations (2.17b) permettent de calculer les grandeurs thermodynamiques de la vapeur humide à partir du titre de la vapeur α_V et les grandeurs de la vapeur et le liquide saturés :

$$\begin{aligned}u &= \alpha_V \cdot u_V + (1 - \alpha_V)u_L \\h &= \alpha_V \cdot h_V + (1 - \alpha_V)h_L \\s &= \alpha_V \cdot s_V + (1 - \alpha_V)s_L\end{aligned}\quad (2.18)$$

2.2.3 Chaleur latente de vaporisation (L_V en $[kJ/kg]$)

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une unité de la matière de l'état liquide saturé (1) à l'état vapeur saturée (2) (et vice versa). Cette chaleur ne provoque pas une augmentation de la température mais sert à changer la phase. Elle est notée par L_V , et est calculée par ces relations suivantes :

$$L_V = T_{sat}(s_V - s_L) = h_V - h_L \quad (2.19)$$

Remarque : la chaleur latente diminue avec l'augmentation de la température T_{sat}

2.3 États correspondants et grandeurs résiduelles

2.3.1 Facteur de compressibilité (Z)

Le comportement des gaz réels s'écarte du comportement du gaz parfait dans les régions de saturation et du point critique. Cet écart peut être quantifié à l'aide du facteur de compressibilité Z défini comme :

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{\text{volume gaz réel}}{\text{volume gaz parfait}} \quad (2.20)$$

- si $Z = 1 \rightarrow$ gaz parfait
- si $Z \neq 1 \rightarrow$ gaz réel

Ce facteur est déterminé expérimentalement, mais en pratique on le calcule à partir d'abaques, corrélations ou graphes (Fig. 2.9) moyennant la température réduite $T_R = T/T_c$ et la pression réduite $P_R = P/P_c$: $Z(T_R, P_R)$.

2.3.2 Loi des états correspondants

La loi des états correspondants (formulée par van der Waals) énonce que tous les corps purs à l'état fluide, aux mêmes température réduite (T_R) et pression réduite (P_R) présentent assez exactement le même facteur de compressibilité, et que tous s'écartent du modèle du gaz parfait au même degré.

Ex : l'hélium He ($T_c=5,2K$; $P_c=2,3bar$) à $T= 10,4 K$ et $P= 2,3bar$ et l'hydrogène H_2 ($T_c=33,2K$; $P_c=13bar$) à $T= 66,4 K$ et $P = 13bar$ ont tous les deux la même température réduite $T_R = 2$ et pression réduite $P_R=1$. Ces deux gaz ont le même facteur $Z \Rightarrow$ ils s'écartent du modèle du gaz parfait au même degré. *Donc, Ils sont dans des états correspondants*

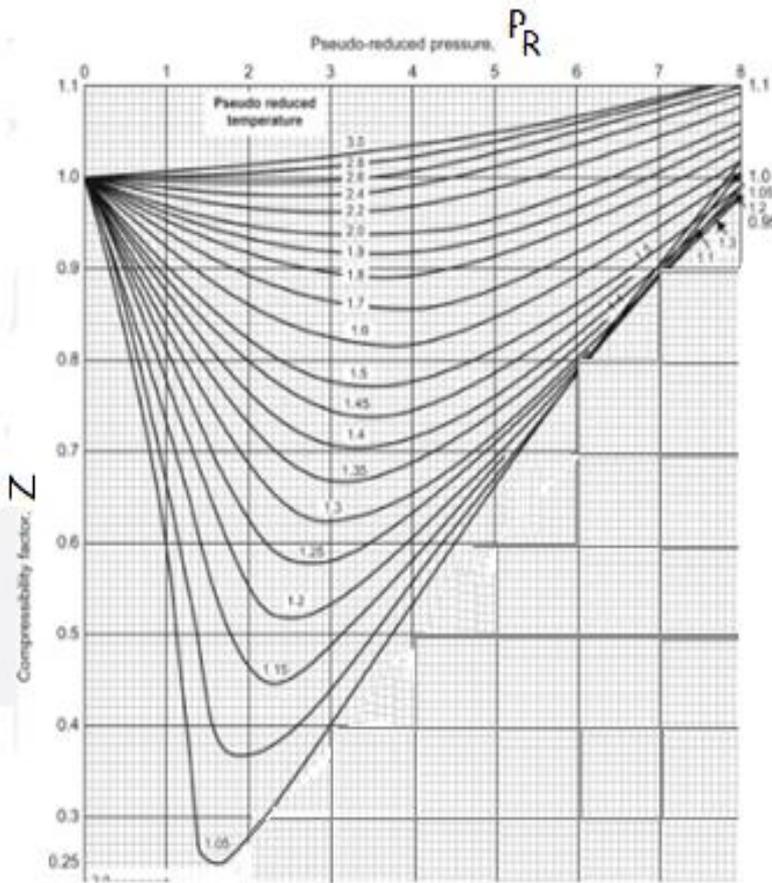


Figure 2.9 : Facteur de compressibilité en fonction des coordonnées réduites

Remarque : La loi des états correspondants n'est pas exacte, elle est considérée comme seulement approximative. Elle permet d'accéder à d'autres propriétés des fluides réels (outre que Z), comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

2.3.3 Grandeurs résiduelles (ou écarts résiduels)

Une grandeur résiduelle g^{res} exprime l'écart entre une grandeur thermodynamique g d'un fluide réel (gaz ou liquide) et la même grandeur thermodynamique g^* d'un gaz parfait, aux mêmes conditions P et T :

$$g^{res}(T, P) = g(T, P) - g^*(T, P) \quad ; \quad (g = u, s, h, c_p, \dots etc)$$

Elle peut être calculée au moyen des équations d'états (ex : Van Der Waals, ou autre) ou à partir de corrélations qui se présentent le plus souvent sous forme d'abaques généralisées (lois des états correspondants). Ces corrélations représentent le terme correctif à apporter aux propriétés du gaz parfait ($g^* = u^*, s^*, h^*, c_p^*, \dots etc$) pour pouvoir remonter aux propriétés du fluide réel ($g = u, s, h, c_p, \dots etc$), telles que :

$$u = u^* + u^{res} \quad ; \quad h = h^* + h^{res} \quad ; \quad s = s^* + s^{res}$$

Ex : La variation de l'enthalpie et de l'énergie interne massique d'un gaz réel entre deux états (1) et (2) est donnée directement par les relations suivantes :

$$\Delta h_{1,2} = (h_2 - h_1)_{G.réel} = \Delta h_{1,2}^* - rT_C(Z_{h_2} - Z_{h_1}) \quad (2.21)$$

$$\Delta u_{1,2} = (u_2 - u_1)_{G.réel} = \Delta h_{1,2} - r(Z_2 T_2 - Z_1 T_1) \quad (2.22)$$

Avec :

$\Delta h_{1,2}, \Delta u_{1,2}$: variation de l'enthalpie et de l'énergie interne du gaz réel ;

$\Delta h_{1,2}^*$: variation de l'enthalpie du gaz parfait ($= c_p^* \Delta T$)

$\Delta u_{1,2}^*$: variation de l'énergie interne du gaz parfait ($= c_v^* \Delta T$)

Z_1, Z_2 : facteurs de compressibilité à l'état (1) et (2) (loi des états correspondants, Fig. 2.9)

Z_{h_1}, Z_{h_2} : facteurs d'écart enthalpique en (1) et (2), donnés par la loi des états correspondants (Fig. 2.10).

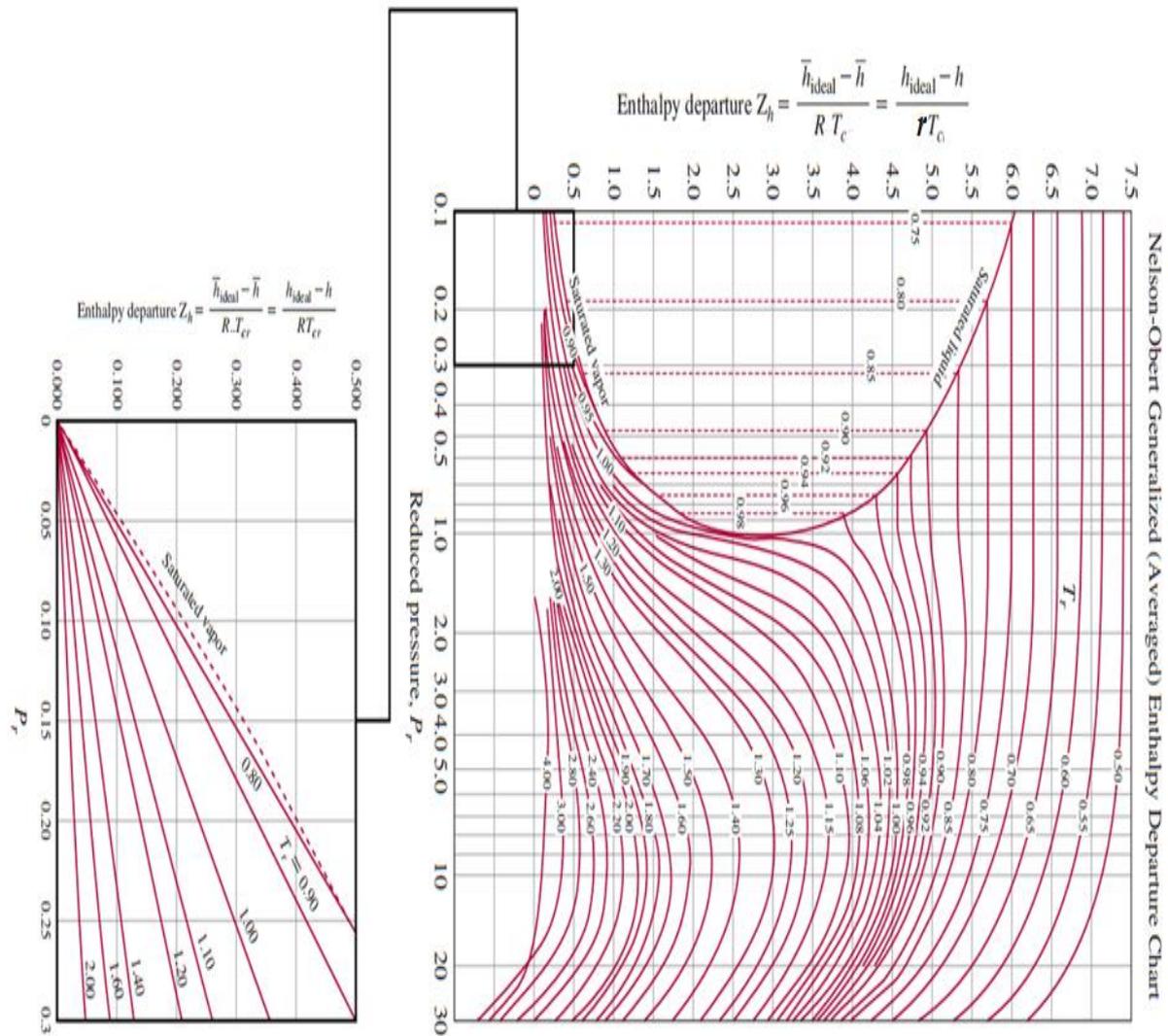
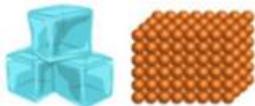


Figure 2.10 : Facteur d'écart enthalpique en fonction des coordonnées réduites

2.4 Propriétés des solides, liquides et gaz

Solide, liquide ou gaz (ou vapeur), les molécules (ou atomes) qui les composent sont les mêmes. La différence réside essentiellement dans la distance entre ces molécules (dite distance intermoléculaire), leurs vitesses de déplacement et les forces d'interaction qui existent entre elles (forces intermoléculaires). Dans le tableau 2.2 sont regroupées d'autres différences entre les propriétés d'un solide, liquide et gaz.

Tableau 2.2 : Comparaison entre les propriétés d'un solide, liquide et vapeur

Propriétés	Solide 	Liquide 	Gaz 
masse	définie	définie	définie
forme	fixe	prend la forme du récipient	prend la forme du récipient et occupe tout le volume
volume	fixe	fixe	variable
masse volumique	élevée	modérée	faible
compressibilité	incompressible	négligeable	compressible
fluidité	ne coule pas	s'écoule	s'écoule plus facilement
rigidité	très rigide	moins rigide	non rigide
distance intermoléculaire	particules très liées	particules un peu plus éloignées	particules très éloignées
force intermoléculaire	forte	modérée	faible
énergie cinétique	très faible	modérée	élevée

CHAPITRE 3

Concepts fondamentaux de la thermodynamique

Chapitre 3 :

Concepts fondamentaux de la thermodynamique

3.1 Premier principe de la thermodynamique

Enoncé du principe (système fermé): Lors d'une transformation (réversible ou non) entre deux états d'équilibre 1 et 2, toute variation de l'énergie totale d'un système résulte d'un échange d'énergie sous quelque forme que ce soit avec le milieu extérieur.

$$\underbrace{Q_{12} + W_{12} + e_{12} + \dots}_{\substack{\text{énergies échangées} \\ \text{avec l'extérieur}}} = \Delta E_{T12} = \underbrace{\Delta E_{P12} + \Delta E_{C12} + \Delta U_{12}}_{\substack{\text{variation de l'énergie} \\ \text{totale du système}}} \quad (3.1a)$$

avec

Q_{12} : énergie thermique

W_{12} : énergie mécanique (travail de forces de pression)

e_{12} : énergie électrique (magnétique ou autre)

ΔE_{P12} : variation de l'énergie potentielle macroscopique du système

ΔE_{C12} : variation de l'énergie cinétique macroscopique du système

ΔU_{12} : variation de l'énergie interne du système

Comme dans beaucoup de situations, nous avons affaire à des systèmes fermés au repos ou stationnaires ($\Delta E_{C12} = 0$) et dont l'énergie potentielle macroscopique est souvent constantes ($\Delta E_{P12} = 0$), la relation (3.1) se simplifie et devient :

$$Q_{12} + W_{12} + e_{12} + \dots = \Delta E_{T12} = \Delta U_{12} \quad (3.1b)$$

Si de plus nous considérons que les seules formes d'énergies échangées avec le milieu extérieur sont de nature mécanique (W) et/ou thermique (Q), cette expression se réduit à :

$$Q_{12} + W_{12} = \Delta E_{T12} = \Delta U_{12} = U_2 - U_1 \quad (3.1c)$$

Nous avons là une deuxième forme (utilisée le plus souvent) du premier principe de la thermodynamique que nous énonçons de la façon suivante :

La somme (algébrique) des énergies thermique et mécanique échangées entre un système et le milieu extérieur, au cours d'une transformation quelconque (réversible ou non), est égale à la variation de son énergie interne

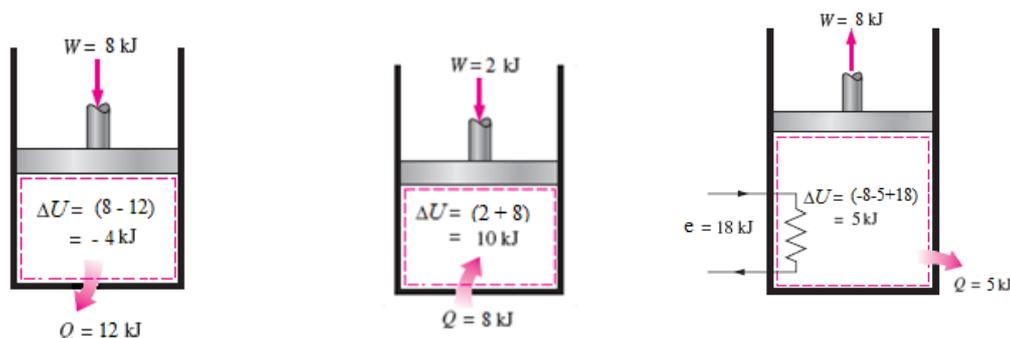


Figure 3.1 : Illustration du premier principe de la thermodynamique

Si on évolue entre les états d'équilibre (1) et (2) de deux façons différentes (Fig. 2.3), l'une réversible (a) et l'autre irréversible (b), on peut tout à fait écrire :

$$\underbrace{(Q_{12})_a + (W_{12})_a}_{\substack{\text{énergies échangées} \\ \text{de façon réversible}}} = \underbrace{(Q_{12})_b + (W_{12})_b}_{\substack{\text{énergies échangées} \\ \text{de façon irréversible}}} = \Delta U_{12}$$

Notons que : $(Q_{12})_a \neq (Q_{12})_b$ et $(W_{12})_a \neq (W_{12})_b$ car Q et W sont des fonctions de parcours

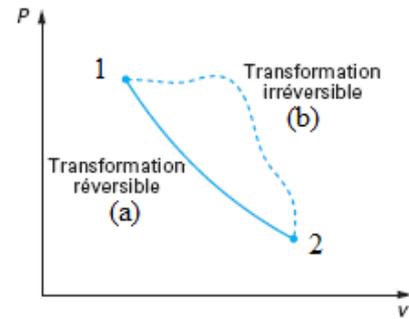


Figure 3.2 : Transformation réversible (a) et irréversible (b)

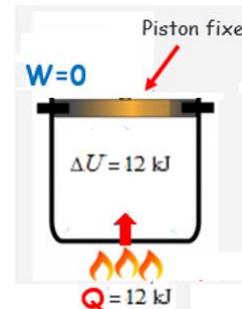
3.1.1 Application du 1er principe à des transformations réversibles particulières

- **Transformation isochore ($V=Cst$)**

Les parois du système étant fixes, aucun travail de force de pression n'est possible, donc :

$$Q + 0 = \Delta U$$

✓ La chaleur (Q) échangée avec le milieu extérieur correspond à la variation de l'énergie interne du système.

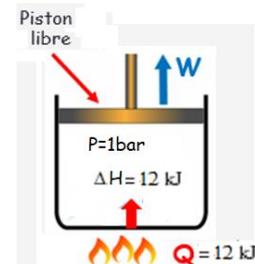


- **Transformation isobare ($P=Cste$)**

Dans ce cas le travail des forces de pression $W = -P\Delta V$, ce qui permet d'écrire :

$$Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$$

✓ La chaleur (Q) échangée avec le milieu extérieur correspond à la variation de l'enthalpie du système.



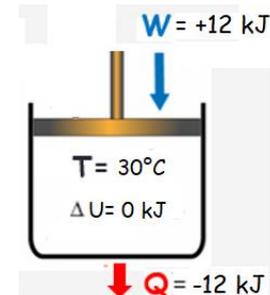
- **Transformation isotherme ($T=Cste$)**

Le système étant isotherme ($T_{ini} = T_{fin}$), si de plus le gaz est parfait ($U(T)$) alors :

$$Q + W = \Delta U(T) = 0 \Rightarrow Q = -W$$

✓ Nous avons une équivalence entre deux formes d'énergie : W (mécanique) et Q (thermique).

⚠ Si le gaz est réel, $\Delta U \neq 0$ à $T = cste$, il n'y aura pas équivalence entre W et Q

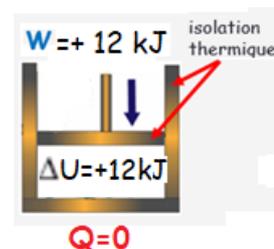


- **Transformation adiabatique ($Q = 0$)**

Ici la chaleur ne peut pas traverser les frontières du système, donc :

$$0 + W = \Delta U$$

✓ Le travail mécanique (W) échangé correspond à la variation de l'énergie interne



• **Transformation cyclique**

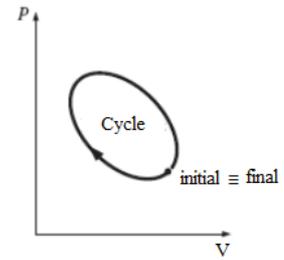
L'application du premier principe de la thermodynamique, nous permet d'écrire :

$$Q_{cycle} + W_{cycle} = \Delta U_{cycle} = U_{final} - U_{initial}$$

Étant donné que dans un cycle, l'état initial est confondu à l'état final et que U est une fonction d'état $\Rightarrow U_{final} = U_{initial} \Rightarrow$

$$Q_{cycle} + W_{cycle} = 0 \Rightarrow Q_{cycle} = -W_{cycle}$$

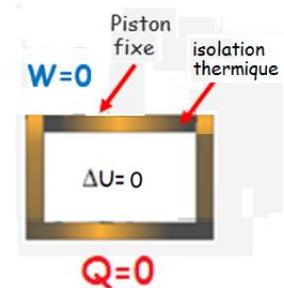
✓ Nous avons ici une équivalence entre deux formes d'énergie : W (mécanique) et Q (thermique), sur l'ensemble du cycle



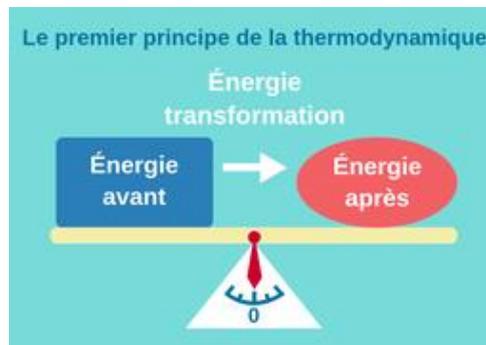
• **Système isolé ($Q = 0$ et $W = 0$)**

Ici ni la chaleur ni le travail peuvent traverser les frontières du système, donc :

$$0 + 0 = \Delta U \Rightarrow U = Cste$$



Remarque : *Le premier principe de la thermodynamique est un principe qui traduit la conservation de l'énergie. Autrement dit, l'énergie peut être convertie d'une forme à une autre, mais elle ne peut être ni créée ni détruite*



3.2 Entropie et deuxième principe

3.2.1 Insuffisance du 1^{er} principe de la thermodynamique

Exemple 1 : Un corps froid à $5^{\circ}C$ placé dans un milieu ambiant chaud à $20^{\circ}C$ (Fig. 3.3), va spontanément s'échauffer (cas (a)). Cette transformation satisfait parfaitement le premier principe de la thermodynamique puisque la quantité de chaleur Q cédée par le milieu ambiant chaud est égale à la chaleur gagnée par le corps froid. Imaginons, maintenant, le refroidissement supplémentaire du corps froid de $5^{\circ}C$ à $2^{\circ}C$ (cas (b)). Même si cette transformation est impossible elle respecte toujours le premier principe de la thermodynamique: la chaleur reçue par le milieu chaud est égale à la chaleur cédée par le corps froid. Donc, il est clair que l'évolution d'une transformation est possible dans un sens et impossible dans l'autre. Mais, le premier principe est incapable de nous fournir cette information. Pour compléter cette insuffisance, un second principe de la thermodynamique a été établi.

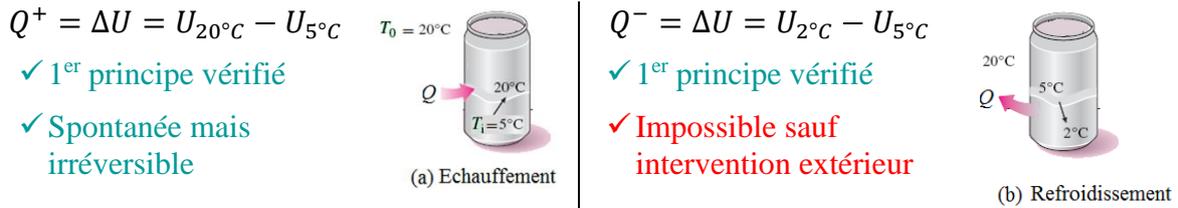


Figure 3.3 : Illustration de l'insuffisance du 1^{er} principe de la thermodynamique

Exemple 2 : Lors de la combustion complète (réaction chimique exothermique), le méthane réagit avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone CO₂ et de la vapeur d'eau H₂O (Fig. 3.4). La réaction se fait naturellement de gauche vers la droite. Nous avons du mal à imaginer la réaction se faire de la droite vers la gauche et obtenir du CH₄ à partir du CO₂ et de H₂O.

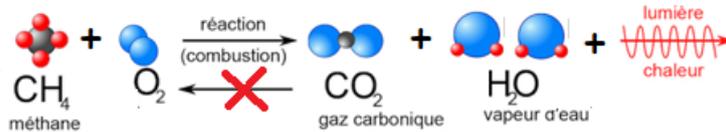


Figure 3.4 : Combustion du méthane processus spontané irréversible

Exemple 3 : Avec le temps, l'oxydation de la carrosserie du véhicule se fait naturellement : le passage de l'état initial (a) vers (b) est un processus spontané sans aucun effort extérieur (Fig. 3.5). Par contre le phénomène inverse (le passage de (b) vers (a)) ne peut jamais se faire spontanément à moins de faire un effort (externe) supplémentaire.

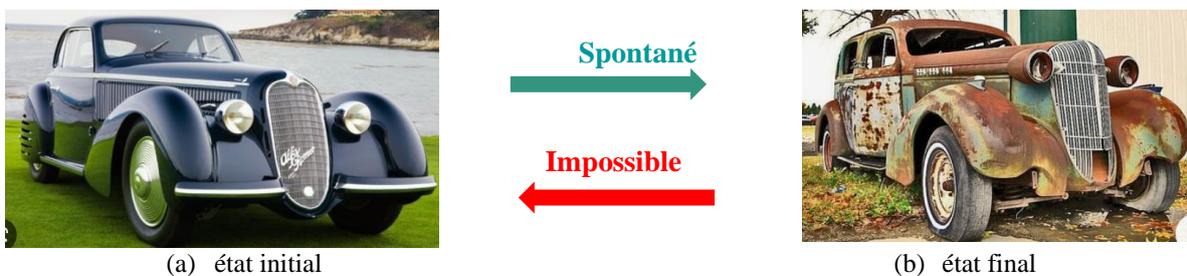


Figure 3.5 : Oxydation processus spontané irréversible se fait dans un sens

Dernier exemple : La diffusion de deux gaz (Fig. 3.6) conduisant à leur mélange gazeux, se fait spontanément dans le sens de l'homogénéisation dans le volume total. Mais, un mélange gazeux ne peut pas naturellement retrouver son état de gaz séparés.



Figure 3.6 : Diffusion de deux gaz processus spontané irréversible se fait dans un sens

Remarque :

- Les processus qui font appel à la diffusion de chaleur, diffusion de la matière, les réactions chimiques ou les frottements sont tous des transformations irréversibles.
- Tous les phénomènes naturels sont irréversibles et la réversibilité est une situation idéale rarement rencontrée

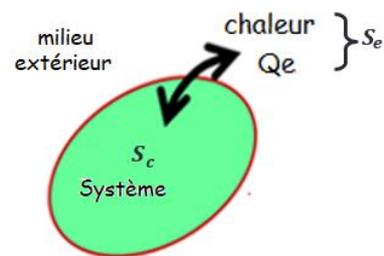
3.2.2 Deuxième principe de la thermodynamique

Enoncé¹ : Pour tout système thermodynamique fermé est associé une fonction d'état non conservative et extensive, appelée entropie S^2 en J/K . La variation de l'entropie d'un système, lors d'une transformation quelconque (allant de (1) à (2)), peut être décrite comme la somme d'un terme d'échange et d'un terme de création :

$$\Delta S_{sys} = S_e + S_c \tag{3.2}$$

S_c : entropie créée (ou terme source) dans le système à cause des irréversibilités qui s'y produisent. $S_c \geq 0$

$$S_c \begin{cases} > 0 \Rightarrow \text{Transformation irréversible} \\ = 0 \Rightarrow \text{Transformation réversible} \\ < 0 \Rightarrow \text{impossible} \end{cases}$$



S_e : entropie échangée entre le système et le milieu extérieur, due aux échanges de chaleur entre eux.

$$S_e = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_e}{T} \begin{cases} > 0 \Rightarrow \text{échauffement du système} \\ < 0 \Rightarrow \text{refroidissement du système} \\ = 0 \Rightarrow \text{système adiabatique} \end{cases}$$

δQ_e est la chaleur élémentaire échangée avec l'extérieur, à la température T (pas forcément constante).

Remarques

- Pour un système adiabatique ($S_e = 0$) $\Rightarrow \Delta S_{sys} = S_c (\geq 0)$, ceci correspond à l'un des énoncés du deuxième principe de la thermodynamique qui stipule que : *l'entropie d'un système adiabatique ne diminue jamais \Rightarrow elle ne peut qu'augmenter* (Fig. 3.7a) ;
- Une transformation adiabatique ($S_e = 0$) et réversible ($S_c = 0$) est une transformation isentropique $S=Cst$ (car $\Delta S_{sys} = 0$) (Fig. 3.7b) ;
- L'entropie créée dans un système $S_c (\geq 0)$ est par définitions positive ou nulle. Donc, si lors d'une transformation de l'entropie est créée dans un système isolé, on ne peut revenir à l'état initial car il faudrait « détruire » de l'entropie ce qui est impossible. Ainsi cette grandeur thermodynamique nous permet d'étudier le sens d'évolution des systèmes ;
- Comme le plus grand système adiabatique (et même isolé) irréversible est l'univers, ainsi « *l'entropie de l'univers augmente toujours* » ;

¹ Historiquement, il y a plusieurs énoncés de ce principe (Carnot, Clausius, Thomson) généralement reliés au fonctionnement des machines thermiques (1810-1860).

² Le mot entropie vient du grec entropê qui signifie « retour en arrière »

- On dit aussi que l'entropie mesure l'état de désordre moléculaire d'un système : plus l'entropie du système augmente, plus le désordre moléculaire du système augmente.

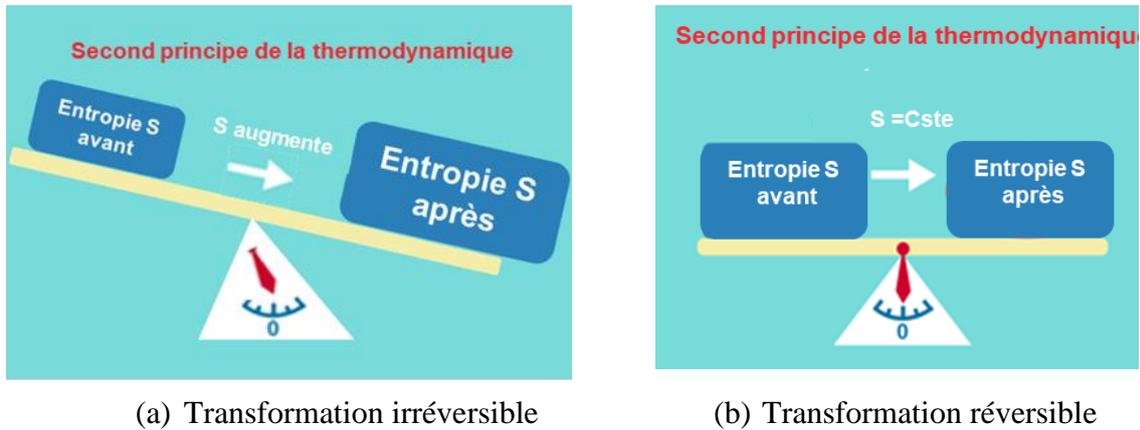


Figure 3.7 : Variation de l'entropie d'un système isolé (ou adiabatique) dans le cas réversible et irréversible

3.3 Bilan entropique et irréversibilités

Le long d'une transformation réversible et irréversible évoluant entre les mêmes états d'équilibres initial (1) et final (2), le bilan entropique d'un système fermé s'écrit :

$$\Delta S_{rév} = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{e,rév}}{T} + 0 \quad (3.4a)$$

$$\Delta S_{irr} = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{\delta Q_{e,irr}}{T} \right) + S_c \quad (3.4b)$$

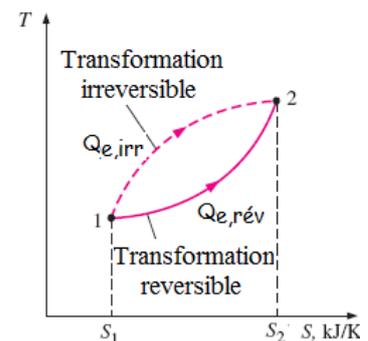
Comme l'entropie est une fonction d'état (ne dépend pas du chemin suivi), alors:

$$\Delta S_{irr} = \Delta S_{rév} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{e,rév}}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{e,irr}}{T} + S_c \quad (3.4c)$$

Remarque : le terme source S_c n'a pas d'expression propre qui permet son calcul. Son estimation se fait à partir du bilan entropique (3.4c), tel que :

$$S_c = \Delta S_{rév} - \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{e,irr}}{T} \quad (3.5)$$

L'intérêt de ce calcul est d'estimer le degré d'irréversibilité du processus et de prédire le sens de la transformation : si $S_c > 0$ la transformation est spontanée (réelle) et c'est le bon sens de la transformation. Si non, elle ne peut pas se faire spontanément dans ce sens.



3.4 Variation de l'entropie d'un gaz, liquide et solide

Nous allons calculer la variation de l'entropie ΔS le long d'une transformation réversible dans un système fermé.

3.4.1 Variation de l'entropie d'un gaz parfait

Pour une transformation réversible infinitésimale, on écrit :

$$dS_{rév} = \delta S_e = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

En combinant cette expression avec le premier principe de la thermodynamique pour une transformation infinitésimale, et la loi des gaz parfaits ($PV = mrT$):

$$dU = \delta Q_{rév} + \delta W_{rév} = \delta Q_{rév} - PdV \Rightarrow \delta Q_{rév} = dU + PdV$$

On obtient :

$$dS^*_{rév} = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} = mc_V \frac{dT}{T} + mr \frac{dV}{V} \quad (3.6)$$

En intégrant entre deux états d'équilibre :

$$\Delta S^*_{rév}(T, V) = \begin{cases} m \left[c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + r \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right] \\ n \left[\bar{c}_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right] \end{cases} ; [kJ/K] \quad (3.7a)$$

$\Delta S_{rév}$ peut également donnée par les relations suivantes (que l'on peut démontrer) :

$$\Delta S^*_{rév}(T, P) = \begin{cases} m \left[c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - r \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \right] \\ n \left[\bar{c}_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \right] \end{cases} ; [kJ/K] \quad (3.7b)$$

En tenant compte de la loi des gaz parfaits ($T_2/T_1 = (P_2V_2/P_1V_1)$) et du fait que ($c_p - c_V = r$), on pourra écrire :

$$\Delta S^*_{rév}(V, P) = \begin{cases} m \left[c_p \ln \frac{V_2}{V_1} + c_V \ln \frac{P_2}{P_1} \right] \\ n \left[\bar{c}_p \ln \frac{V_2}{V_1} + \bar{c}_V \ln \frac{P_2}{P_1} \right] \end{cases} ; [kJ/K] \quad (3.7c)$$

3.4.2 Variation de l'entropie d'un gaz réel

Comme nous l'avons déjà vue (& 2.3.3), la variation de l'entropie d'un gaz réel, entre deux états (1) et (2), peut être calculé par la loi des états correspondants suivante (ou aussi via les équations d'états). :

$$\Delta \bar{S}_{G,réel} = \Delta \bar{S}_{G,parfait} - R(Z_{s_2} - Z_{s_1}) \quad [kJ/K.kmol] \quad (3.8)$$

$$\text{avec : } \Delta \bar{S}_{G,parfait} = \Delta S^* = \bar{c}_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1)$$

Z_{s_1}, Z_{s_2} : facteurs d'écart entropique en (1) et (2), donnés par la loi des états correspondants (Fig. 3.8).

Remarque : Rappelons que la variation de l'entropie lors d'un changement de phase $L \rightarrow V$ est donnée par la relation (2.18) (voir chapitre 2) :

$$L_V = T_{sat}(s_V - s_L) \Rightarrow \Delta S_{L \rightarrow V} = L_V/T_{sat} \quad (3.9)$$

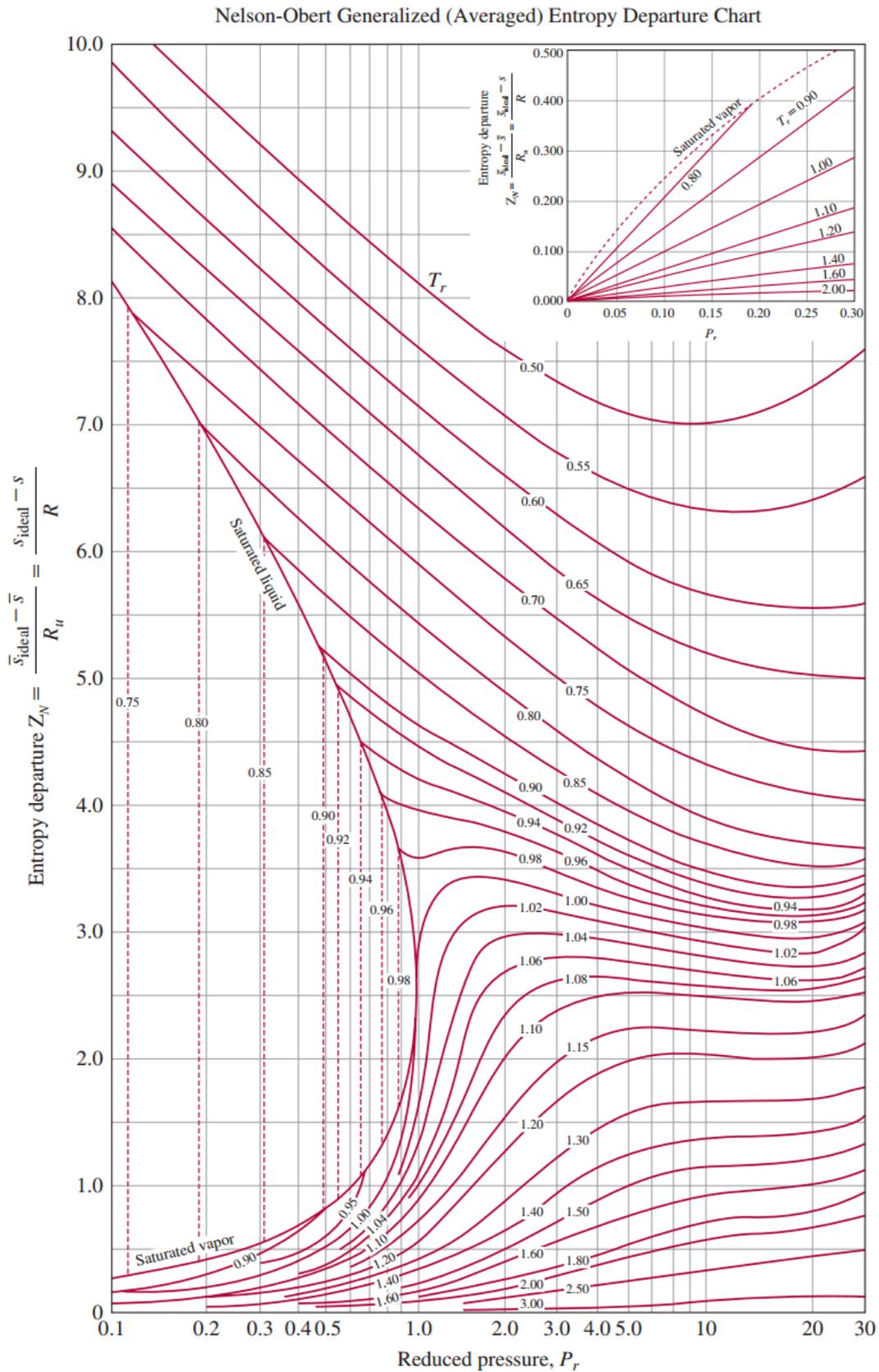


Figure 3.8 : Facteur d'écart entropique en fonction des coordonnées réduites

3.4.3 Variation de l'entropie de liquide et solide

Comme le volume des liquides et solides (phases condensées) varie très peu avec la variation de la pression (incompressible), la variation de l'entropie se limite à l'expression suivante :

$$dS_{rév} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \frac{mcdT}{T} \Rightarrow$$

$$\Delta S_{rév,L,S} = mcln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = n\bar{c} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (3.9)$$

La variation de l'entropie d'un corps pour (pour les 3 états de la matière solide, liquide et gaz) en fonction de la température est représentée sur Fig. 3.9.

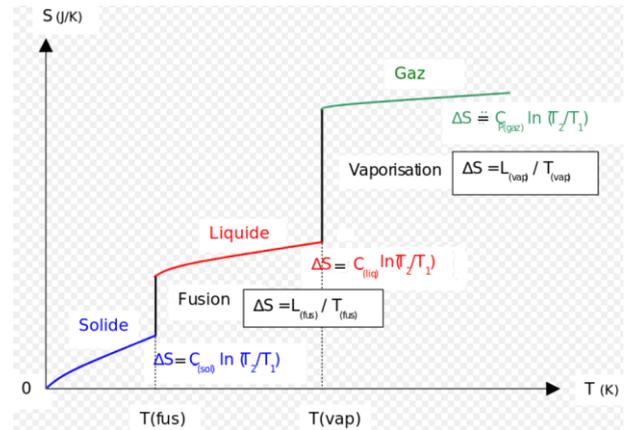


Figure 3.9 : Variation de S en fonction de T pour un corps pur

3.5 Enthalpie libre et équilibre

3.5.1 Enthalpie libre ou fonction de Gibbs

On vient de voir que le second principe de la thermodynamique permettait, via le calcul de l'entropie de l'univers (système étudié + milieu extérieur), de prédire la nature de la transformation : selon le signe on en déduit si la transformation est impossible ($\Delta S_{sys,isolé} = Sc < 0$), réversible ($\Delta S_{sys,isolé} = Sc = 0$) ou irréversible ($\Delta S_{sys,isolé} = Sc > 0$). Mais en réalité et dans plusieurs situations, la variation d'entropie du milieu extérieur (et donc de l'univers) est souvent difficilement accessible. Il nous faut cependant une autre fonction d'état capable de nous renseigner sur la nature d'une transformation sans avoir besoin d'aucune information concernant le milieu extérieur : Il s'agit de l'enthalpie libre G , plus appropriée pour étudier les équilibres chimiques réalisés à température et à pression constantes, ce qui est le lot de nombreuses réactions effectuées à l'air libre, à la pression atmosphérique.

Cette nouvelle fonction d'état (extensive) est dite enthalpie libre de Gibbs, définie comme suit :

$$G = H - TS \quad \text{ou encore} \quad \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) ; \quad [kJ] \quad (3.10)$$

D'après le bilan entropique (3.2), l'entropie créée au sein d'un système fermé, est telle que :

$$S_c = (\Delta S_{sys} - S_e) = \left(\Delta S_{sys} - \int \frac{\delta Q_e}{T} \right) \geq 0 \quad (3.11)$$

Pour un processus isotherme ($\int \delta Q_e/T = Q_e/T$) et isobare ($Q_e = \Delta H$; 1^{er} principe), le troisième terme de la relation (3.11) s'écrit :

$$\Delta S_{sys} - \frac{\Delta H}{T} \geq 0$$

En multipliant cette inégalité par T , on aura :

$$T\Delta S_{sys} - \Delta H \geq 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S_{sys} \leq 0 \quad (3.12)$$

Or pour une isotherme, l'enthalpie libre G (3.10) s'écrit :

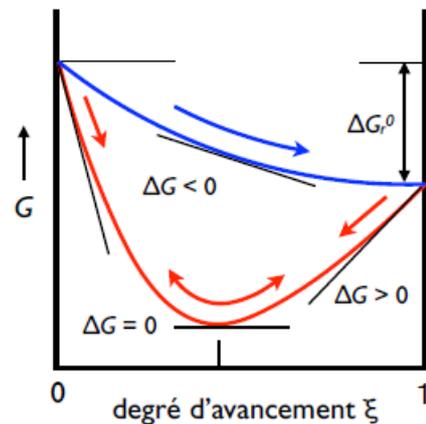
$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S - \cancel{S\Delta T} = \Delta H - T\Delta S$$

La variation ΔG ainsi écrite n'est autre que le terme gauche de l'inégalité (3.12) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sys} \leq 0 \quad (3.13)$$

La relation (3.13) représente, donc, la nouvelle condition pour prédire la nature d'une transformation (à T et P constants) :

- si $\Delta G < 0 \Rightarrow$ transformation spontanée (mais irréversible)
- si $\Delta G = 0 \Rightarrow$ transformation réversible (équilibre)
- si $\Delta G > 0 \Rightarrow$ transformation non spontanée (spontanée dans le sens opposé)



On constate que le système tend spontanément vers l'état final qui minimise l'enthalpie libre.

3.5.2 Effet de T et P sur l'enthalpie libre

Pour une transformation infinitésimale, la relation (3.10) s'écrit :

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \quad (3.14a)$$

En tenant compte du fait que ($H = U + PV$) et que ($dH = dU + PdV + VdP$), (3.14a) devient :

$$dG = (dU + PdV + VdP) - TdS - SdT$$

Comme le premier principe pour un système fermé permet d'écrire : $dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV$, alors dG se réduit à :

$$dG = VdP - SdT \quad (3.14b)$$

De point de vue mathématique, la différentielle totale d'une fonction $G(T, P)$ s'écrit :

$$dG(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \quad (3.15)$$

L'égalité entre (3.14b) et (3.15), permet de déduire que :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (3.16)$$

Cette relation permet de prédire le comportement de G avec T et P , de la façon suivante :

- comme $V > 0 \Rightarrow$ toute augmentation de P ($\partial P > 0$) entraîne une augmentation de G ($\partial G > 0$) (Fig.3.10b). Néanmoins, G reste peu sensible à la pression dans le cas des liquides et solides (leurs volumes changent très peu avec P : ils sont incompressibles)
- comme $S > 0 \Rightarrow$ toute augmentation de T ($\partial T > 0$) entraîne une diminution de G ($\partial G < 0$) (Fig.3.10a). Cette tendance (décroissance) est plus importante avec les gaz qu'avec les liquides et avec les liquides qu'avec les solides (car $S_{\text{gaz}} > S_{\text{liq}} > S_{\text{sol}}$)

En résumé : G augmente avec P et diminue avec T

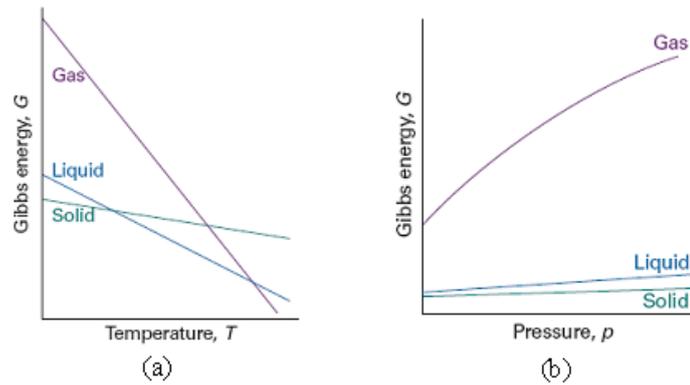


Figure 3.10 : Variation de (G) d'un corps pur en fonction de T et P

3.5.3 Variation de l'enthalpie libre

a. Cas de transformation d'un gaz parfait

Considérons la transformation d'un gaz parfait ($PV = nRT$) isotherme ($dT = 0$), d'une pression initiale P_1 à une pression finale P_2 . La relation (3.14b) permet d'écrire :

$$dG = VdP \Rightarrow \Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si nous supposons que la pression initiale (P_1) correspond à la pression standard $P^0 = 1\text{bar}$, alors :

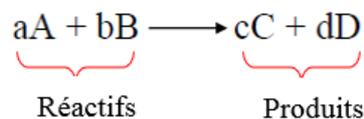
$$\Delta G = G_{T,P_2} - G_T^0 = nRT \ln P_2$$

De façon plus générale, on écrit :

$$G_{T,P} = G_T^0 + nRT \ln P \quad (3.17)$$

b. Cas de réaction chimique

Pour une réaction chimique, le calcul de ΔG est très important car il permet de prédire le sens de la réaction :



- Si cette réaction se déroule à $P = 1\text{bar}$ et $T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ (conditions standard noté 0), la variation de l'enthalpie libre de la réaction est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - 298 \cdot \Delta S^0 \quad (3.18)$$

Avec

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= (c\Delta H_{f,c}^0 + d\Delta H_{f,d}^0) - (a\Delta H_{f,a}^0 + b\Delta H_{f,b}^0) \\ \Delta S^0 &= (c\Delta S_c^0 + d\Delta S_d^0) - (a\Delta S_a^0 + b\Delta S_b^0) \end{aligned}$$

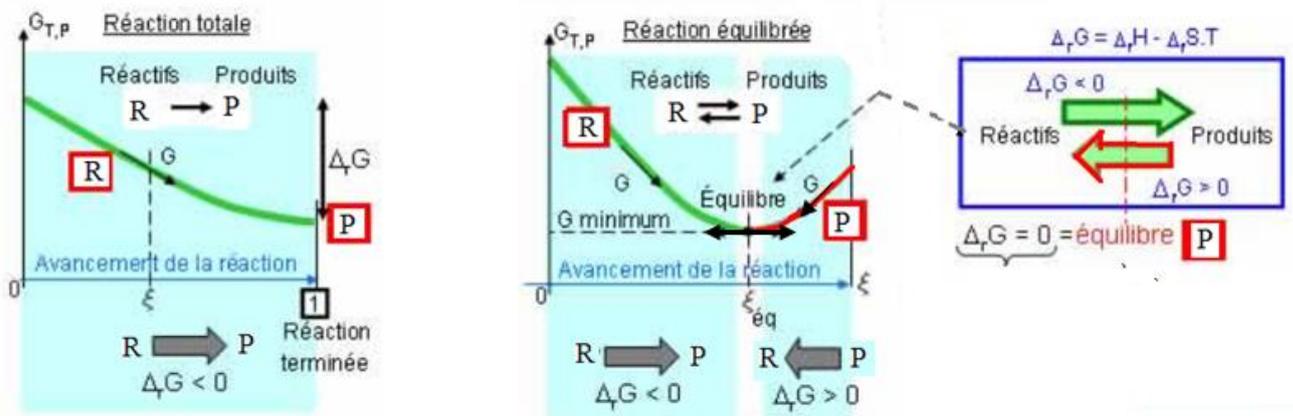
Ou plus simplement :

$$\Delta G^0 = (c\Delta G_{f,c}^0 + d\Delta G_{f,d}^0) - (a\Delta G_{f,a}^0 + b\Delta G_{f,b}^0) \quad (3.19)$$

ΔG_f^0 , ΔH_f^0 , ΔS^0 : désignent l'enthalpie libre standard de formation, l'enthalpie standard de formation et l'entropie absolue standard (ces valeurs sont généralement données dans des tableaux).

- si $\Delta G^0 < 0 \Rightarrow$ réaction chimique spontanée et totale (ou complète, (Fig. 3.11a)), elle se déroule dans ce sens \rightarrow (ex : la combustion)

- si $\Delta G^0 = 0 \Rightarrow$ réaction chimique réversible³ (équilibre, (Fig. 3.11b)), elle se déroule dans les deux sens en même temps \rightleftharpoons
- si $\Delta G^0 > 0 \Rightarrow$ réaction chimique non spontanée, elle se déroule dans le sens inverse \leftarrow



(a) Réaction spontanée totale ($\Delta G < 0$)

(b) Réaction réversible ($\Delta G = 0$)

Figure 3.11 : Illustration de la variation de G d'une réaction chimique

➤ Si maintenant la réaction se fait dans des conditions quelconques, ΔG s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (3.20)$$

Q : désigne le quotient réactionnel

[] : concentration des espèces, [mol/L]

Par définition, à l'équilibre, $\Delta G = 0$ et $Q = K$ (constante d'équilibre), ainsi :

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{(-\Delta G^0/RT)} \quad (3.21)$$

Cette relation permet de déterminer la constante d'équilibre d'une réaction si l'on connaît la variation de l'enthalpie libre standard, et vice versa.

3.5.4 Equilibres dynamique

Un équilibre dynamique résulte de deux processus opposés (ou inverse) qui se font au même moment et à la même vitesse de sorte qu'aucun changement macroscopique n'a lieu dans le système (Fig. 3.12a). Contrairement à ça, il y a l'équilibre statique qui désigne un système parfaitement immobile (aucune évolution macroscopique ni microscopique, (Fig. 3.12b)).

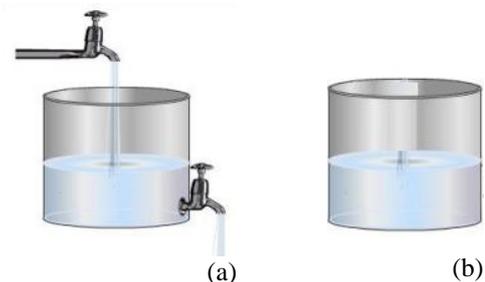


Figure 3.12 : Illustration d'un équilibre (a) Dynamique et (b) Statique

³ Une réaction est dite réversible lorsque ses réactifs se transforment en produits et en même temps ses produits se retransforment en réactifs.

Conditions d'un équilibre dynamique :

- système fermé (pas de perte de matière)
- aucun changement macroscopique (propriétés macroscopiques constantes)
- les deux réactions opposées dans le système continuent à se produire à la même vitesse.

Il y a trois types d'équilibre dynamique : équilibre chimique, équilibre des phases et équilibre de solubilité.

a- Equilibre chimique : observé lorsque deux réactions chimiques opposées s'effectuent au même moment et à la même vitesse. Dans le système : Il y a présence à la fois des réactifs et des produits (les concentrations des uns et des autres sont constantes dans le temps (Fig. 3.14b), mais pas obligatoirement égales:

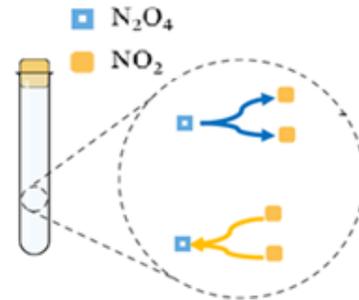
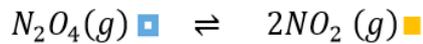
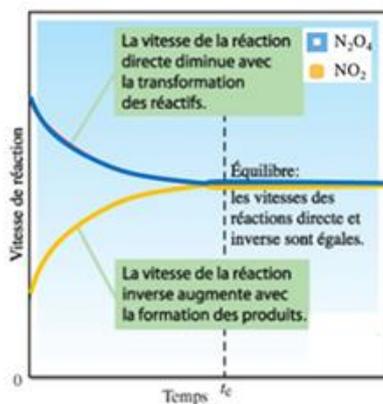
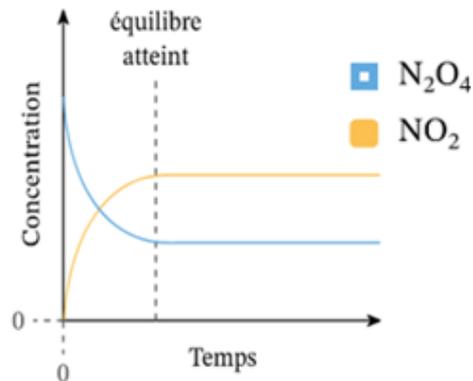


Figure 3.13 : Transformation à l'échelle microscopique lors d'un équilibre chimique

La réaction chimique atteint un équilibre, lorsqu'au même moment et avec la même vitesse qu'une molécule de N_2O_4 réagit pour donner 2 molécules de NO_2 , deux autres molécules de NO_2 s'associent ensemble pour donner une molécule de N_2O_4 (Fig. 3.13). De cette façon, les concentrations des réactifs (N_2O_4) et des produits (NO_2) demeurent constantes (Fig. 3.14b). On ne peut donc observer aucune modification à l'échelle macroscopique malgré les transformations qui se produisent à l'échelle microscopique.



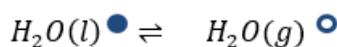
(a)



(b)

Figure 3.14 : Vitesse de réaction (a) et concentration des produits et réactifs à l'équilibre chimique

b- Equilibre des phases : ou équilibre physique, observé lorsqu'une substance donnée se trouve dans plusieurs phases (au même endroit et au même moment) à l'intérieur d'un système.



Le système ne subit aucune modification à l'échelle macroscopique, mais à l'échelle microscopique (Fig. 3.14) au même moment

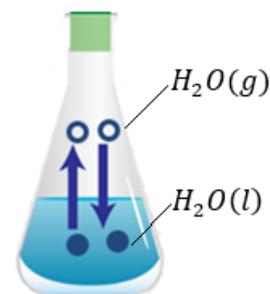


Figure 3.14 : Equilibre entre la phase vapeur et liquide (cas évaporation de H_2O)

et à la même vitesse qu'une molécule de H_2O (●) quitte la phase liquide pour aller vers la phase vapeur (ou gaz), une molécule de H_2O (○) de la phase vapeur revient dans la phase liquide de façon à ce que les concentrations des réactifs ($H_2O(l)$) et des produits ($H_2O(g)$) demeurent constantes

c- Equilibre de solubilité : un état dans lequel un soluté (ex : sel ($NaCl$)) est dissous dans un solvant (ex : eau), et où un excès de ce soluté est en contact avec la solution saturée.



dans l'eau)

à l'échelle macroscopique il ne se produit aucun phénomène, mais à l'échelle microscopique (Fig. 3.15) au même moment et à la même vitesse que du $NaCl(s)$ devient du $NaCl(aq)$, du $NaCl(aq)$ devient du $NaCl(s)$, de façon à ce que les concentrations des réactifs ($NaCl(s)$) et des produits ($NaCl(aq)$) demeurent constantes



Figure 3.15 : Equilibre entre phase liquide et solide

3.6 Fugacité et Potentiel Chimique

3.6.1 Fugacité

La fugacité⁴ est une grandeur thermodynamique équivalente à la pression. Ce concept, un peu abstrait, sert au calcul des équilibres chimiques et de phases. La fugacité (tendance à s'échapper) mesure en quelque sorte la possibilité de transfert d'un composant i entre deux phases. Elle dépend de (T, P) et de la composition (fraction molaire $y_i = n_i/n$) dans le cas de mélange. D'autres, la définissent comme étant une pression corrigée par un coefficient (ϕ), appelé *coefficient de fugacité*, qui exprime l'écart par rapport au gaz parfait :

$$\bullet \text{ Gaz pur } \left\{ \begin{array}{l} \text{Réel :} \\ \text{Parfait :} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} f = P \cdot \phi(P, T) \\ f^{GP} = P \end{array} \right. \Rightarrow \begin{array}{l} \phi \neq 1 \\ \phi^{GP} = 1 \end{array} \quad (3.22)$$

$$\bullet \text{ Mélange } \left\{ \begin{array}{l} \text{Réel :} \\ \text{Parfait* :} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} f_i = P_i \cdot \phi_i(T, P, y_i) \\ f_i^{GP} = P_i \end{array} \right. \Rightarrow \begin{array}{l} \phi_i \neq 1 \\ \phi_i^{GP} = 1 \end{array} \quad (3.23)$$

P_i , désigne la pression partielle d'un composant i dans un mélange idéal de gaz parfaits ($= P y_i$)
Le calcul de la fugacité à T et P données, se fait au moyen des équations d'états ou la loi des états correspondants. L'emploi de cette grandeur dans le calcul des phases sera abordé dans le prochain chapitre.

3.6.2 Potentiel chimique

Lorsqu'un système est ouvert (échange de la matière avec un autre système), le nombre de mole devient une variable indépendante qui influence le comportement et les propriétés thermodynamique de la matière (entre autre les fonctions d'état, tel que G). De ce fait, la différentielle totale de l'enthalpie libre d'un système ouvert est donnée par la relation suivante (et non plus par la relation (3.15)) :

⁴ Gilbert Lewis introduisit la notion de fugacité en 1900-19001.

$$dG(T, P, n) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} dn \quad (3.24)$$

Avec :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} = \mu \quad (3.24a)$$

On retient (particulièrement) que :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} = \bar{g} = \frac{G}{n} \quad (3.25)$$

μ , désigne le potentiel chimique d'une espèce [J/kmol]. Il correspond (selon (3.24a)) à la variation de l'énergie d'un système thermodynamique due à la variation de la quantité (nombre de moles) de cette espèce dans ce système ou encore à l'enthalpie libre molaire (\bar{g}).

Le potentiel chimique étant une enthalpie libre spécifique, il se comporte avec T et P de la même manière que G (voir § 3.5.2), c'est-à-dire :

μ augmente avec P et diminue avec T (Fig. 3.16)

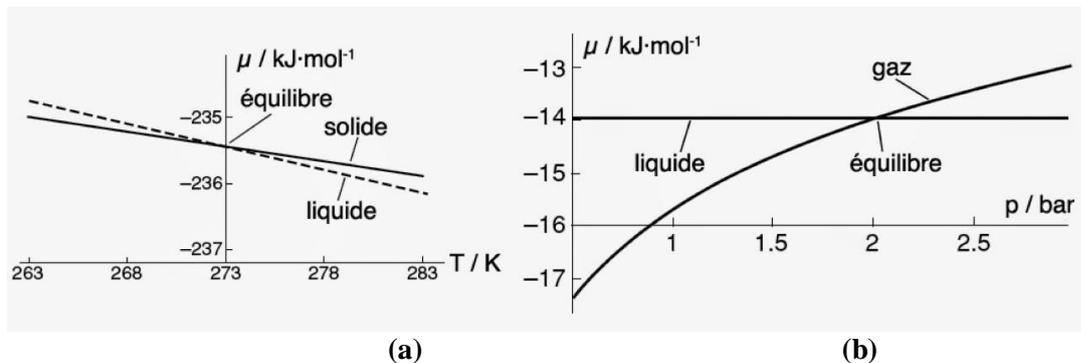


Figure 3.16 : Variation du potentiel chimique en fonction de T (a) et P (b)

Une relation entre le potentiel chimique et la fugacité a été établie, tel que :

$$d\mu = RTd(\ln f) \quad (3.26)$$

L'intégration de cette relation entre un état initial de référence ($T, P^{réf}$) et un état final quelconque (T, P), permet d'écrire :

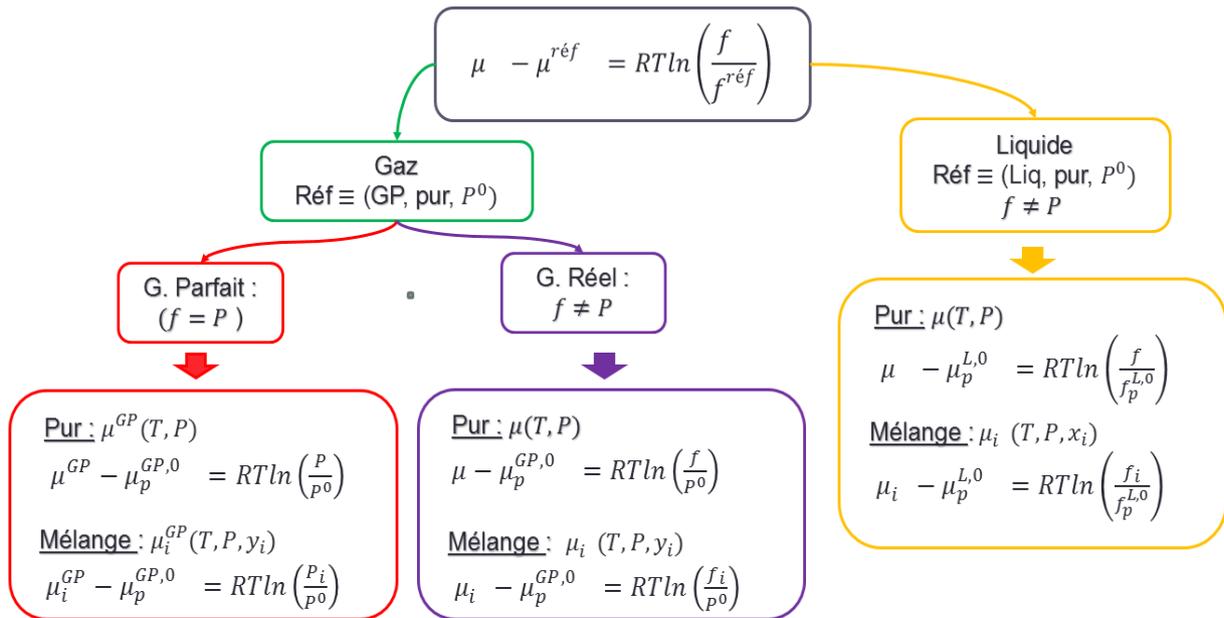
$$\mu - \mu^{réf} = RT \ln \left(\frac{f}{f^{réf}} \right) \quad (3.27)$$

Remarque :

L'état de référence est différent, selon qu'on soit en présence d'un gaz ou d'un liquide.

- *Pour un gaz, la référence est un gaz parfait pur pris dans des conditions standard ($T, P^0 = 1 \text{ atm}$).*
- *Pour un liquide (ou solution), la référence est le composant pur à l'état le plus stable (liquide) à ($T, P^0 = 1 \text{ atm}$)*

Les expressions des potentiels chimiques des gaz (réels ou parfaits) et liquides sont regroupés dans l'organigramme suivant :



y_i et x_i , désignent, respectivement la composition molaire de la phase vapeur et liquide

CHAPITRE 4

Equilibre des processus physiques

Chapitre 4 :

Equilibre des processus physiques

4.1 Equilibre de phase d'une substance pure

4.1.1 Substance pure

Une substance pure est une substance qui ne comporte qu'un seul type de particule : atome (ex : C, He...etc) ou molécule (ex : H₂O, CO₂, CH₄, ...etc)

4.1.2 Phase d'une substance pure

On appelle phase toute partie homogène d'un système thermodynamique en équilibre, dont les paramètres d'états intensifs (P, T,..) sont continus. Il y a quatre phases de la matière : solide, liquide, gaz et plasma

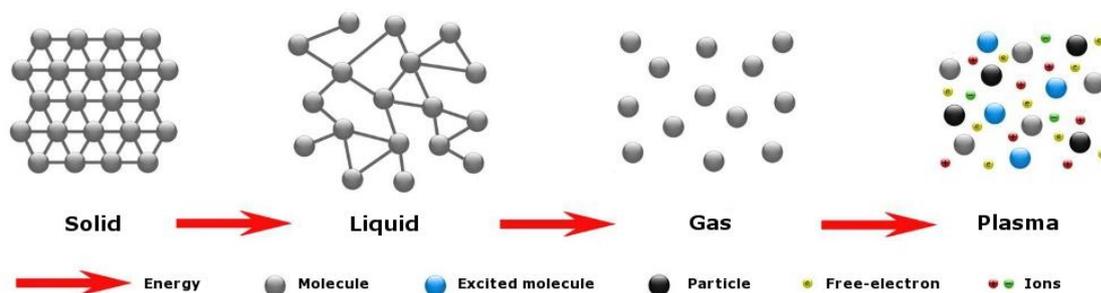


Figure 4.1 Les quatre phases de la matière

Remarque : *Un système est dit diphasé, lorsque deux phases de la matière existent en même temps (coexistent) : solide-liquide ou liquide-vapeur ou solide-vapeur.*

4.1.3 Règle de Gibbs (ou Variance)

La variance v d'un système thermodynamique est le nombre minimal de paramètres (variables indépendantes) intensifs que l'on doit savoir afin de pouvoir connaître son comportement sous plusieurs phases et déterminer tous les autres paramètres intensifs de ce système :

$$v = 2 + N_c - N_\varphi \quad (4.1)$$

N_c, N_φ : désignent, respectivement, le nombre de composant et de phase dans le système

- corps pur ($N_c = 1$) :
 - monophasique ($N_\varphi = 1$) $\Rightarrow v = 2 + 1 - 1 = 2 : (T, P)$
 - diphasique ($N_\varphi = 2$) $\Rightarrow v = 2 + 1 - 2 = 1 : T \text{ ou } P$ (car elles sont liées, voir §4.1.6)
 - triphasique ($N_\varphi = 3$) $\Rightarrow v = 2 + 1 - 3 = 0$: Point triple (unique)

4.1.4 Changement de phase d'une substance pure

Un **changement de phase** (dit aussi transition de phase) est un changement d'un état de la matière vers un autre état sous des variations de température ou de pression. Il est accompagné, pour une substance pure, d'un échange de chaleur à P et T constants (Fig. 4.2)

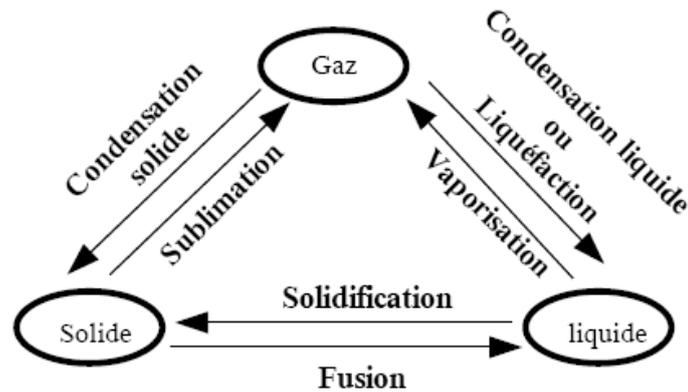
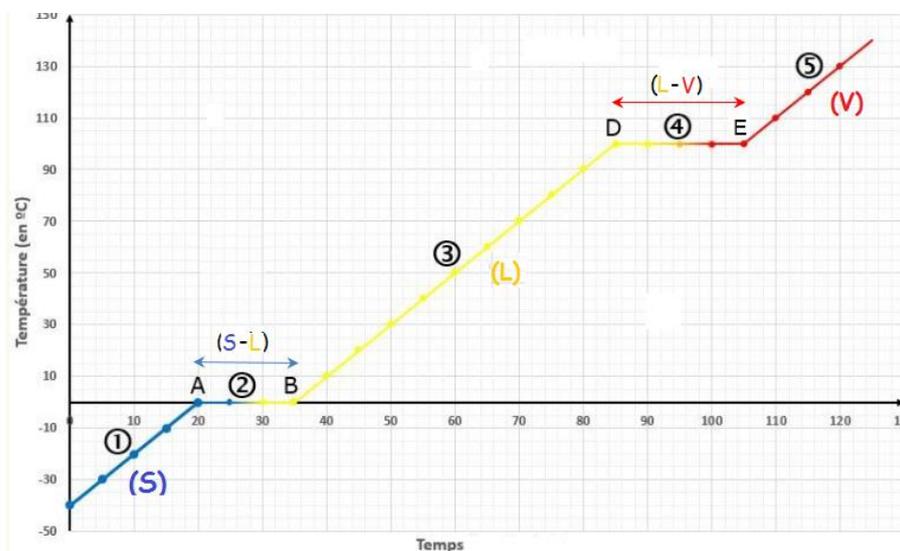


Figure 4.2 : Changements de phase de la matière

Pour mieux comprendre le changement de phase d'un corps pur, considérons le cas de l'eau à $P=1\text{bar}$ que l'on chauffe de $T= -40^\circ\text{C}$ à $T= +140^\circ\text{C}$ (Fig.4.3) :

- Segment 1 (S), l'eau est sous forme de glace (une phase solide seulement) bien que la température s'élève (de -40° à 0°).
- Au point A ($T= 0^\circ\text{C}$), l'eau solide commence à devenir liquide (début de la fusion).
- Segment 2 (S-L), palier horizontal qui représente le changement de phase de l'état solide à l'état liquide (la fusion) : ici, T reste constante même si la source de chaleur est toujours présente. Il y a coexistence de 2 phases S-L le long de ce palier (ou plateau).
- Au point B, toute l'eau qui était solide s'est transformée en liquide (fin de la fusion).
- Segment 3 (L), l'eau est sous forme de liquide (une seule phase liquide) bien que la température s'élève (de 0° à 100°).
- Au point D ($T=100^\circ\text{C}$), l'eau liquide commence à se transformer en vapeur d'eau (début de la vaporisation (ou ébullition)).
- Segment 4 (L-V), palier horizontal qui représente le changement de phase de l'état liquide à l'état vapeur (la vaporisation) : T reste constante même si la source de chaleur est toujours présente. Il y a coexistence de 2 phases L-V le long de ce palier.
- Au point E, toute l'eau est devenue vapeur (fin de la vaporisation).
- Segment 5 (V), l'eau est sous forme de vapeur surchauffée (une seule phase vapeur) et sa température augmente.

Figure 4.3 : Transition de phase de l'eau à P_{atm}

La figure 4.3 montre les trois états de la matière ((S), (L) et (V)) à une pression donnée (dans ce cas $P=1$ bar). Pour différentes valeur de P , le diagramme (plus généralisé) en trois dimensions (P,V,T) suivant, montre les surfaces caractéristiques d'un corps pur.

Notons que, la ligne (en rouge) qui passe par les points (A, B, D et E) dans Fig.4.4 est la même que celle donnée par Fig.4.3

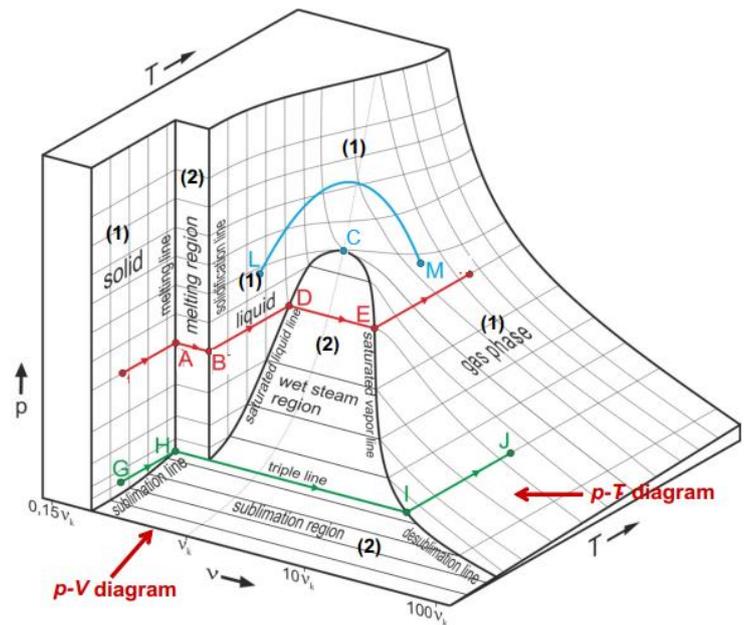


Figure 4.4 : Diagramme de phase (P,V,T) d'une substance pure : (1) une seule phase, (2) deux phase

La projection de la surface (P,V,T) dans le plan (P,T) (Fig. 4.5) fait apparaître un autre diagramme de phase (Fig. 4.6), plus pratique à utiliser. Il est composé de 3 branches qui délimitent les trois phases de la matières.

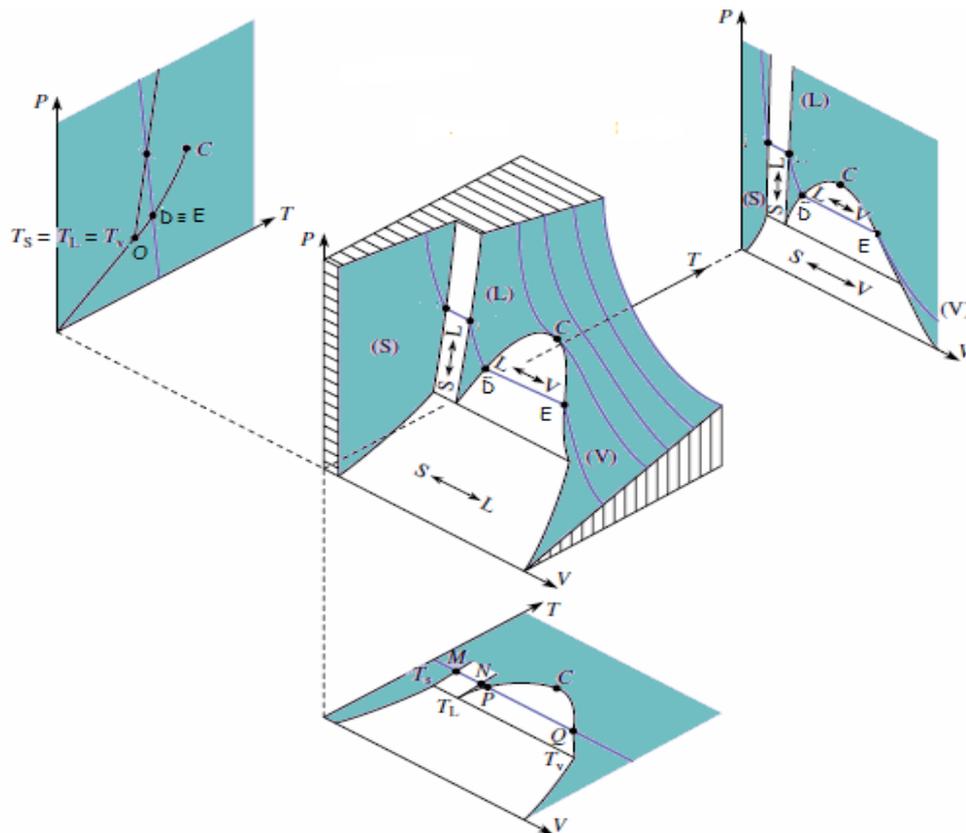


Figure 4.5 : Projection de la surface (P,V,T) sur les plan (P,T), (P,V) et (T,V)

Quelques caractéristiques du diagramme (P-T):

- Branche IC (courbe d'équilibre L-V) : tout point de cette courbe correspond à l'existence de 2 phases liquide et vapeur en équilibre. Lorsque deux phases coexistent, une seule variable (P ou T) suffit pour déterminer le système (voir notion de variance, plus haut).
- Branche IK (courbe d'équilibre S-V) : les deux phases solide et vapeur existent en même temps et elles sont en équilibre
- Branche IN (courbe d'équilibre S-L) : la pente de cette branche est positive ou négative. La phase solide et liquide coexistent et sont en équilibre.

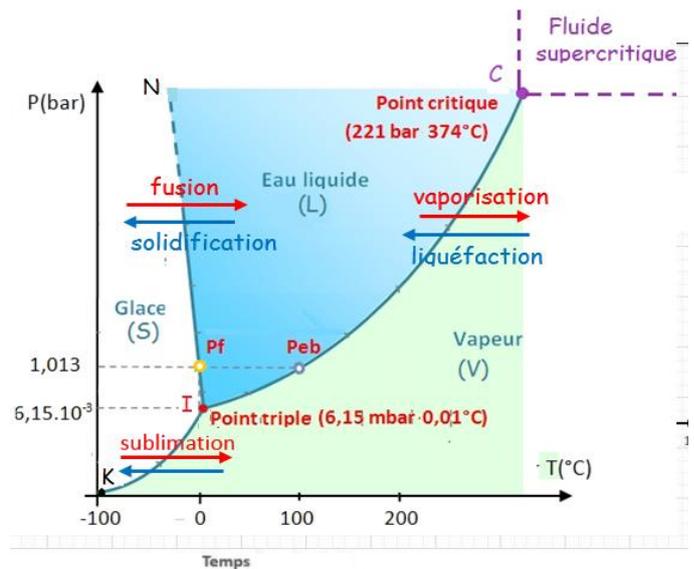


Figure 4.6 : Diagramme de phase (P,T) d'un corps pur (eau)

- En dehors de ces branches, la matière se trouve sous une seule phase ((S), (L) ou (V)) et dans ce cas deux variables intensives indépendantes (T et P) sont nécessaires pour déterminer le système
- Point triple (I) : le point (I) sur Fig. 4.6 est en fait une ligne (IH, Fig. 4.4) où les trois phases de la matière S-L-V existent en même temps. Tous les points de la ligne triple sont à la même P et T (Tab. 4.1), d'où l'appellation de ligne triple par point triple.
- point critique (C) : point unique pour chaque substance, pour lequel on n'arrive pas à distinguer la phase liquide de la phase vapeur (Tab. 4.2).

		T(K)	P(bar)
O ₂	dioxygène	54,36	1,5 . 10 ⁻³
N ₂	diazote	63,2	0,125
Ar	argon	83	0,683
NH ₃	ammoniac	195,4	60,8 . 10 ⁻³
CO ₂	dioxyde de carbone	216,6	5,1
H ₂ O	eau	273,16	6,1 . 10 ⁻³

Table 4.1 : Point triple (I) de substances pures

		T _c (K)	P _c (bar)
He	hélium	5,24	2,26
N ₂	diazote	162,2	33,49
O ₂	dioxygène	154,3	49,71
CO ₂	dioxyde de carbone	304,1	72,95
H ₂ O	eau	647,2	218
NH ₃	ammoniac	405,4	113

Table 4.2 : Point critique (C) de substances pures

Remarque :

- Le point critique (C) est le maximum de la courbe d'équilibre L-V (branche (B-C)) (la branche (B-D) de l'équilibre solide-liquide n'a pas de maximum).
- Pour vaporiser un corps pur (passage de Liquide vers vapeur), nous avons le choix entre traverser la courbe (B-C) (Fig. 4.7a) ou contourner le point critique (Fig. 4.7b).

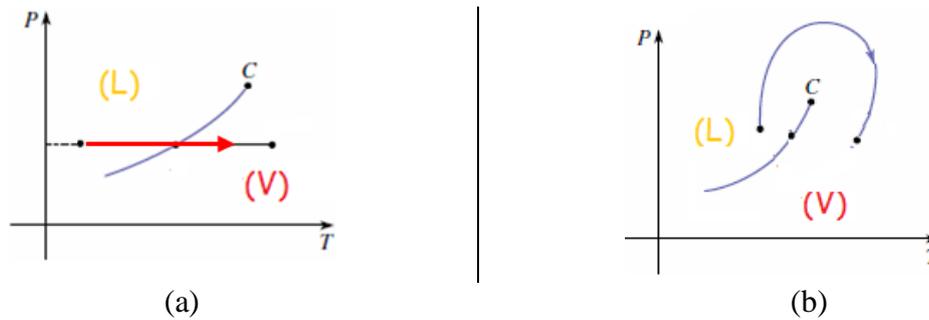


Figure 4.7 : Vaporisation d'un corps pur par (a) échauffement isobare du mélange (L-V) et (b) contournement du point critique

4.1.5 Conditions d'un équilibre de phase

Soit un système isolé à un seul composant ($i=1$) donné par la figure 4.8. Lorsque les phases liquide et vapeur coexistent, le constituant (i) va passer de la phase où son potentiel chimique est le plus élevé vers celle où il est le plus faible, jusqu'à ce que ces potentiels chimiques s'égalisent. On dit que les deux phases sont en équilibre (dynamique), s'il y a entre elles :

- un équilibre thermique : $T^L = T^V = T$
- un équilibre mécanique : $P^L = P^V = P$
- un équilibre chimique : $\mu^L(T, P) = \mu^V(T, P)$ ou $f^L(T, P) = f^V(T, P)$

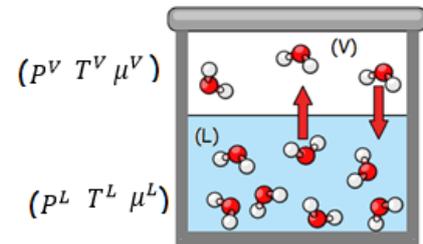


Figure 4.8 : Mélange (L-V) en équilibre

Notons que ce dernier résultat découle du fait que lorsque le système (formé des deux phases (L-V)) est à l'équilibre, la variation de son enthalpie libre est nulle ($\Delta G_{syst} = 0$, condition de réversibilité), ce qui conduit à l'égalité entre les enthalpies libres des deux phases ($G^L = G^V$)

Remarque : Les conditions d'équilibre (4.1) peuvent être généralisées aux autres équilibres de phases solide-liquide ou solide-vapeur

Ex : Si on considère un point donné du palier CD (Fig 4.3) de changement de phase (L-V) de l'eau, il faut savoir qu'en ce point : $T^L = T^V = 100^\circ\text{C}$, $P^L = P^V = 1 \text{ bar}$ et $f^L = f^V$. Si de plus la phase vapeur est considérée comme gaz parfait, alors $f^V = P^V = 1 \text{ bar}$.

4.1.6 Pression et température de saturation L-V

Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur (point sur la branche (B-C)), la pression du mélange à laquelle se fait ce changement de phase est notée P^{sat} (qui n'est autre que $P^L = P^V = P$, de la relation (4.1)). Cette pression est liée à la température T (dite de saturation) par plusieurs relations disponibles dans la littérature (dont l'une d'elle a déjà été donnée au CH2), à savoir :

Relation de Rankine: ($0^\circ < T < 150^\circ\text{C}$)

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T_{sat}} \quad (4.3a)$$

Relation d'Antoine :

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T_{sat} + C}, T(^{\circ}\text{C}) \quad (4.3b)$$

Relation de Dupré : ($0^\circ < T < 200^\circ\text{C}$)

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T_{sat}} - C \ln T \quad (4.3c)$$

Les coefficients (A, B, C..) de ces corrélations sont des constantes tabulées pour différents gaz.

4.1.7 Chaleur latente de vaporisation

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une unité de la matière de l'état liquide à l'état vapeur (et vice versa). Cette chaleur ne provoque pas une augmentation de la température mais sert à changer la phase. La chaleur latente est noté par L_V , elle est fonction de la température selon la relation de Clapeyron :

$$L_V = T_{sat}(v_V - v_L) \frac{dP_{sat}}{dT} \quad (4.4)$$

Avec :

L_V : la chaleur latente de vaporisation, [kJ/kg]

v_V : le volume massique de la vapeur saturée, [m^3/kg]

v_L : le volume massique du liquide saturé, [m^3/kg]

dP_{sat}/dT : pente de la courbe de vaporisation au point considéré (Fig. 4.11)

De la relation (4.4), on peut conclure que :

- au point critique ($v_V = v_L$) $\Rightarrow L_V = 0$
- au point triple ($v_V - v_L$) est maximal $\Rightarrow L_V$ est maximale

4.2 Propriétés thermodynamiques des transitions de phase

Généralement, pour préciser les propriétés d'une phase étudiée, indépendamment de la taille du système, nous utiliserons les grandeurs intensives massiques (h, s, u, v, g, \dots) ou molaires ($\bar{h}, \bar{s}, \bar{u}, \bar{v}, \bar{g}, \dots$) de la matière, au lieu des grandeurs extensives (H, S, U, V, G, \dots). Ces grandeurs intensives sont fonction des variables intensives T et P (à priori indépendantes l'une de l'autre).

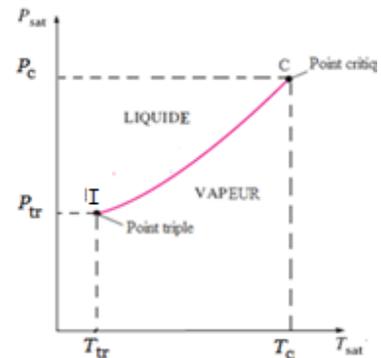


Figure 4.9 : Courbe de saturation Liquide-Vapeur

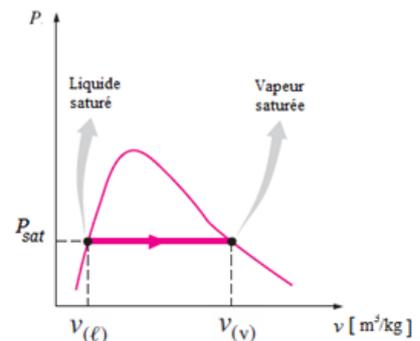


Figure 4.10 : Palier changement phase dans diagramme (P-v)

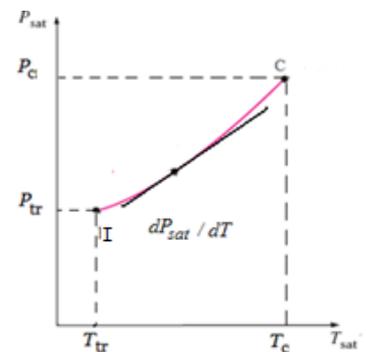


Figure 4.11 : Pente de la courbe de saturation

4.2.1 Enthalpie de changement de phase

En partant du premier principe de la thermodynamique pour un système fermé isobare qui permet d'écrire $\Delta h = q_p ; [kJ/kg]$, on peut déterminer l'enthalpie de changement de phase (ou variation de l'enthalpie lors du changement de phase (L-V)) d'un corps pur, telle que :

$$\Delta h_{L-V} = q_p \Rightarrow (h_V - h_L) = L_V \quad (4.5)$$

h_V, h_L : enthalpies de la vapeur saturée et du liquide saturé (tabulés, voir CH 2)

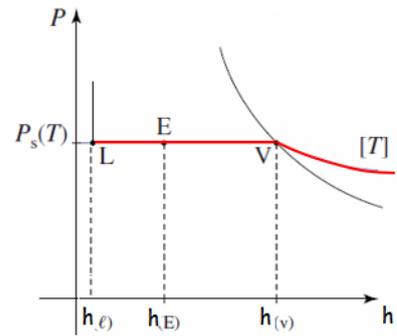


Figure 4.12 : Palier de changement de phase dans diagramme (P-h)

4.2.2 Energie interne de changement de phase

Sachant que : $h = u + Pv \Rightarrow u = h - Pv$

Le long du palier de changement de phase, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \Delta u_{L-V} &= \Delta h_{L-V} - P_{sat} \Delta v_{L-V} \Rightarrow \\ u_V - u_L &= L_V - P_{sat}(v_V - v_L) \end{aligned} \quad (4.6a)$$

Dans le cas où $v_V \gg v_L$ et où la phase vapeur peut être assimilée à un gaz parfait :

$$\Delta u_{L-V} = L_V - P_{sat} v_V = L_V - RT/M \quad (4.6b)$$

M est la masse molaire du corps pur.

4.2.3 Entropie de changement de phase

A partir de la définition de l'entropie ($\Delta s = \int dq/T$) et en tenant compte du fait que le changement de phase se fait à $T = Cste$ et $P = Cste$, nous avons :

$$\Delta s_{L-V} = \frac{q_p}{T_{sat}} \Rightarrow s_V - s_L = \frac{L_V}{T_{sat}} \quad (4.7)$$

4.2.4 Grandeurs d'un système diphasé

Un point (E) se trouvant sur le palier de changement de phase (Fig. 4.13) est un mélange liquide-vapeur en équilibre. Les grandeurs thermodynamiques ($u, v, s, g..$) de ce mélange se calculent à partir des grandeurs de la phase vapeur (vapeur saturée) et de la phase liquide (liquide saturée) qui le constituent, et du titre massique de la vapeur ($\alpha_V, CH 2$) :

$$\begin{aligned} u &= \alpha_V \cdot u_V + (1 - \alpha_V)u_L \\ h &= \alpha_V \cdot h_V + (1 - \alpha_V)h_L \\ s &= \alpha_V \cdot s_V + (1 - \alpha_V)s_L \\ g &= \alpha_V \cdot g_V + (1 - \alpha_V)g_L \end{aligned}$$

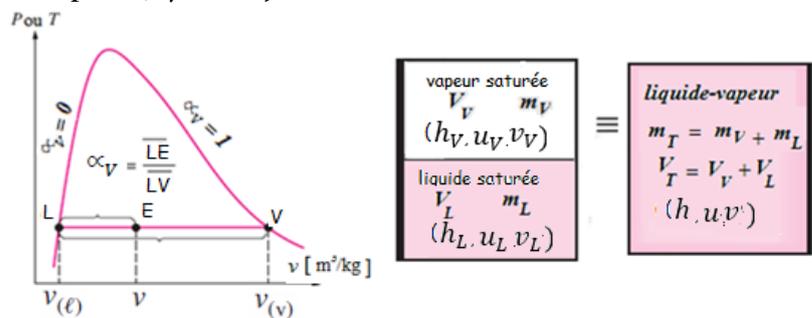


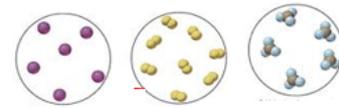
Figure 4.13 : Grandeurs thermodynamique d'un mélange L-V

4.3 Comportement idéal des mélanges gazeux, liquides et solides

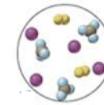
4.3.1 Définition d'un mélange

Un mélange est une substance (gaz, liquide ou solide) constituée de différents composants sans aucune interaction chimique entre eux (ex : l'air, gaz naturel, ..etc).

Remarque : Un mélange de gaz donne toujours une phase. Mais un mélange de liquide (ou solide) peut donner une phase (miscible) ou plusieurs (non miscible).



Corps pur : un seul composant

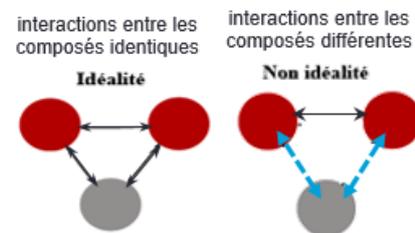


Mélange : plusieurs composants

4.3.2 Mélange idéal

Un mélange est dit idéal lorsque les forces intermoléculaires entre les éléments qui le composent sont **faibles** et **homogènes (identiques)**.

Remarque : Il est plus facile pour les gaz de se comporter en mélange idéal que les liquides et les solides (en raison de l'espacement important entre les molécules d'un gaz).



4.3.3 Composition et masse molaire d'un mélange

Dans le cas d'un mélange, la connaissance de P et T est insuffisante pour la détermination des propriétés thermodynamiques. Une autre variable indépendante est, cependant, nécessaire : il s'agit de la composition molaire (ou massique) du mélange (gaz, liquide ou solide):

- **La fraction molaire** (z_i) d'un composant (i) dans un mélange est égale au rapport du nombre de mole (n_i) de ce composant sur le nombre total de mole (n) du mélange :

$$z_i = \frac{n_i}{n} < 1, \sum_{i=1} z_i = 1 \quad (4.8)$$



$$n = 1,25 + 0,5 = 1,75 \text{ mol}$$

$$z_{He} = 1,25 / 1,75 = 71,43\%$$

$$z_{H_2} = 0,5 / 1,75 = 28,57\%$$

- **La fraction massique** (w_i) d'un composant (i) dans un mélange est égale au rapport de la masse (m_i) de ce composant sur la masse totale (m) du mélange :

$$w_i = \frac{m_i}{m} < 1, \sum_{i=1} w_i = 1 \quad (4.9)$$



$$m = 5 + 1 = 6 \text{ g}$$

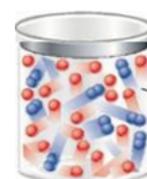
$$w_{He} = 5 / 6 = 83,33\%$$

$$w_{H_2} = 1 / 6 = 16,67\%$$

- **La masse molaire moyenne** (M) d'un mélange est donnée par la relation suivante :

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\sum_i m_i}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{n} \Rightarrow$$

$$M = \sum_i z_i M_i \quad (4.10)$$



$$M = 71,43\% \times 4 + 28,57\% \times 2$$

$$= 3,428 \text{ g/mol}$$

Remarque :

On peut établir une relation entre la fraction massique et la fraction molaire, telle que :

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i M_i}{nM} = \frac{n_i}{n} \frac{M_i}{M} = z_i \frac{M_i}{M} \quad (4.11)$$

avec :

M_i : la masse molaire du composant i , [kg/kmol]

M : la masse molaire moyenne (ou apparente) du mélange [kg/kmol]

4.3.4 Grandeurs thermodynamiques d'un mélange idéal

On se propose de déterminer les propriétés d'un mélange idéal (gaz, liquide ou solide), connaissant sa composition et les propriétés des éléments qui le constituent.

- **Grandeurs molaire** [/kmol] ($\bar{\mathcal{F}} = \bar{u}, \bar{h}, \bar{s}, \dots$)

Le calcul des grandeurs thermodynamiques molaires ($\bar{\mathcal{F}}$) d'un mélange idéal de plusieurs composants, tient compte de la composition molaire (z_i), tel que :

$$\bar{\mathcal{F}} = \sum_i z_i \bar{\mathcal{F}}_i \quad (4.12)$$

- **Grandeurs massiques** [/kg] ($\mathcal{F} = u, h, s, \dots$)

Les grandeurs thermodynamiques massiques (\mathcal{F}) d'un mélange idéal, tient compte de la fraction massique (w_i) des compositions, tel que :

$$\mathcal{F} = \sum_i w_i \mathcal{F}_i \quad (4.13)$$

4.4 Equilibre de phases d'un composé en mélange idéal

Il faut souligner que contrairement à une substance pure, le changement de phase d'un mélange de plusieurs composants se fait à P ou T constant. Les conditions d'un équilibre de phases (L - V) dans ce cas-là se traduisent par les égalités suivantes :

- égalité des températures : $T^L = T^V = T$
- égalité des pressions : $P^L = P^V = P$ (4.14)
- égalité des fugacités pour chaque composant : $f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i)$ ($i = 1, N$)

x_i, y_i : désignent, respectivement, la fraction molaire de la phase liquide et vapeur

Lorsque le mélange est idéal, c.à.d. :

- Phase vapeur, mélange de gaz parfaits : $f_i^V(T, P, y_i) = y_i P$ ($i=1, N$) (4.15a)

- Phase liquide, solution idéale : $f_i^L(T, P, x_i) = x_i f_i^{L,0}$ ($i=1, N$) (4.15b)

L'égalité des fugacités se réduit à :

$$y_i P = x_i f_i^{L,0} \quad (i = 1, N) \quad (4.16)$$

si de plus la pression P du mélange est faible $\Rightarrow f_i^{L,0} \approx P_i^{sat}$ (P saturation de i pur), alors :

$$y_i P = P_i = x_i P_i^{sat}(T) \quad (\text{Loi de Raoult}) \quad (4.17)$$

$P_i (= y_i P)$ est dite pression partielle du composant i en phase vapeur

$$\Rightarrow \sum_i^N y_i P = P = \sum_i^N x_i P_i^{sat}(T)$$

Loi de Raoult : La pression partielle P_i d'un constituant en phase vapeur est proportionnelle à sa fraction molaire x_i dans la solution (phase liquide) et à sa pression de saturation P_i^{sat} à l'état pur

4.5 Solubilité et coefficient de partage

4.5.1 Solution

Une solution, est un mélange homogène (une seule phase) obtenu après dissolution d'une espèce chimique (solide, liquide ou gazeuse) dans un solvant. Une solution est dite saturée lorsqu'on ne peut plus y dissoudre une espèce chimique donnée.

Il y a plusieurs types de solutions :

- solution gaz-gaz : l'air en est un exemple (O_2 et H_2O vapeur sont dilués dans de l'azote)
- solution liquide-liquide : jus de grenadine (sirop liquide dilué dans l'eau)
- solution solide-solide : les alliages
- solution liquide-gaz : boisson gazeuse (CO_2 dilué dans la boisson)
- solution liquide-solide : eau de javel, eau sucrée, eau salée
- solution gaz-solide : H_2 dissout dans le palladium

Remarque :

- Lorsque le solvant est de l'eau, la solution est dite « aqueuse »
- Lors de la formation d'une solution, le soluté ne garde pas toujours sa constitution chimique initiale

4.5.2 Solubilité

Désigne la capacité d'une substance à se dissoudre (ou non) dans une autre substance (dite solvant). La solubilité est exprimée en [mg/l] ou en pourcentage ; elle dépend de plusieurs facteurs (Fig. 4.14) incluant : le soluté, le solvant, T du solvant, la pression, présence d'autres espèces chimiques déjà dissoutes...etc

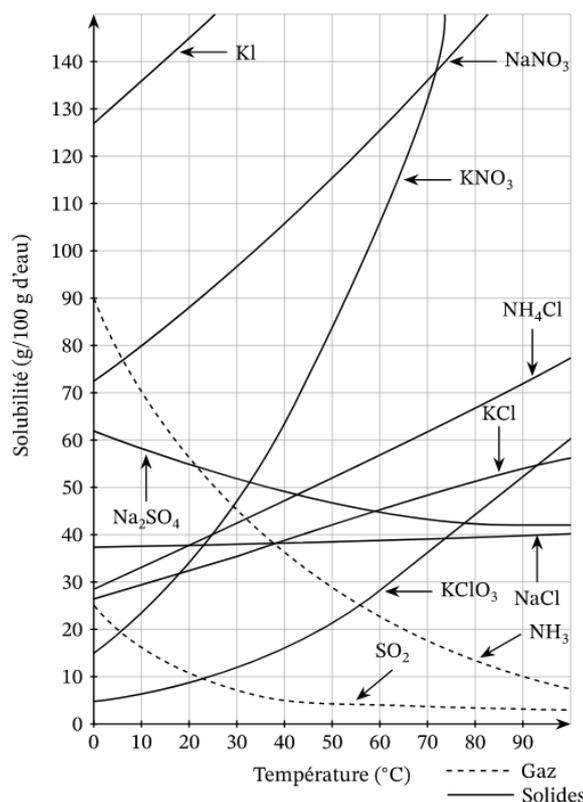


Figure 4.14 : Courbe de solubilité de quelques substances en fonction de T

4.5.3 Coefficient de partage

Le coefficient de partage (ou coefficient d'équilibre) K_i est important pour le calcul des procédés de séparation liquide-vapeur (flash, distillation) ou d'extraction liquide-liquide, en génie chimique. Il est défini comme étant le rapport des concentrations d'un soluté (i) réparti entre 2 solvants (ou simplement phases liquides) immiscibles à l'équilibre (Fig. 4. 15) .

$$K_i = \frac{[i]_{phase1}}{[i]_{phase2}} = \frac{[i]_{org}}{[i]_{aqu}} \quad (4.18a)$$

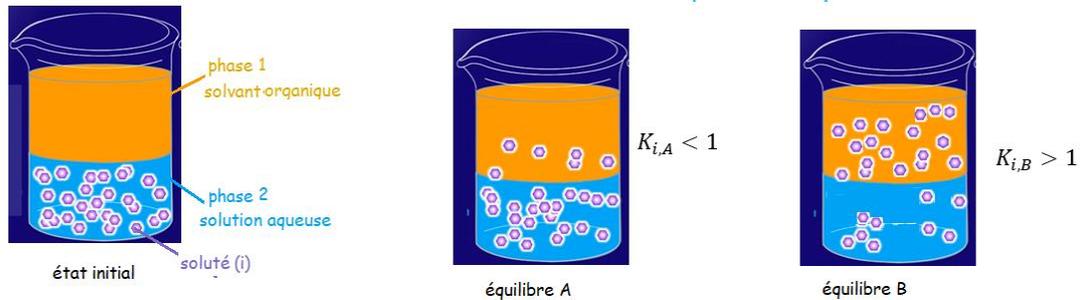


Figure 4.15 : Partage d'un soluté entre deux phases en équilibre

Remarque :

- si $K_i < 1$ (cas A) \Rightarrow le soluté hydrophile (possède une affinité pour l'eau)
- si $K_i > 1$ (cas B) \Rightarrow le soluté hydrophobe (caractéristique de repousser l'eau)

Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, le coefficient de partage est plutôt calculé à partir des fractions molaires du composant (i) dans chacune des phases, tel que :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (4.18b)$$

Exemple : on mélange 2g une espèce (c) avec 100 cm³ d'hexane (composé organique) et 50 cm³ d'eau. À l'équilibre, la solution aqueuse (mélange eau+c) contient 0.4 g de (c). Calculer le coefficient de partage de cette espèce entre les deux phases.

Solution :

On doit d'abord calculer la concentration de (c) dans chacune des phases (organique et aqueuse) ;

$$[c]_{aqu} = \frac{0.4}{50} = 0.008 \frac{g}{cm^3} \quad \text{et} \quad [c]_{org} = \frac{(2 - 0.4)}{100} = 0.016 \frac{g}{cm^3}$$

Le coefficient de partage est donné par la relation (4.14a) ;

$$K_c = \frac{[c]_{org}}{[c]_{aqu}} = \frac{0.016}{0.008} = 2$$

Comme $K_c > 1$, le soluté (c) est hydrophobe (repousse l'eau)

Références Bibliographiques

Références

- [1] Y. A. CENGEL, M. A. BOLES, *Thermodynamics: an Engineering Approach*, 3rd ed., McGraw-Hill International Edition N.Y. -1998
- [2] E. Amzallag and J. Cipriani, *Thermodynamique*, Tome5, Ediscience, 2002
- [3] B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, Boston, 2004.
- [4] C. Borgnakke and R. E. Sonntag, *Fundamentals of Thermodynamics*, 8th ed. John Wiley & Sons, Inc. 2013
- [5] Y. A. CENGEL and M. A. BOLES, *Thermodynamique: Une approche pragmatique*, 3rd ed., Chenelière Education -2014
- [6] K.D. Dahm, D.P. Visco, *Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics*, Cengage Learning, 2015
- [7] M. J. Moran and H. N. Shapiro, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 9th ed. John Wiley & Sons, Inc. 2018
- [8] J.N. Foussard, E. Julien, S. Mathé and H. Debellefontaine, *Les bases de la thermodynamique*, 3^{ed} ed., Dunod, 2021
- [9] Eric W. Lemmon, Mark O. McLinden and Daniel G. Friend, “*Thermophysical Properties of Fluid Systems*” in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds.