

## Chapitre 1

### PROPRIETES DES SUBSTANCES PURES

#### 1. SUBSTANCE PURE

##### 1.1. Substance pure

Une substance pure est une substance qui a une composition chimique homogène et stable.

Elle peut être constituée d'un ou plusieurs éléments chimiques. Exemple : l'air est composé d'azote, d'oxygène et de gaz rares (substance pure).

Un mélange de plusieurs phases d'une même substance pure est aussi considéré comme substance pure. On peut citer comme exemple : mélange d'eau-liquide, de glace et de vapeur.

##### 1.2. Propriétés d'une substance pure

Nous savons, par expérience, qu'une substance pure peut exister, suivant les conditions de température et de pression, dans des états physiques différents. Par exemple, à la pression atmosphérique normale, l'eau est à l'état liquide entre 0°C et 100°C.

A une température inférieure à 0°C, l'eau se transforme en glace et à une température supérieure à 100°C, elle passe à la phase vapeur.

Nous distinguons trois principaux états de la matière (solide, liquide et gazeux).

Un système constitué d'une seule phase est homogène et dit **système monphasique**.

Par contre, un système constitué de plusieurs phases est hétérogène et dit **polyphasique**.

##### 1.3. Changement de phase d'une substance pure

On dit qu'il y a changement de phase (changement d'état) voir (figure1.1) lorsqu'un système évoluant d'un état d'équilibre à un autre, certaines des grandeurs intensives

(pression, température et densité) qui le définissent subissent une variation subite au cours de la transformation.

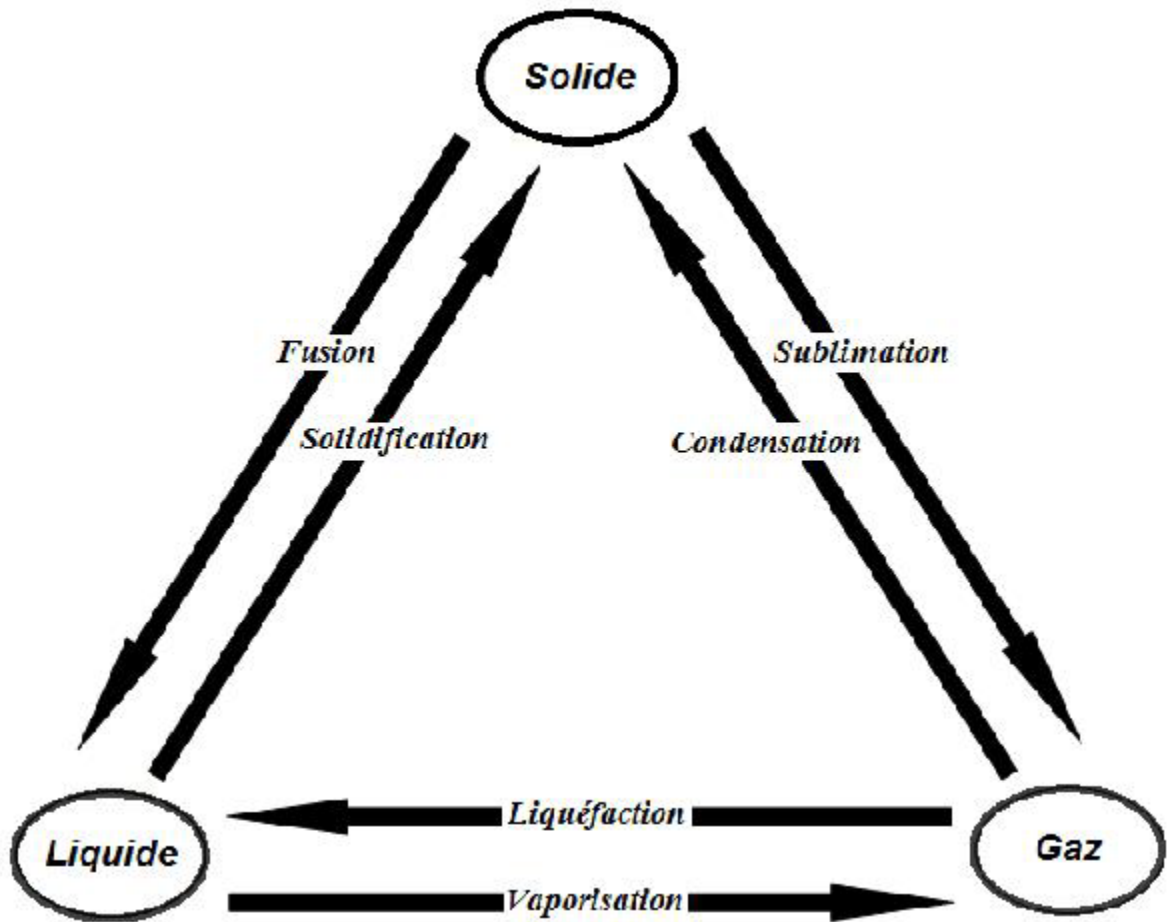


Figure 1.1 : Les différents changements de phases

Dans le processus thermodynamique d'un changement de phase d'un corps pur qui peut exister sous trois phases à savoir solide, liquide ou vapeur, on donnera quelques définitions pour un système liquide-vapeur (diphasé) mais généralisables aux systèmes solide-liquide et solide-gaz.

- **Définition de liquide sous refroidi** : Ce qui veut dire qu'il n'a pas été assez chauffé pour atteindre la température qui lui permettrait de s'évaporer.
- **Liquide saturé** : L'eau atteint 100°C et se met à bouillir mais toute addition supplémentaire de chaleur va provoquer une évaporation progressive du liquide. Ce processus a lieu à température constante (car toute la chaleur reçue sert à l'évaporation).

- **Vapeur surchauffée** : Une fois le liquide devenu entièrement vapeur, l'apport de chaleur permet à nouveau d'augmenter la température du gaz mais sa pression reste constante. L'eau se retrouve alors dans un état de vapeur surchauffée.

Nous pouvons inverser le processus que nous venons de décrire en refroidissant, à la même pression, la vapeur obtenue.

On retiendra qu'un changement d'état isobare (même pression) est également isotherme (càd à température cste) et réciproquement.

## 1.4 Les diagrammes thermodynamiques

### a. Surfaces caractéristiques

Un système est en état d'équilibre s'il ne subit aucune modification au cours du temps.

Pour les substances pures, cet état est caractérisé par trois propriétés facilement mesurables  $P$ ,  $V$  et  $T$ .

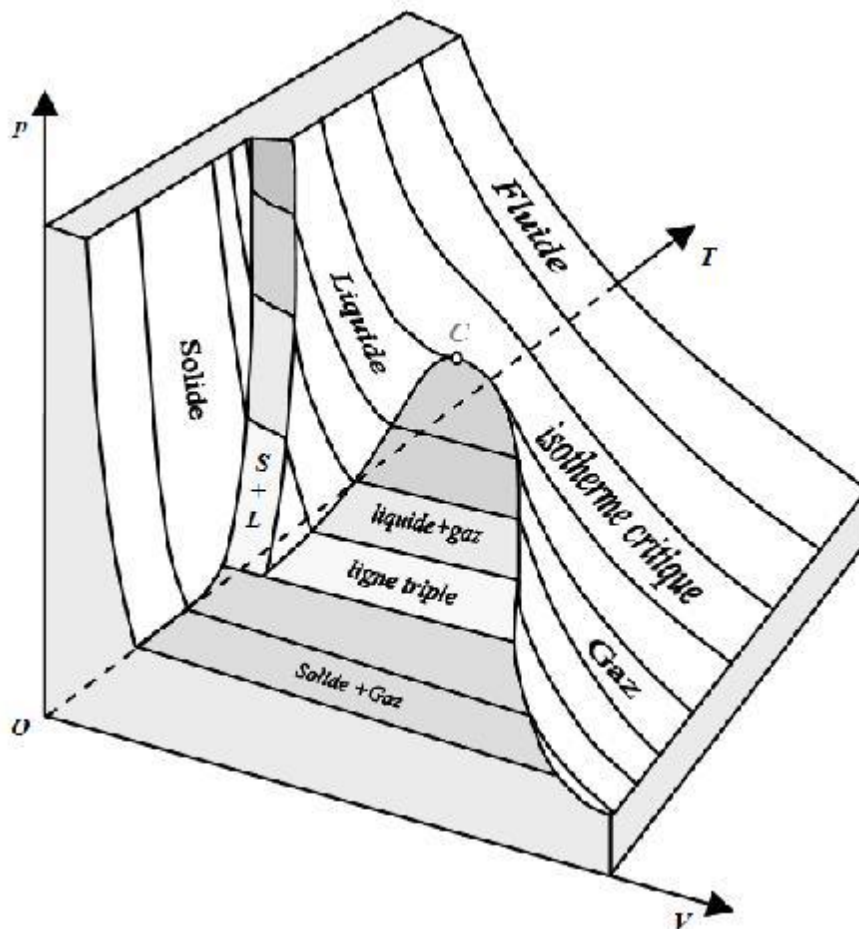


Figure 1.2 : Les surfaces caractéristiques d'une substance

Ces grandeurs ne sont pas indépendantes. Par exemple, si on fixe  $P$  et  $V$ ,  $T$  est défini de façon unique.

L'ensemble des états d'équilibre forme la surface caractéristique. Cette surface contient :

- Des zones homogènes (liquide ou solide ou vapeur).
- Des zones diphasiques : liquide + vapeur

Liquide + solide

Solide +vapeur

### b. La variance

La règle des phases de Gibbs donne la variance d'un système thermodynamique à l'équilibre.

Le nombre de variables indépendantes dont dépend l'état d'un système est :

$$N_v = N_c + 2 - \Phi \quad (\text{règle de Gibbs})$$

$N_v$  : Nombre de variables indépendantes. ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ )

$N_c$  : Nombre de constituants (substances pures)

$\Phi$  : Nombre de phase en présence.

Exemples :

1. L'eau liquide représente un seul constituant et une seule phase donc :

$N_c=1$  et  $\Phi=1$ , ce qui donne 2 variables indépendantes  $N_v=1+2-1=2$  (d'après la règle de Gibbs)

2. Pour un système diphasique : (eau liquide+vapeur)

$N_c=1$  et  $\Phi=2$  ce qui donne  $N_v=1+2-2=1$

$N_v$  : Variance ou nombre de degrés de liberté.

### c. Diagramme d'états thermodynamiques

Ce sont les diagrammes obtenus en projetant la surface caractéristique sur les plans ( $P$ ,  $V$ ), ( $P$ ,  $T$ ) et ( $T$ ,  $V$ ). Il en existe d'autres mais on ne considèrera que ces trois.

Si un gaz est enfermé dans un cylindre et que l'on réduit graduellement son volume par compression à l'aide d'un piston de manière isotherme, on constate à un moment donné l'apparition d'une gouttelette de liquide dans le cylindre : c'est le **point rosée**.

Ce phénomène ne se produit que lorsqu'on se place à une température suffisamment basse, inférieure à une **température critique,  $T_c$** .

Si on continue à diminuer le volume, la quantité de gaz dans le cylindre va diminuer tandis que la quantité de liquide augmente. Ce processus se produit à pression constante, jusqu'au moment où il ne reste plus de gaz dans le cylindre : on est alors au **point de bulle**.

Il faudra ensuite appliquer une très forte pression pour diminuer le volume du liquide.

Si, à partir de cette phase totalement liquide, on relâche progressivement le piston, on observe le phénomène inverse : diminution rapide de la pression lorsque le cylindre n'est occupé que par du liquide, apparition de la première bulle de vapeur au point de bulle, stabilisation de la pression jusqu'à la disparition complète du liquide, diminution de la pression en phase gazeuse.

Nous représentons dans le diagramme de Clapeyron ( $P$ ,  $V$ ), les faits expérimentaux décrits précédemment, pour différentes températures, sur lequel nous reportons les 5 points.

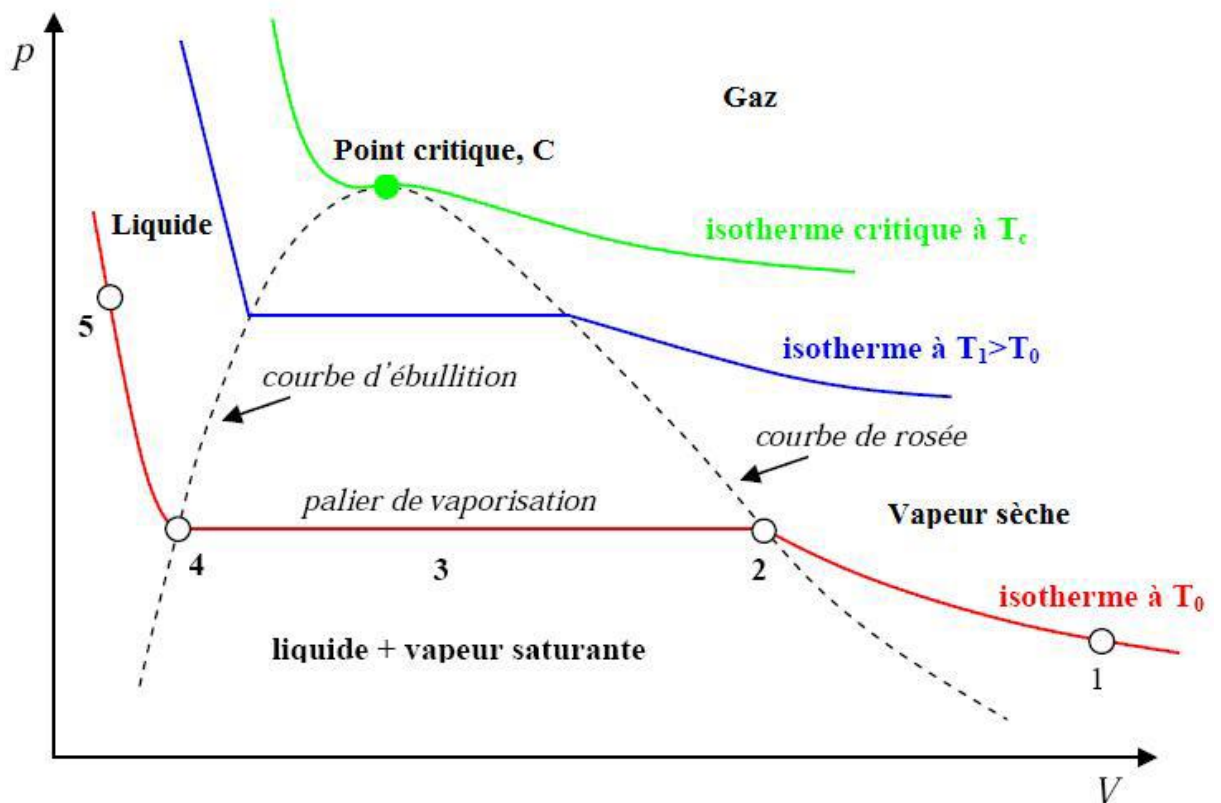


Figure 1.3 : Diagramme de vapeur saturante

L'ensemble des **points de rosée**, côté gaz, forme une courbe appelée **courbe de rosée**. L'ensemble des **points de bulle**, côté liquide, forme une courbe appelée **courbe d'ébullition**.

Ces deux courbes se rejoignent au **point critique**, où les deux phases solide et liquide sont identiques. L'isotherme passant par ce point d'inflexion, appelée **isotherme critique**, admet en ce point une tangente horizontale. Les courbes de rosée et d'ébullition forment **la courbe de saturation**. Ainsi, pour des températures inférieures à la température critique, on distingue trois domaines dans le diagramme de Clapeyron :

- **Région monophasique gazeuse** dans laquelle nous sommes en présence de **vapeur sèche**.  
Pour une vapeur sèche, la pression est fonction de la température et du volume, (par l'équation des gaz parfaits).
- **Région diphasique** où coexistent les phases liquide et vapeur (vapeur saturante) et caractérisée par des paliers de pression (paliers de vaporisation). Sur un palier, la pression,  $P_v$ , ne dépend que de la température (elle est indépendante du

volume) : on parle alors de **pression de vapeur saturante**  $P_v = P_v(T)$ . Ainsi, le processus de changement de phase liquide-vapeur d'un corps pur se produira pour des valeurs de température et de pression bien déterminées (à  $T$  donnée,  $P_v$  est constante). Par exemple, l'eau liquide se transforme en vapeur à  $100^\circ\text{C}$  à la pression atmosphérique, mais lorsque l'on se retrouve en altitude, la pression est plus faible et l'eau bout à une température moins élevée, et les aliments cuisent moins vite.

Inversement, dans une cocotte-minute, la pression est plus élevée que la pression atmosphérique et la température d'équilibre liquide-vapeur de l'eau est ainsi plus élevée que  $100^\circ\text{C}$  : les aliments cuisent plus vite.

- **Région monophasique liquide** : La pression est fonction de la température et du volume, via l'équation d'état du liquide.

Si on se place à des températures supérieures à la température critique, on n'observera pas de changement de phase au cours de la compression : l'évolution reste alors monophasique. **L'isotherme critique** marque la limite entre les deux types de comportements.

## 2. Composition d'un mélange liquide-vapeur à l'équilibre :

Sur la Figure 1.4, Le point M situé sur le palier de liquéfaction représente l'état d'équilibre d'une masse  $m$  de corps pur à la température  $T$  dans l'état de vapeur saturante, telle qu'une masse  $m_l$  de liquide coexiste avec une masse  $m_v$  de vapeur. Lorsque le point M progresse sur le palier de vaporisation (liquéfaction), la proportion de liquide et de vapeur qui constitue le système évolue. Ainsi, au **point de rosée** (V), il y a 100% de vapeur sèche et 0% de liquide ( $m_v=m$ ). Puis, lorsque l'on diminue le volume, la quantité de vapeur diminue tandis que la quantité de liquide augmente et **au point de bulle** (L), il y'a 100% de liquide et 0% de vapeur ( $m_l=m$ ).

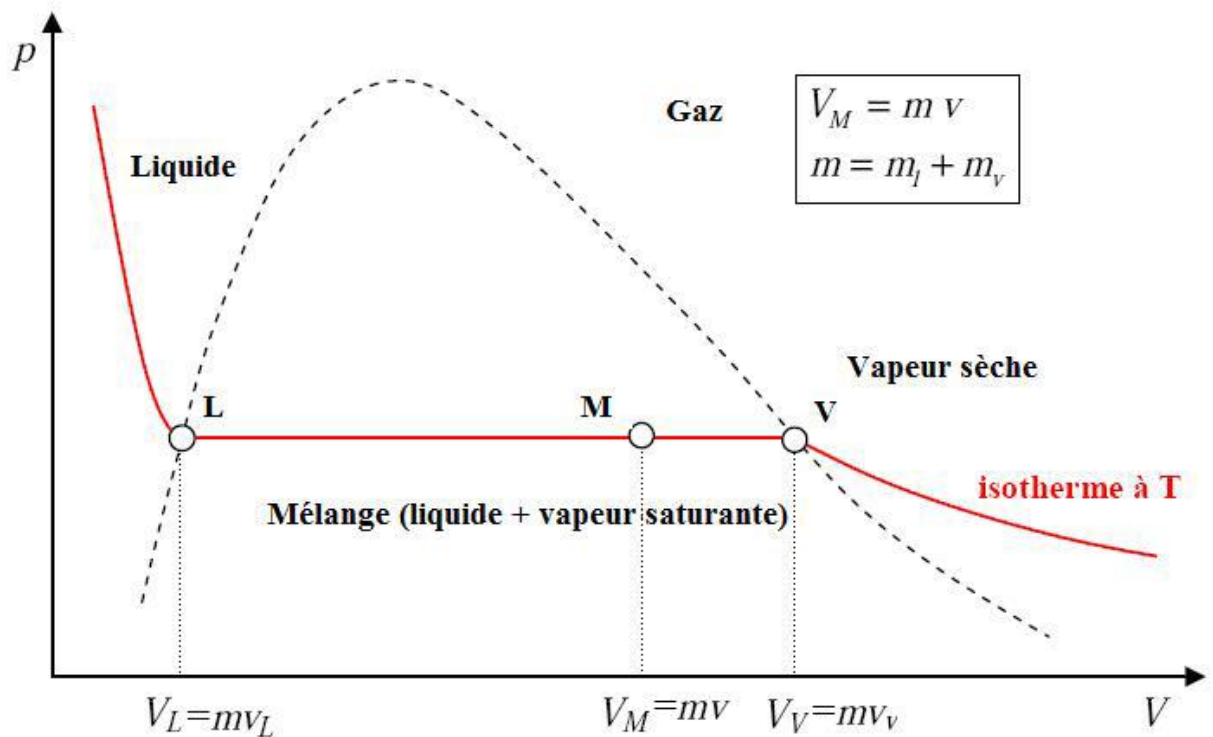


Figure 1.4 : Le titre d'une vapeur à l'équilibre dans un diagramme de Clapeyron

La règle des moments permet de calculer la proportion de liquide et de vapeur de la vapeur saturante en un point M du palier de vaporisation (liquéfaction). Elle s'appuie sur la conservation de la masse et la conservation du volume.

- **Conservation de la masse :**

$$m = m_l + m_v \quad (1.1)$$

D'où, les fractions massiques du liquide et de la vapeur sont données par :

$$X_l = \frac{m_l}{m} \quad (1.2)$$

Et,

$$X_v = \frac{m_v}{m} \quad (1.3)$$



Il vient donc :

$$X_l + X_v = \frac{m_l}{m} + \frac{m_v}{m} = \frac{m_l + m_v}{m} = 1 \quad (1.4)$$

• **Conservation du volume :**

$$V_M = V_l + V_v \quad (1.5)$$

D'où, les volumes massiques du liquide et de la vapeur sont :

$$v_l = \frac{V_l}{m_l} \quad (1.6)$$

$$\text{Et, } v_v = \frac{V_v}{m_v} \quad (1.7)$$

Le volume massique du mélange est :

$$v = \frac{V_M}{m} \quad (1.8)$$

Or, l'évolution sur le palier entre les points V et L étant isotherme et isobare, les volumes massiques de chacune des phases sont constants et égaux respectivement au volume massique du liquide au **point bulle** (L) et au volume massique de la vapeur au **point de rosée** (V) :

$$mV_M = m_l V_l + m_v V_v \quad (1.9)$$

Ou encore :

$$X_l V_l + X_v V_v = V_M \quad (1.10)$$

Aussi,

$$X_v = \frac{V_M - V_l}{V_v - V_l} = \frac{\overline{ML}}{\overline{LV}} \quad (1.11)$$

$$X_l = \frac{V_v - V_M}{V_v - V_l} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LV}} \quad (1.12)$$

D'où :

$$\frac{x_v}{x_l} = \frac{\overline{ML}}{\overline{MV}} \quad (1.13)$$

D'autres relations peuvent être établies pour les fractions molaires, en remplaçant les masses par les nombres de moles et les volumes massiques par les volumes molaires.

### 3. Vaporisation

La courbe de vaporisation (figure 1.5) est la courbe donnant la pression de vapeur saturante en fonction de la température  $PV(T)$ , pour un corps pur donné. C'est **la courbe d'équilibre liquide-vapeur**. Cette courbe est limitée par le **point critique** et par le **point triple**. Le point triple est le point pour lesquelles trois phases coexistent simultanément.

Dans un diagramme (P, T), nous représentons la courbe de vaporisation  $PV(T)$ , qui marque la limite entre les phases vapeur et liquide. Un point situé sur cette courbe correspond à un point sur le palier de vaporisation (liquéfaction) du diagramme (P,V).

Nous précisons sur ce diagramme les points A, V, M, L, B, A' et B' du diagramme (P,V).

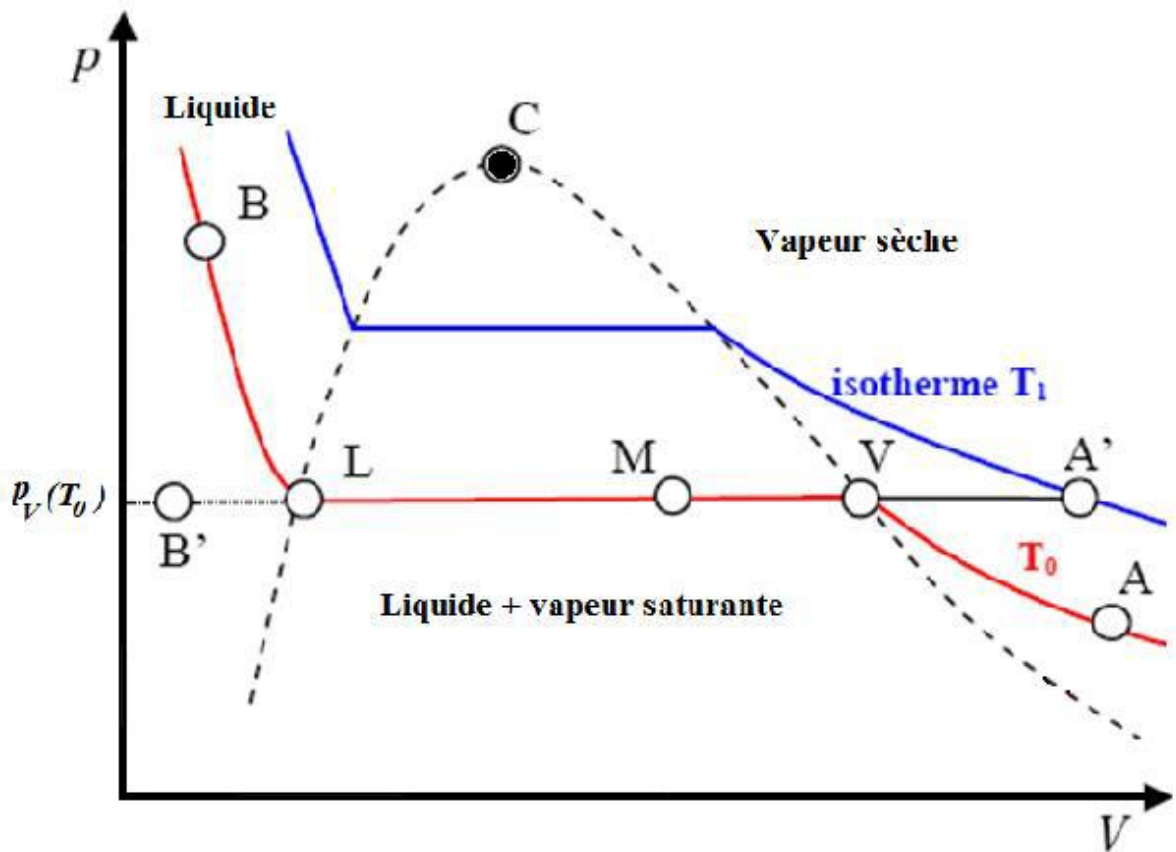


Figure 1.5 : Courbe de vaporisation dans un diagramme de Clapeyron

Dans un diagramme de Clapeyron ( $P, V$ ), figure 1.5, on constate que la pression de vapeur saturante (correspond à un palier de vaporisation (liquéfaction) à  $T$  donnée) augmente avec la température. Certaines formules à caractère empirique plus ou moins marqué donnent de bonnes représentations de la variation de  $PV$  avec  $T$ .

#### 4. Point triple

Les phénomènes d'équilibre d'un solide et d'un liquide sont identiques à ceux de l'équilibre liquide-vapeur. En général, par compression isotherme, on passe successivement de l'état gazeux à l'état liquide puis à l'état solide. Le passage direct de l'état solide à l'état gazeux (sublimation) se manifeste couramment.

##### 1) Diagramme de Clapeyron

Nous représentons ci-dessous schématiquement les différents éléments composant un diagramme de Clapeyron pour les trois états. Le long de la ligne triple, le corps est à l'équilibre sous les trois phases solide, liquide et vapeur.

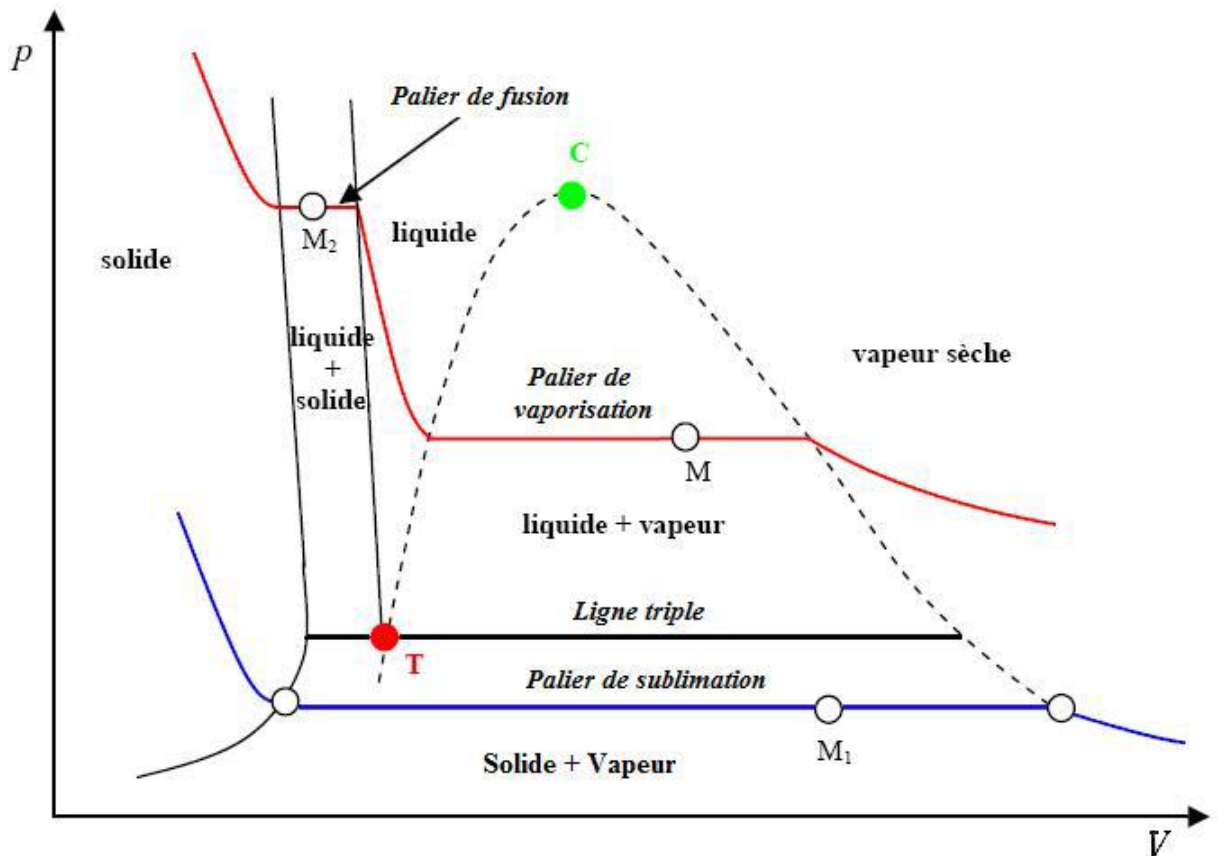


Figure 1.6 : Le point triple en diagramme de Clapeyron

## 5. Diagramme de phase

En adoptant la même démarche que dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur, on définit les courbes d'équilibre solide-liquide et solide-vapeur, qui donnent la variation de la pression d'équilibre (palier de changement d'état) en fonction de la température (voir figure 1.7).

Ces trois courbes de saturation (courbe de vaporisation, de fusion et de sublimation) se coupent au point triple dans la représentation (P, T), qu'on peut définir comme suit :

- **Ligne de sublimation** : Sépare la zone solide de la zone vapeur.
- **Ligne de vaporisation** : Sépare la zone liquide de la zone vapeur.
- **Ligne de fusion** : Sépare la zone solide de la zone liquide.

Ce diagramme d'équilibre (ou diagramme de phase) indique ainsi dans quel état se trouve le corps pur pour un couple pression et température donnés. Il est représenté schématiquement ci-dessous.

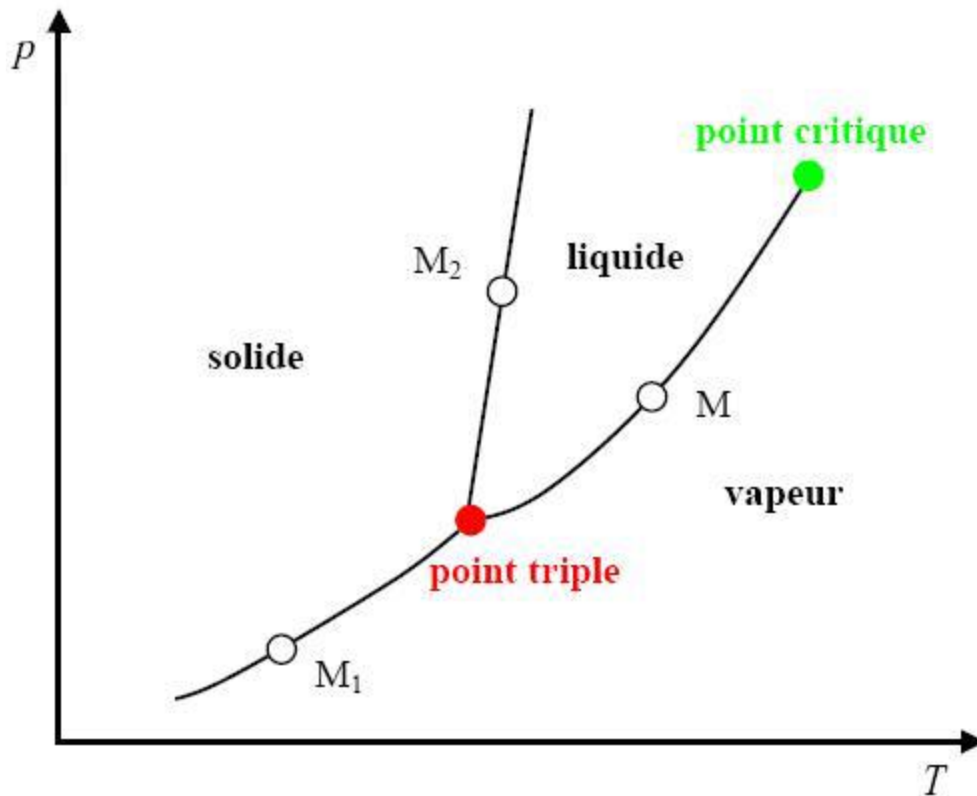


Figure 1.7 : Diagramme de phase d'un corps pur dans un diagramme ( $P$ ,  $T$ )

Un point  $M_1$  situé sur **la courbe de sublimation** correspondra ainsi à un point du palier de sublimation pour lequel le système est diphasique, à l'équilibre solide-vapeur. De même, un point  $M_2$  situé sur **la courbe de fusion** correspondra à un point du palier de fusion pour lequel le système est diphasique, à l'équilibre solide-liquide.

On constate que la courbe d'équilibre solide-liquide est limitée vers le bas par **le point triple**, mais elle n'est pas limitée vers le haut, contrairement à la courbe d'équilibre liquide-vapeur limitée par **le point triple**. Ceci indique que le changement d'état solide-liquide nécessite l'existence d'un état diphasique solide-liquide et qu'il ne peut donc se produire que de façon discontinue par des variations brutales des propriétés thermophysiques.

## 6. Chaleurs latentes de changement de phase

### • Définition

Un changement d'état d'un système à pression constante s'accompagne toujours d'un transfert de chaleur. Par exemple, en chauffant de la glace à pression constante, elle se transforme en eau liquide. Si on continue à chauffer, l'eau liquide se transforme en vapeur d'eau. Inversement en refroidissant de la vapeur d'eau à pression constante, celle-ci se condense sous forme liquide. Si on continue à refroidir, l'eau liquide se transforme en glace. On appelle **chaleur latente de changement de phase** d'un corps pur à la température  $T$ , la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur par l'unité de masse ou par 1 mole de ce corps passant d'un état (solide, liquide ou gazeux) à un autre état (solide, liquide ou gazeux) sous pression constante. On définit ainsi **les chaleurs latentes** (massiques ou molaires) de **vaporisation**, de **fusion** et de **sublimation**. La chaleur latente sera symboliquement notée :

- $L$  ou  $\Delta h$  pour la chaleur latente massique, en J/kg
- $L$  ou  $\Delta H$  pour la chaleur latente molaire, en J/mol

La dénomination chaleur latente (par opposition à chaleur sensible) traduit le fait que l'échange de chaleur n'est pas visible dans le sens où la quantité de chaleur échangée ne s'accompagne pas d'une variation de température du système. En effet, il est bien présenté précédemment qu'un processus de changement de phase correspond à une évolution **réversible** et **isotherme** à pression donnée.

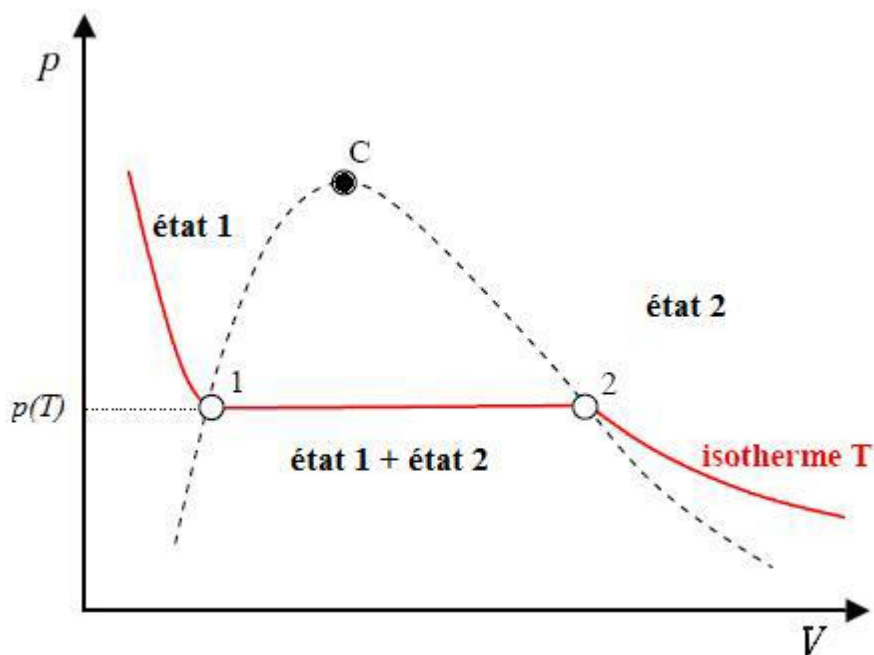


Figure 1.8. Courbe de transition entre deux états

Au cours de la transition de l'état 1 à l'état 2,  $L_{12}$  est la quantité de chaleur échangée pour faire passer l'unité de masse du corps pur de l'état 2 suivant le palier de changement de phase à la température  $T$  :

$$L_{12}(T) = \int_1^2 \delta q \quad (1.14)$$

Où  $\delta q$  est la quantité de chaleur échangée par l'unité de masse du système au cours d'une transition élémentaire suivant le palier  $P(T)$ .

Au cours d'une transformation réversible, rappelons que la variation d'énergie interne d'un système thermodynamique s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV \quad (1.15)$$

D'où :

$$\delta Q = dU + PdV = d(H - PV) + PdV \quad (1.16)$$

$$\delta Q = dH - PdV - VdP + PdV \quad (1.17)$$

$$\delta Q = dH - VdP \quad (1.18)$$

Or le changement de phase est une transformation isobare :  $\delta Q = dH$

Pour l'unité de masse du système :

$$\delta q = dh \quad (1.19)$$

$$L_{12}(T) = \int_1^2 dh = \Delta h_{12} = h_2 - h_1 \quad (1.20)$$

La transformation de changement de phase étant réversible, on a aussi :

$$\delta Q = TdS \quad (1.21)$$

Pour l'unité de masse du système :

$$\delta q = TdS \quad (1.22)$$

Donc,

$$L_{12}(T) = T\Delta S_{12} = \Delta h_{12} \quad (1.23)$$

La fusion, la vaporisation et la sublimation nécessitent un apport de chaleur : les quantités de chaleur échangées entre le système et le milieu extérieur sont alors positives, ce qui donne lieu à une augmentation de l'enthalpie et de l'entropie du système.

Inversement, dans les processus de solidification et de condensation liquide ou solide, le système fournit de la chaleur au milieu extérieur, ce qui se traduit par une diminution de l'enthalpie et de l'entropie du système.

## 7. Formules de Clapeyron

Il existe ainsi trois relations de Clapeyron correspondant aux trois courbes de saturation :

- **Chaleur latente de fusion** (état 1= solide, état 2=liquide) :

$$L_f = T(v_l - v_s) \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{fusion}} \quad (1.24)$$

Avec,  $\frac{dp}{dT}$  : est la pente de la courbe de fusion (figure 1.9)

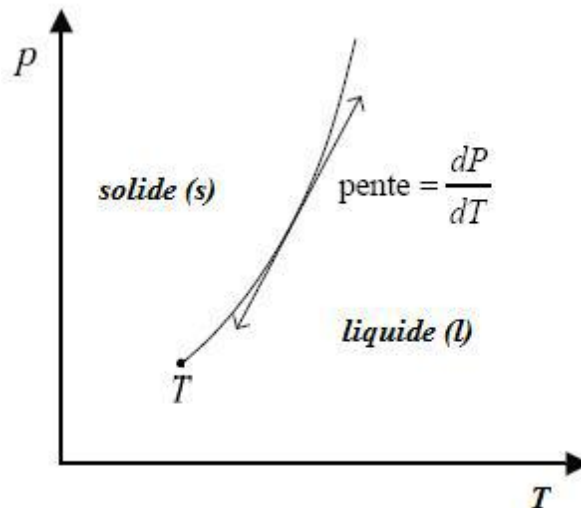


Figure 1.9. Courbe de fusion

- **Chaleur latente de vaporisation** (état 1=liquide, état 2=vapeur)

$$L_v = T(v_v - v_l) \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{vaporisation}} \quad (1.25)$$



- **Chaleur latente de sublimation** (état 1=solide, état 2=vapeur)

$$L_s = T(v_v - v_s) \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{sublimation}} \quad (1.26)$$

Ces trois changements d'état (fusion, vaporisation et sublimation) nécessitent un apport de chaleur de l'extérieur. Les chaleurs latentes mises en jeu sont donc positives.

Pour les trois processus inverses (solidification, condensation liquide ou solide), les chaleurs latentes sont négatives (le système fournit de la chaleur à l'extérieur) et sont exactement l'opposé des précédentes (processus réversibles).

Tapez une équation ici.