

Propriétés thermodynamiques du corps pur

par **Roland SOLIMANDO**

Docteur en chimie-physique

Ingénieur de l'École supérieure de chimie de Marseille

Maître de conférences à l'ENSIC

Louis SCHUFFENECKER

Docteur ès sciences

Ingénieur de l'École nationale supérieure des industries chimiques (ENSIC-Nancy)

Directeur des formations à l'École des mines de Nancy (EMN)

Professeur à l'ENSIC et à l'EMN

et **Jean-Noël JAUBERT**

Docteur en chimie-physique

Ingénieur de l'École supérieure de chimie de Marseille

Maître de conférences à l'ENSIC

1. Le gaz parfait	AF 4 050 - 2
1.1 Définitions et intérêt du gaz parfait.....	— 2
1.2 Calcul des variations des grandeurs d'état du gaz parfait	— 3
1.3 Variations de l'énergie interne et de l'enthalpie d'un gaz parfait – Lois de Joule	— 4
1.4 Variations des capacités thermiques d'un gaz parfait	— 4
1.5 Variation de l'entropie d'un gaz parfait.....	— 5
2. Les fluides réels	— 7
2.1 Écarts au comportement du gaz parfait – Propriétés PVT des fluides réels	— 7
2.2 Équation d'état de Van der Waals	— 8
2.3 Équation d'état du viriel.....	— 9
2.4 Calcul des propriétés thermodynamiques des fluides	— 10
3. Le corps pur sous plusieurs phases	— 14
3.1 Équilibres de phases d'un corps pur.....	— 14
3.2 Règle des phases – Variance.....	— 15
3.3 Transitions de phases.....	— 15
3.4 Transition du premier ordre.....	— 17
4. Équilibre liquide/vapeur du corps pur	— 18
4.1 Introduction : le point critique	— 18
4.2 Courbes de saturation.....	— 19
4.3 Représentation de l'équilibre liquide/vapeur au moyen d'une équation d'état	— 20
4.4 Équilibre liquide/vapeur et équation de Clapeyron	— 21
4.5 Application de la relation de Clapeyron : pressions de vapeur et grandeurs de vaporisation.....	— 21
4.6 Représentation de l'équilibre liquide/vapeur dans différents diagrammes d'état de corps pur.....	— 23
5. Équilibres solide/fluide et solide/solide du corps pur	— 24
5.1 Équilibre liquide/solide.....	— 24
5.2 Équilibre de sublimation – Point triple.....	— 25
5.3 Diagramme liquide/solide/vapeur du corps pur	— 26
5.4 Transformations allotropiques	— 26
5.5 Transformations d'ordre supérieur à un.....	— 27
Références bibliographiques	— 28

Bien que, dans la pratique, les applications industrielles concernent surtout les systèmes contenant un grand nombre d'espèces chimiques, il serait réducteur de considérer que l'ingénieur n'est pas intéressé par les systèmes monoconstituants. En effet, les propriétés d'un mélange sont calculées à partir des propriétés correspondantes des composés purs. Les principes et les grandeurs de base présentés dans l'article « Formalisme et principes de la thermodynamique » de ce traité permettent la description des propriétés thermodynamiques des substances pures.

La grandeur fondamentale, à partir de laquelle toutes les autres sont déduites, est le **potentiel chimique** qui permet de déterminer dans quelle phase (liquide, vapeur ou solide) va se trouver un corps pur dans des conditions de température et de pression données, et qui permet également de prévoir l'existence des différents équilibres entre ces phases (liquide/solide, liquide/vapeur, solide/vapeur, solide/solide).

Le formalisme mathématique employé pour calculer les propriétés thermodynamiques des corps purs est général quelle(s) que soit(ent) la(les) phase(s) considérée(s) : il consiste à considérer, dans un premier temps, les propriétés du composé supposé être un gaz parfait dans les conditions de l'expérience, puis à calculer les écarts à ces valeurs en utilisant les équations d'état permettant de décrire les propriétés volumétriques de la phase considérée.

Pour les généralités sur la Thermodynamique, le lecteur se reportera à l'article [AF 4 040] *Formalismes et principes de la Thermodynamique* de ce traité (référence [1]).

1. Le gaz parfait

1.1 Définitions et intérêt du gaz parfait

Le **gaz parfait** est le modèle de fluide le plus simple qui puisse être envisagé. Il possède deux définitions complémentaires, suivant que l'on considère l'aspect **macroscopique** ou l'aspect **microscopique**. C'est également un fluide de référence dont les propriétés sont facilement calculables.

1.1.1 Définitions macroscopiques et microscopiques du gaz parfait

■ Au niveau **macroscopique**, un gaz parfait est un fluide pour lequel température T , pression P , volume V et quantité de matière n , sont reliés par la relation suivante (cf. [AF 4 040 § 4.3.6]) :

$$PV = nRT \quad (1)$$

avec R constante des gaz parfaits
(= 8,314 411 J · mol⁻¹ · K⁻¹).

Cette équation regroupe en fait les lois historiques énoncées par Boyle et Mariotte (invariance du produit PV à température constante), Gay-Lussac (proportionnalité entre pression et température à volume constant) et Charles (proportionnalité entre volume et température à pression constante).

Les coefficients thermoélastiques α , β et κ_T (cf. [AF 4 040] équations 30, 31 et 32) se calculent ainsi très facilement dans le cas d'un gaz parfait :

$$\alpha^* = \beta^* = \frac{1}{T} \quad (2)$$

$$\kappa_T^* = \frac{1}{P} \quad (3)$$

Ici, et dans tout ce qui suit, l'exposant « * » signifie qu'il s'agit des propriétés thermodynamiques relatives au gaz parfait.

■ Au niveau **microscopique**, un gaz parfait est un fluide dont les particules constitutives sont assimilables à des points matériels sans interaction. Dans un tel fluide, il est supposé que les molécules n'ont pas de volume propre et possèdent seulement une énergie cinétique du fait de leur vitesse de déplacement. Ce modèle postule également qu'aucune force cohésive de nature physico-chimique (par exemple les forces de Van der Waals) n'existe entre les molécules du gaz. Le modèle du gaz parfait s'applique donc essentiellement aux gaz sous faible pression, condition sous laquelle les interactions entre les molécules sont suffisamment faibles pour pouvoir être négligées.

■ Application : entropie de mélange d'un gaz parfait

L'entropie de mélange, notée S^M , est, par définition, la variation d'entropie accompagnant le mélange d'espèces chimiques différentes à température et pression constantes. D'après l'interprétation statistique de l'entropie (cf. [AF 4 040 § 5.5]), c'est également une mesure de l'augmentation du désordre provoqué par la mise en solution de tous les constituants. Elle peut s'exprimer à l'aide de la formule proposée par **Boltzmann** :

$$S^M = k \ln \Omega^M$$

En considérant, par exemple, un mélange à deux constituants, Ω^M est le nombre de manières de répartir N_1 molécules de type 1 et N_2 molécules de type 2 sur $(N_1 + N_2)$ sites, l'énergie, le volume et la quantité de matière du système étant donnés. Dans un mélange de gaz parfaits, aucune force intermoléculaire n'existe et l'énergie totale du système est indépendante de la répartition choisie. Dans ce cas, le calcul de Ω^M est un simple exercice d'analyse

combinatoire. Dans l'hypothèse où chaque particule est indiscernable, on aboutit à l'expression suivante :

$$\Omega^M = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

À l'aide de la formule de Stirling $[\ln(N!) = N \ln N - N]$ et après remplacement des nombres de molécules N_1 et N_2 par les nombres de moles n_1 et n_2 , on obtient alors l'expression de l'entropie de mélange dans le cas d'une solution de gaz parfait qui ne dépend que des fractions molaires x_1 et x_2 des espèces :

$$S^{M,*} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

qui peut se généraliser très facilement à un mélange contenant p constituants :

$$S^{M,*} = -R \left(\sum_{i=1}^p n_i \ln x_i \right)$$

1.1.2 Intérêt du gaz parfait

Pratiquement, de nombreuses installations industrielles utilisant des gaz et fonctionnant sous pression modérée sont dimensionnées en considérant le modèle du gaz parfait comme les turbines à gaz, certains compresseurs, les moteurs à explosion, certaines colonnes de distillation, par exemple.

Théoriquement, les méthodes de la thermodynamique statistique permettent de simuler le modèle du gaz parfait. Pour un corps pur quelconque, les propriétés thermodynamiques du gaz parfait sont donc calculables dans n'importe quelle condition, γ compris celles où ce composé ne peut pas être réellement considéré comme un gaz parfait. Les tables de données fournissent, par exemple, les grandeurs thermodynamiques du gaz parfait « Fer » à 298 K, celle du NaCl à la même température. Ces calculs sont effectués par les physiciens, à partir de données spectrales qui fournissent des renseignements sur les possibilités de vibration et de rotation des différentes liaisons interatomiques existant dans la molécule. La thermodynamique statistique fournit, notamment, les capacités thermiques isobares du gaz parfait, C_p^* , ainsi que les entropies standards du gaz parfait, s^0 . Comme nous allons voir, ces valeurs permettent ensuite de calculer toutes les autres propriétés thermodynamiques du gaz parfait.

Le modèle du gaz parfait, parfaitement connu et maîtrisé, est utilisé de ce fait comme état de référence dans le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides réels.

1.2 Calcul des variations des grandeurs d'état du gaz parfait

En l'absence de réaction chimique et de transfert de matière vers l'extérieur, l'état thermodynamique d'un système monophasique est fixé par la connaissance de **deux variables d'état quelconques** et, dans ce cas, le tableau 2 de l'article [AF 4 040] (référence [1]) permet d'exprimer la différentielle des principales fonctions d'état dans n'importe quel système de variables. Dans le cas du gaz parfait, les dérivées partielles se simplifient et sont ici rapportées dans le tableau 1. Ce tableau permet donc de calculer les variations de toutes les fonctions thermodynamiques du gaz parfait (h^* , s^* , u^* ...) au cours de transformations quelconques. On s'intéressera, en particulier, aux variations des grandeurs du gaz parfait avec la température et la pression dans le cas de transformations respectivement isobares et isothermes.

Tableau 1 – Différentielles du gaz parfait les plus utilisées en thermodynamique

Différentielle	Constante					
	P	v	T	u^*	h^*	s^*
$RT \frac{dP}{P} = v^* dP$	0	R	-1	$-C_v^*$	$-C_p^*$	C_p^*
$RT \frac{dv^*}{v^*} = P dv^*$	R	0	1	C_v^*	C_p^*	$-C_v^*$
dT	1	1	0	0	0	1
du^*	C_v^*	C_v^*	0	0	0	C_v^*
dh^*	C_p^*	C_p^*	0	0	0	C_p^*
$T ds^*$	C_p^*	C_v^*	1	C_v^*	C_p^*	0
dg^*	$-s^*$	$R - s^*$	-1	$-C_v^*$	$-C_p^*$	$C_p^* - s^*$

Exemple : la vitesse du son c dans un fluide s'exprime par la relation :

$$c = \sqrt{\frac{v}{M \kappa_S}}$$

avec M masse d'une mole de fluide,
 κ_S coefficient défini à partir de son volume molaire v :

$$\kappa_S = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_S$$

Déterminer alors l'expression de la vitesse du son dans un gaz parfait.

Le tableau 1 permet d'écrire que :

$$-\left(\frac{\partial v^*}{\partial P} \right)_S = \frac{C_v^* v^*}{C_p^* P}$$

avec C_v^* et C_p^* respectivement capacités thermiques molaires à volume et pression constants du gaz parfait.

Définissant le coefficient isentropique du gaz parfait, $\gamma = C_p^* / C_v^*$, la relation demandée est finalement obtenue :

$$c^* = \sqrt{\gamma \frac{R}{M} T}$$

1.2.1 Variations isothermes des grandeurs du gaz parfait avec la pression

À partir de l'équation d'état des gaz parfaits (1), il est aisé de calculer les variations de toutes les fonctions d'état relatives au gaz parfait, X^* , en fonction de la pression lors de transformations s'effectuant à température constante :

$$\Delta X^* = X^*(T, P) - X^*(T, P^0) = \int_{P^0}^P \left(\frac{\partial X^*}{\partial P} \right)_T dP \quad (4)$$

Dans l'expression précédente, on exprime l'écart par rapport à la grandeur sous la pression P^0 , appelée **pression standard**.

Depuis 1983, la pression standard légale est égale à 1 bar.

Nous calculons, par exemple, la variation du potentiel chimique du gaz parfait, ou énergie de Gibbs molaire, g^* . D'après le tableau 1 :

$$\left(\frac{\partial g^*}{\partial P}\right)_T = v^* = \frac{RT}{P} \quad (5)$$

et l'intégration de l'équation (4) précédente devient alors :

$$g^*(T, P) = g^*(T, P^0) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (6)$$

L'expression précédente du potentiel chimique permet d'exprimer les variations isothermes des autres grandeurs molaires du gaz parfait, par exemple celle de l'entropie molaire, s^* :

$$s^*(T, P) = - \left(\frac{\partial g^*}{\partial T}\right)_P = s^*(T, P^0) - R \ln \left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (7)$$

1.2.2 Variation isobare des grandeurs du gaz parfait avec la température

La méthode générale pour calculer la variation des grandeurs du gaz parfait en fonction de la température est similaire à celle qui est présentée au paragraphe 1.2.1. À pression constante (par exemple sous la pression standard $P^0 = 1$ bar), il faut appliquer la relation suivante :

$$\Delta X^* = X^*(T, P^0) - X^*(T_0, P^0) = \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial X^*}{\partial T}\right)_P dT \quad (8)$$

Le tableau 1 fournit les différentielles des différentes fonctions avec la température à pression constante. Par exemple, la variation isobare de l'entropie molaire d'un gaz parfait avec la température est :

$$s^*(T, P^0) - s^*(T_0, P^0) = \int_{T_0}^T C_p^* \frac{dT}{T} \quad (9)$$

1.3 Variations de l'énergie interne et de l'enthalpie d'un gaz parfait – Lois de Joule

D'après les équations (6) et (7), l'enthalpie molaire d'un gaz parfait h^* s'exprime par la relation suivante :

$$h^*(T, P) = g^*(T, P) + Ts^*(T, P) = g^*(T, P^0) + Ts^*(T, P^0) = h^*(T, P^0) \quad (10)$$

L'enthalpie molaire d'un gaz parfait est donc indépendante de la pression. Elle ne dépend que de la température. Ce résultat est confirmé par les expressions des différentielles du tableau 1, d'après lequel on a :

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial h^*}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (11)$$

Compte tenu de la relation existant entre l'enthalpie molaire et l'énergie interne :

$$u^*(T, P) = h^*(T, P) - (Pv)^* = h^*(T, P^0) - RT \quad (12)$$

l'énergie interne molaire u^* d'un gaz parfait peut également être considérée comme une fonction de la seule température. On retrouve l'énoncé des **lois de Joule**, mises en évidence expérimentalement

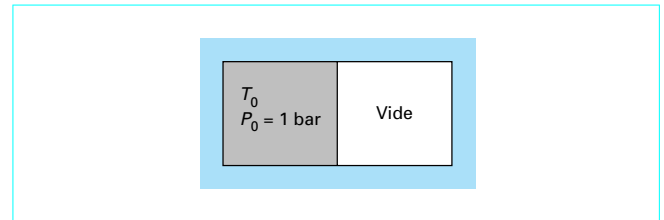


Figure 1 – Expérience de Joule

talement par l'auteur au siècle dernier. Dans le cas d'un système comprenant n moles de gaz parfait, on peut donc écrire quels que soient la pression et le volume :

$$dU^* = nC_v^* dT \quad (13)$$

$$dH^* = nC_p^* dT \quad (14)$$

Les relations précédentes ont déjà été énoncées sans démonstration (cf. expressions 35 et 36 article [AF 4 040]). Les variations des fonctions enthalpie et énergie interne molaires sont ainsi indépendantes des conditions de pression :

$$h^*(T) - h^*(T_0) = \int_{T_0}^T C_p^* dT \quad (15)$$

$$u^*(T) - u^*(T_0) = \int_{T_0}^T C_v^* dT \quad (16)$$

■ Application

Une des plus célèbres expériences de Joule consiste à étudier la détente « contre le vide » d'un gaz sous faible pression, donc supposé parfait. Supposons, par exemple, un récipient indilatable, indéformable et parfaitement calorifugé. Une membrane partage ce récipient en deux compartiments de volume égaux (figure 1) ; dans le compartiment de gauche se trouve une mole de gaz parfait à la température T_0 sous faible pression, par exemple $P_0 = 1$ bar. On a fait le vide dans le compartiment de droite.

Lorsque l'on perce la membrane, le gaz se détend en occupant tout le volume qui lui est offert et, d'après l'énoncé du premier principe appliqué aux systèmes chimiques fermés :

$$dU = \delta W + \delta Q, \text{ cf. article [AF 4 040, équation 17]}$$

la variation de son énergie interne est nulle ($dU = 0$) puisque $\delta W = 0$ (récipient indilatable - pas d'échange de travail volumique) et $\delta Q = 0$ (récipient calorifugé).

Donc, au cours de la transformation, **la température est restée constante** dans le récipient puisque son énergie interne n'a pas varié et que celle-ci ne dépend que de la température. C'est ce qu'avait constaté Joule en réalisant cette expérience.

1.4 Variations des capacités thermiques d'un gaz parfait

1.4.1 Relation de Mayer

Les grandeurs molaires u^* et h^* ne dépendant que de la température, les capacités thermiques molaires isobare et isochore d'un gaz parfait, C_p^* et C_v^* , sont elles mêmes des fonctions de la seule

température, puisque d'après les définitions (cf. [AF 4 040 équations 26 et 27]) :

$$C_P^* = \frac{dh^*}{dT} \quad \text{et} \quad C_V^* = \frac{du^*}{dT} = \frac{d(h^* - RT)}{dT} \quad (17)$$

Les équations (17) précédentes permettent d'établir la **relation de Mayer** qui relie les capacités thermiques molaires isobare et isochore d'un gaz parfait :

$$C_P^* - C_V^* = R \quad (18)$$

Il est possible d'obtenir assez facilement cette relation en considérant la relation générale (cf. [AF 4 040, équation 54]) qui relie les capacités thermiques d'un corps pur. Dans le cas particulier d'un gaz parfait, dont les coefficients thermoélastiques sont donnés par la relation (2), on obtient :

$$C_P^* - C_V^* = \alpha^* \beta^* P_V T = \frac{P_V T}{T^2} = \frac{P_V}{T} = R$$

1.4.2 Expressions des capacités thermiques d'un gaz parfait avec la température

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique (argon, hélium, néon...), il est possible de montrer que les capacités thermiques ont des valeurs constantes remarquables :

$$C_V^* = \frac{3}{2}R ; \quad C_P^* = \frac{5}{2}R \quad (19)$$

Pour les autres molécules, ce sont des fonctions de la température qu'il est possible de calculer de manière théorique à l'aide de la thermodynamique statistique. Dans la pratique (par exemple, pour des calculs de génie chimique), on préfère utiliser des développements empiriques de la température [4], comme celui rapporté dans l'expression suivante, par exemple :

$$C_P^* = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (20)$$

■ Calcul des capacités thermiques des gaz parfaits en fonction de la température à l'aide de la thermodynamique statistique

Si on raisonne à l'échelle microscopique, la capacité thermique d'un gaz parfait dépend des mouvements possibles de l'édifice atomique qui constitue la molécule de gaz. Dans une molécule formée de a atomes, il y a $3a$ mouvements possibles au total ou $3a$ degrés de liberté. Trois catégories de mouvements sont à considérer :

— les trois mouvements de **translation** du centre de gravité de la molécule. C'est le seul mouvement possible dans le cas des gaz parfaits monoatomiques ;

— les mouvements de **rotation** qui sont, en fait, des changements d'orientation lorsque la molécule se trouve dans son état stable. On distingue deux degrés de liberté de rotation dans le cas des molécules linéaires (N_2 , O_2 , $CO...$) et trois dans le cas des molécules non linéaires (CO_2 , $CH_4...$) ;

— les mouvements périodiques de **vibration** des longueurs et angles de liaison qui sont, par différence, égaux au nombre $3a - 5$ pour les molécules linéaires et $3a - 6$ pour les molécules non linéaires.

Chaque type de mouvement apporte sa contribution à la capacité thermique totale du système :

$$C_P^* = C_{P, \text{tr}}^* + C_{P, \text{rot}}^* + C_{P, \text{vib}}^*$$

À température ambiante, chaque degré de liberté de translation et de rotation apporte la même contribution à l'énergie interne molaire totale de la molécule, soit $RT/2$ par degré de liberté (théorème de l'équipartition de l'énergie). Les capacités thermiques de translation-rotation sont donc facilement calculables à partir du

nombre total de degrés de liberté en translation-rotation. Dans le cas des molécules linéaires :

$$C_{V, \text{tr-rot}}^* = C_{V, \text{tr}}^* + C_{V, \text{rot}}^* = \frac{5}{2}R \quad \text{et} \quad C_{P, \text{tr-rot}}^* = R + C_{V, \text{tr-rot}}^* = \frac{7}{2}R$$

et, pour les molécules non linéaires :

$$C_{V, \text{tr-rot}}^* = 3R \quad \text{et} \quad C_{P, \text{tr-rot}}^* = 4R$$

Les énergies de vibration dépendent des fréquences propres de vibration de la molécule ν ou des températures caractéristiques de vibration θ définies de telle façon que $k\theta$ soit égal au quantum d'énergie de vibration $h\nu$. Il y a au total $3a - 6$ (ou $3a - 5$ pour les molécules linéaires) températures caractéristiques de vibration. Elles sont déterminées à partir de l'étude des spectres Raman et de vibration. La variation de la capacité thermique isobare de vibration en fonction de la température est décrite convenablement au moyen de la fonction de **Planck-Einstein**, $\mathcal{P}(\theta/T)$ telle que :

$$\mathcal{P}(\theta/T) = \frac{\theta/T \exp(\theta/T)}{(\exp(\theta/T) - 1)^2}$$

avec : $C_{P, \text{vib}}^* = \sum_{i=1}^{n_{\text{vib}}} R \mathcal{P}(\theta_i/T)$
 n_{vib} nombre de degrés de liberté de vibration ($3a - 5$ ou $3a - 6$).

Finalement, la capacité thermique isobare d'un gaz parfait s'obtient par les relations suivantes :

— pour les molécules linéaires :

$$C_P^* = \frac{7R}{2} + \sum_{i=1}^{3a-5} R \mathcal{P}(\theta_i/T)$$

— pour les molécules non linéaires :

$$C_P^* = 4R + \sum_{i=1}^{3a-6} R \mathcal{P}(\theta_i/T)$$

Les expressions ci-dessus s'emploient assez peu de manière pratique car elles sont, entre autres, assez délicates à dériver ou à intégrer.

1.5 Variation de l'entropie d'un gaz parfait

1.5.1 Différentielles de l'entropie d'un gaz parfait

L'entropie d'un gaz parfait ne dépend pas uniquement de la température mais également de la pression et du volume. Le tableau 1 permet de donner les expressions des différentielles de l'entropie en variables (T, P) ou (T, V) ou (P, V) . En effet, soit V et S , le volume et l'entropie totale du système. Soit v et s , les grandeurs molaires correspondantes ($v = V/n$ et $s = S/n$). Si le système est fermé, sa quantité de matière n reste constante et finalement :

$$dS = nds, \quad dV = ndv \quad \text{et} \quad dV/V = dv/v$$

On obtient alors les relations suivantes :

$$dS^* = nC_P^* \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (21)$$

$$dS^* = nC_V^* \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (22)$$

$$dS^* = nC_P^* \frac{dV}{V} + nC_V^* \frac{dP}{P} \quad (23)$$

La variation d'entropie d'un gaz parfait subissant une transformation de l'état 1 à l'état 2 s'obtient par l'intégration de l'une quelconque des trois relations précédentes. Les expressions (21) et (22) sont intégrables en variables séparées puisque les capacités thermiques C_p^* et C_v^* sont indépendantes de P et V . Ces relations peuvent également s'obtenir à partir des équations 53 [AF 4 040] et 55 [AF 4 040] donnant les différentielles de l'entropie molaire dans le cas général d'un fluide monophasique.

■ Application

On considère l'exemple précédent (§ 1.3). La relation (21) permet de calculer la variation d'entropie du gaz parfait ΔS lors de la détente de Joule dans le cylindre. En intégrant cette relation entre l'état 0 (T_0, P_0) et l'état 1 (T_1, P_1) avec $T_1 = T_0$ et $P_1 = P_0/2$, on obtient :

$$\Delta S = -R \ln \frac{P_1}{P_0} = R \ln 2$$

soit : $\Delta S = + 5,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
avec $R = 8,314411 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Le gaz a gagné de l'entropie ($\Delta S > 0$), ce qui signifie que le désordre a augmenté dans le système à cause de la détente (le volume offert aux particules est plus important). D'autre part, d'après l'énoncé du second principe (cf. [AF 4 040, équation 35]), la variation d'entropie du gaz du cylindre est telle que :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + S^c$$

La variation d'entropie ΔS du système est équivalente à l'entropie créée, S^c , par la détente dans le gradient de pression, puisque $Q = 0$ (système calorifugé). La détente de Joule est donc un processus **irréversible**, car elle s'accompagne d'une création d'entropie dans le système et d'une augmentation globale d'entropie de l'Univers.

1.5.2 Transformation isentropique du gaz parfait. Lois de Laplace

Certaines transformations ont lieu sans que l'entropie du système varie : ce sont des transformations isentropiques, c'est-à-dire à la fois adiabatiques et réversibles. Cela suppose que les conditions suivantes soient réalisées :

- aucun transfert thermique n'a lieu à travers les parois du système, ou bien ce transfert peut être considéré comme trop lent ou négligeable par rapport aux autres transferts d'énergie ;
- aucune entropie n'est créée dans le système, que ce soit par frottement (mécanique ou visqueux), par transfert de chaleur dans un gradient de température, par transfert de matière dans un gradient de pression ou de concentration, par effet Joule ou par réaction chimique.

Pratiquement, aucune transformation n'est rigoureusement isentropique (il est difficile d'annuler toutes les causes d'irréversibilité). Mais, dans certains cas, la variation d'entropie parvient à être minimisée (lorsque l'on parvient, par exemple, à minimiser les frottements dans le système), l'hypothèse « isentropique » est alors applicable avec une très bonne approximation. Elle est souvent employée dans des installations industrielles comme les compresseurs ou les turbines.

Dans le cas d'un gaz parfait, la condition isentropique, $dS^* = 0$, impose des relations entre pression, température et volume du système. À partir de la relation (23), on obtient, par exemple, l'équation différentielle suivante, en variables (P, V) :

$$C_v^* \frac{dP}{P} = -C_p^* \frac{dV}{V} = -C_p^* \frac{dV}{V} \tag{24}$$

qui peut être facilement intégrée si l'on suppose que les capacités thermiques C_p^* et C_v^* sont constantes sur l'intervalle de température considéré. Introduisant le coefficient isentropique $\gamma = C_p^*/C_v^*$, constant avec la température, on obtient ainsi la relation :

$$Pv^\gamma = Cte \tag{25}$$

Le même raisonnement peut être effectué à partir des expressions (21) et (22) et permet d'aboutir à des relations liant les variables (T, P) et (T, V). On obtient ainsi les trois relations dites de Laplace, caractérisant les transformations isentropiques du gaz parfait :

$$Pv^\gamma = Cte \tag{26}$$

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cte \tag{27}$$

$$TV^{\gamma-1} = Cte \tag{28}$$

■ Application

On désire alimenter un réseau d'air comprimé sous la pression de 2 atm. On utilise pour cela un compresseur dont le fonctionnement est supposé **adiabatique**. L'air aspiré est sous la pression de 1 atm et, à la température ambiante $t_0 = 20^\circ\text{C}$, on le considère comme un gaz parfait de coefficient γ constant et égal à 1,4.

Calculer la température atteinte par le gaz en sortie ainsi que la puissance mécanique à fournir au compresseur si l'on veut comprimer 20 kg d'air par minute, en supposant la compression réversible.

Le compresseur doit être considéré comme un système **ouvert** (échange de matière avec l'extérieur, 1 entrée + 1 sortie) fonctionnant en **régime permanent**. On effectue donc des bilans sur 1 kg de matière (ou 1 mole) traversant l'installation suivant le schéma de la figure 2. On appellera ainsi \bar{H} et \bar{S} les enthalpies et entropies spécifiques du gaz, rapportées à 1 kg de matière traversant l'installation et \bar{W} la puissance nécessaire à fournir pour comprimer ce kilogramme de matière de la pression P_0 à la pression P_1 . L'énoncé du second principe en régime permanent appliqué à un système possédant une entrée et une sortie de matière a été formulé dans l'article [AF 4 040, équation 74] de ce traité. Dans ce cas, l'hypothèse isentropique (adiabatique + réversible) signifie donc que l'entropie spécifique à l'entrée, \bar{S}_0 , est la même que celle à la sortie, \bar{S}_1 :

$$\bar{S}_0 = \bar{S}_1$$

En différentiant l'expression précédente, on obtient la relation différentielle $d\bar{S} = 0$ qui indique que la variation de l'entropie massique du fluide est nulle le long d'un élément différentiel du compresseur. En variable (T, P), cette relation s'intègre pour donner l'expression suivante :

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

d'où $T_1 = 357,35 \text{ K} = 84,2^\circ\text{C}$.

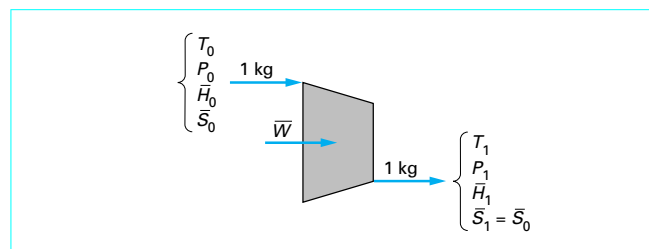


Figure 2 - Schéma théorique du réseau d'air comprimé de l'application ci-dessus

En négligeant les variations d'énergies cinétique et potentielle du fluide entre l'entrée et la sortie du compresseur, l'application du 1^{er} principe en régime permanent (cf. [AF 4 040, équation 78]) conduit au bilan suivant :

$$\bar{W} + \bar{Q} = \bar{H}_1 - \bar{H}_0$$

En supposant que $\bar{Q} = 0$ (adiabatique), on obtient le travail à fournir pour comprimer 1 kg de matière :

$$\bar{W} = \bar{H}_1 - \bar{H}_0 = \bar{C}_P^*(T_1 - T_0)$$

\bar{C}_P^* est la capacité thermique isobare massique (par kg de gaz) du gaz parfait, supposée constante avec la température. Celle-ci s'exprime en fonction de la masse d'une mole d'air M et du coefficient isentropique γ :

$$\bar{C}_P^* = \frac{C_P^*}{M} = \frac{R\gamma}{M(\gamma-1)}$$

Et finalement :

$$\bar{W} = \frac{R\gamma}{M(\gamma-1)} T_0 \left[\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

La puissance nécessaire \dot{W} pour comprimer de l'air à un débit D de 1/3 kg/s (20 kg/min) est alors :

$$\dot{W} = \bar{W}D = 21,5 \text{ kW}$$

2. Les fluides réels

Le gaz parfait, dont les propriétés sont décrites dans le paragraphe précédent, est un modèle très simplifié de l'état gazeux car, dans la pratique, seuls les gaz sous faible pression peuvent être considérés comme parfaits. Il paraît donc évident que l'équation d'état des gaz parfaits est incapable de calculer correctement les propriétés PVT de la matière, en particulier dans les états sous forte pression, qu'ils soient gazeux ou liquides.

D'autre part, d'un point de vue théorique, les molécules d'un gaz parfait doivent être quasi ponctuelles sans interaction. Or, il existe deux causes principales d'imperfection dans les édifices moléculaires, à savoir le volume propre des molécules et les attractions moléculaires. En fait, lorsque deux molécules sont assez éloignées l'une de l'autre, elles s'attirent (forces de London). Quand elles sont très proches, elles se repoussent (forces de Pauli), ce qui empêche leur superposition et permet de leur attribuer un volume. Dans la pratique, les modèles qui permettent de décrire les propriétés du corps pur tiennent compte de la présence de ces interactions. Il existe principalement deux approches concurrentes, celle du viriel, et celle préconisée par Van der Waals. Ces deux équations d'état seront présentées dans ce paragraphe.

2.1 Écarts au comportement du gaz parfait – Propriétés PVT des fluides réels

De nombreux résultats expérimentaux permettent de mettre en évidence les phénomènes d'attraction et de répulsion moléculaire. Par exemple, la résistance à la compression des gaz réels et des liquides est caractéristique des phénomènes de répulsion. De même, la possibilité de liquéfaction des gaz par simple compression isotherme met en évidence les possibilités d'attraction entre les molécules. En fait, Van der Waals a montré que le liquide et le

gaz sont deux formes différentes d'un seul et même état de la matière appelé **état fluide**.

2.1.1 Fluide réel – Continuité des états gazeux et liquide

Lorsque l'on comprime un système gazeux à température constante, l'apparition de la phase liquide peut être mise en évidence par la représentation des différents états dans le diagramme de Clapeyron (P, v). Quelques isothermes $P(v)$ du gaz carbonique sont ainsi tracées, de manière schématisée, sur la figure 3. À haute température (T_3, T_4), elles sont monotones et décroissantes ; à basse température, elles présentent une discontinuité dans leurs dérivées, c'est-à-dire un palier horizontal ; l'isotherme intermédiaire T_c possède un point d'inflexion à tangente horizontale. Ce point caractéristique est appelé **point critique** et a pour coordonnées T_c, P_c, v_c , température critique, pression critique et volume molaire critique. Dans le cas des isothermes hypocritiques ($T_1 < T_c$ et $T_2 < T_c$) les états (P, v) situés sur le palier horizontal (par exemple, le palier AB) sont en fait des systèmes diphasiques liquide-vapeur qui coexistent à pression constante : c'est la **pression de vapeur** qui ne dépend que de la température considérée. Dans l'état A, le système est entièrement gazeux ; dans l'état B, il est entièrement liquide. Par contre, chaque état diphasique sur le palier AB contient une proportion définie de liquide et de vapeur. La courbe de saturation, représentée en tireté sur le schéma, délimite ainsi la zone diphasique et sépare les états liquides, à gauche des états gazeux, à droite.

La courbe de saturation et l'isotherme critique délimitent quatre zones distinctes dans le plan (P, v) :

- la zone du liquide (L) ;
- la zone de la **vapeur sèche** (V). On appelle vapeur, un gaz qui peut être transformé en liquide par compression isotherme ;
- la zone diphasique (L-V) ou zone de la **vapeur humide** ;
- le fluide **supercritique** (F) ou gaz permanent, qui ne peut pas être transformé en liquide par compression isotherme.

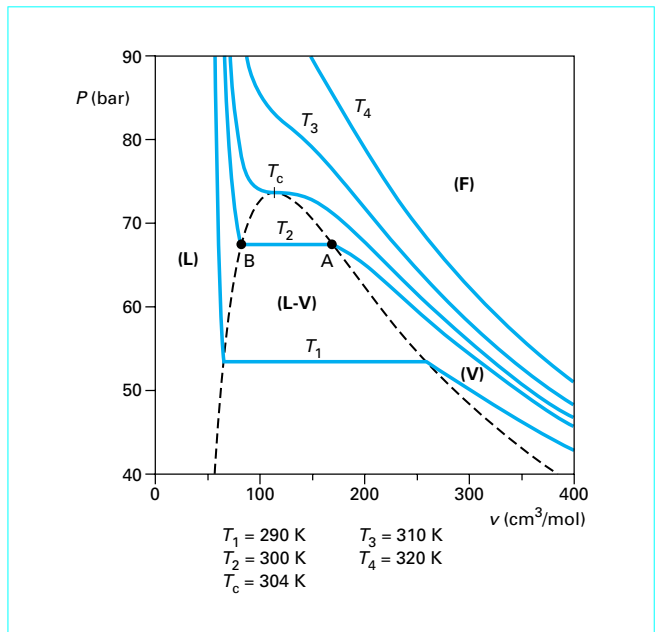


Figure 3 – Isothermes du gaz carbonique dans le plan (P, v) (simulation effectuée avec le logiciel Diagsim® [5])

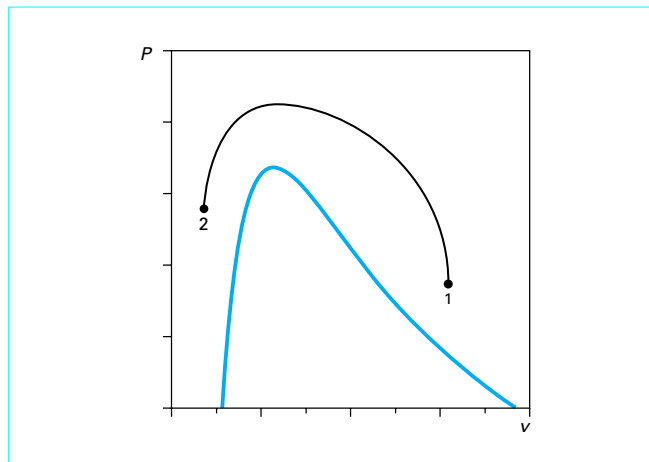


Figure 4 – Passage de l'état gazeux à l'état liquide sans pénétrer dans la zone diphasique

La transformation schématisée sur la figure 4 permet de passer de l'état gazeux (1) à l'état liquide (2) sans pénétrer dans la zone diphasique, mais en faisant « le tour du point critique ». Dans ce cas, la condensation a lieu sans discontinuité apparente, ce qui montre bien que le liquide et le gaz sont, en fait, un seul et même état de la matière, l'état fluide.

2.1.2 Facteur de compressibilité

Les propriétés PVT d'un fluide peuvent être représentées au moyen du **facteur de compressibilité** z (à ne pas confondre avec le coefficient de compressibilité κ_T) :

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v^*} \tag{29}$$

qui est, en fait, le rapport entre le volume molaire du fluide v et celui du gaz parfait $v^* = \frac{RT}{P}$, dans les mêmes conditions de température et de pression. Dans le cas d'un gaz parfait, $z = 1$, quelles que soient la température et la pression.

La figure 5 représente l'évolution du facteur de compressibilité du dioxyde de carbone en fonction de la pression, aux mêmes températures T_1, T_2, T_c, T_3 et T_4 que dans la figure 3. Dans ce diagramme, l'isotherme critique a pour coordonnées $P_c, z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c}$ (facteur de compressibilité critique) et les isothermes subcritiques T_1 et T_2 sont verticales dans la partie diphasique puisqu'elles sont alors confondues avec les isobares.

Il apparaît que toutes les isothermes ont une limite commune à $P = 0$: la valeur $z = 1$ du gaz parfait. Cette observation très importante met en évidence le fait que sous pression nulle, **tous les fluides peuvent être considérés comme des gaz parfaits**. À cette pression, les interactions dans le fluide sont effectivement négligeables et le gaz possède alors le comportement idéal du gaz parfait.

Nous remarquons également que les isothermes tracées dans la figure 5 ne sont pas monotones. Les isothermes subcritiques sont décroissantes jusqu'à l'extrémité du domaine diphasique puis croissantes dans le liquide. Les isothermes supercritiques sont respectivement décroissantes, puis croissantes après être passées par un minimum, qui dépend de la température. Le signe de la pente des isothermes permet de comparer les valeurs du coefficient de

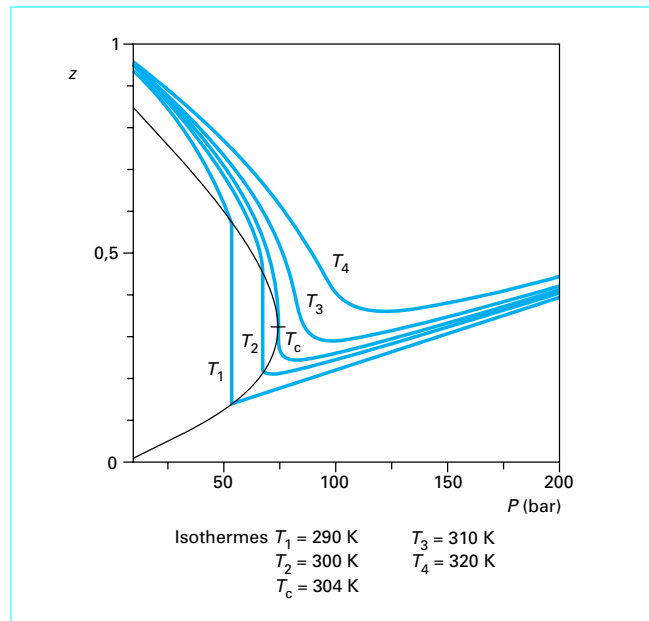


Figure 5 – Évolution du facteur de compressibilité du dioxyde de carbone (simulation effectuée avec le logiciel Diagsim® [5])

compressibilité du fluide κ_T par rapport à celui du gaz parfait dans les mêmes conditions de température et de pression :

$$\kappa_T = \frac{1}{P}$$

Ainsi, d'après la définition (29) :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial P}\right)_T = \frac{P}{RT} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T + \frac{v}{RT} = \frac{v}{RT} \left(1 - \frac{\kappa_T}{\kappa_T^*}\right) \tag{30}$$

Lorsque la pente est négative ($\kappa_T > \kappa_T^*$), le fluide est alors **plus compressible** que le gaz parfait. Ce phénomène est rencontré dans la vapeur sèche et humide et dans le gaz permanent sous pression modérée. Dans ce cas, ce sont les forces d'attraction moléculaires qui, en rapprochant les centres de masse des molécules, tendent à diminuer le volume occupé par la matière.

Inversement, lorsque la pente est positive ($\kappa_T < \kappa_T^*$), le fluide est alors **moins compressible** que le gaz parfait. Ce phénomène intervient dans le liquide et dans le gaz sous forte pression. Dans ce cas, les forces de répulsion intermoléculaires deviennent prépondérantes et ont tendance à « repousser » les molécules les unes des autres en augmentant ainsi le volume disponible à leur centre de masse.

Enfin, lorsque la pente de l'isotherme est nulle ($\kappa_T = \kappa_T^*$), le fluide a, en ce point, la même compressibilité que le gaz parfait, par compensation des effets d'attraction et de répulsion.

2.2 Équation d'état de Van der Waals

2.2.1 Covolume et pression interne

Dans la théorie de Van der Waals, l'équation d'état du fluide est construite à partir d'une modélisation du volume propre des molécules et de leur attraction mutuelle. Supposons un fluide réel dans un état (P, v, T) pour lequel on suppose qu'il est possible de suppri-

mer les causes d'imperfections. Dans ce cas, son volume molaire et sa pression deviennent respectivement P_{GP} et v_{GP} et le fluide obéit alors à l'équation d'état des gaz parfaits $P_{GP}v_{GP} = RT$.

Les effets répulsifs ont tendance à augmenter le volume du fluide réel puisque, à cause du volume propre des molécules, il existe un volume interdit lors du contact entre deux particules. Ce volume d'exclusion, ou **covolume** b , est tel que :

$$v_{GP} + b = v \quad (31)$$

En première approximation, b peut être relié au volume propre d'une mole v^0 . Supposons que deux particules sphériques, chacune de rayon r_0 , soient en contact. Dans ce cas, le volume interdit à leur centre de gravité est égal à celui d'une sphère de rayon $2r_0$. Pour une mole, c'est-à-dire $N/2$ couples (N étant le nombre d'Avogadro), le covolume a pour expression :

$$b = \frac{N4}{2} \pi (2r_0)^3 = 4 \left(N \times \frac{4}{3} \times \pi r_0^3 \right) = 4v^0 \quad (32)$$

À l'opposé, les effets attractifs ont tendance à diminuer la vitesse des particules au moment de leur choc contre la paroi du système ; il s'ensuit que la pression du fluide réel P est nécessairement inférieure à celle du gaz parfait sans interaction P_{GP} . On définit ainsi la **pression interne** Π telle que :

$$P = P_{GP} - \Pi \quad (33)$$

L'expression la plus simple de la pression interne a été initialement formulée par Van der Waals :

$$\Pi = \frac{a}{v^2} \quad (34)$$

c'est une grandeur positive qui tend vers zéro lorsque le volume tend vers l'infini, c'est-à-dire lorsque le gaz devient parfait. Le paramètre a est supposé être une constante indépendante de la température, du volume et de la pression.

Finalement, d'après (31), (33) et (34), l'équation d'état de Van der Waals s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (35)$$

et, avec cette expression, le produit Pv , qui se met sous la forme :

$$Pv = \frac{RTv}{v-b} - \frac{a}{v}$$

tend bien vers la valeur RT du gaz parfait lorsque le volume molaire v tend vers l'infini. Le premier terme de l'équation (35) constitue la partie répulsive de la pression totale tandis que le second terme est la contribution attractive.

2.2.2 Expressions pratiques des paramètres : spécifications critiques

Les caractéristiques du point critique peuvent être utilisées pour calculer les valeurs des paramètres a et b d'un composé : l'isotherme critique d'un corps pur ($T = T_c$) possède en ce point ($P = P_c$ pour $v = v_c$) un point d'inflexion à tangente horizontale. Ces conditions s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T=T_c} = -\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \text{ (tangente horizontale)} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T=T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \text{ (point d'inflexion)} \end{array} \right. \quad (36)$$

Les équations (36) permettent d'exprimer les paramètres v_c , a et b en fonction des températures et pression critiques expérimentales (T_c, P_c) d'un corps pur :

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad v_c = 3b = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (37)$$

Avec le volume critique v_c défini en (37), le facteur de compressibilité critique z_c est le même quel que soit le composé considéré :

$$z_c = \frac{3}{8} = 0,375$$

Cette valeur est largement surestimée par rapport aux valeurs expérimentales des corps purs puisque les fluides monoatomiques ont un z_c voisin de 0,3, alors que celui des fluides polyatomiques est encore plus petit. Ce résultat montre la médiocrité de l'équation de Van der Waals (35). Celle-ci ne permet qu'une représentation qualitative des propriétés PVT des fluides et, dans la pratique, elle s'avère trop imprécise pour être utilisée. Cependant, les modifications proposées, par exemple, par Peng et Robinson [6], Redlich et Kwong [7] ou Soave [8] permettent d'améliorer considérablement les performances du modèle initial.

2.3 Équation d'état du viriel

2.3.1 Développement du viriel

Dans la théorie du viriel, on considère séparément les interactions entre deux molécules, trois molécules, etc. Dans un gaz loin des conditions critiques, on peut se limiter aux interactions de doublets voire de triplets moléculaires ; par contre, dans les fluides condensés, on doit tenir compte des multiplets. Au niveau macroscopique, les isothermes dans le plan $z(P)$ sont représentées dans la totalité du domaine de pression grâce à un développement de la forme :

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (38)$$

ou, grâce à un développement de la variable $\frac{1}{v}$, laquelle varie en première approximation comme P :

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (39)$$

dans lequel B est le second coefficient du viriel et représente les interactions moléculaires entre deux molécules, C le troisième coefficient et représente les interactions entre trois molécules, etc. Ces expressions peuvent en fait être considérées comme des développements en série autour des variables $P=0$ et $\frac{1}{v} = 0$, c'est-à-dire une extension de l'état gazeux parfait. L'équation de Van der Waals précédente peut également être exprimée suivant un développement identique à (39) :

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{\left(b - \frac{a}{RT}\right)}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + \dots \quad (40)$$

Alors que les références expérimentales concernant le second coefficient du viriel sont abondantes (Dymond et Smith [12]), on dispose de peu d'informations sur le troisième coefficient et pratiquement aucune sur les coefficients d'ordre quatre ou d'ordre supérieur. Dans la pratique, l'équation (39) s'utilise donc surtout sous une forme tronquée au second coefficient et ne peut alors s'appliquer qu'à des phases gazeuses.

2.3.2 Approximation du second coefficient du viriel

Limitée au second terme, l'équation (39) devient :

$$z = 1 + \frac{B}{v}$$

Cette dernière expression peut s'utiliser en variables (T,P) sous la forme :

$$z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad \text{soit } v = \frac{RT}{P} + B \quad \text{ou } P = \frac{RT}{v-B} \quad (41)$$

Pratiquement, cette équation permet de bien représenter les propriétés PVT des vapeurs sèches ou saturantes sous des pressions n'excédant pas quelques bars. En revanche, son domaine de validité en pression est plus étendu dans le cas des gaz permanents à forte température : par exemple, lorsque T est supérieure à $1,5 T_c$, elle permet de représenter correctement les propriétés du méthane tant que la pression P reste inférieure à $1,8 P_c$. De manière générale, sa précision est bonne lorsque, à la température considérée, l'isotherme dans le plan (z,P) peut être confondue avec sa tangente à l'origine. On dit encore que c'est l'équation qui permet de représenter les gaz « faiblement imparfaits ».

Le second coefficient du viriel B , dont la connaissance est indispensable pour utiliser l'équation (41), représente la correction à apporter au volume du gaz parfait pour obtenir celui du gaz réel, puisque, d'après (39) :

$$B = v - v^* \quad (42)$$

B est indépendant de la pression et sa variation avec la température est donnée sur la figure 6 dans le cas du méthane. À basse température, il est fortement négatif et sa valeur algébrique croît rapidement lorsque la température augmente. Au-dessus d'une température T_B appelée **température de Boyle** (T_B vaut environ $4 T_c$), il devient positif. C'est une grandeur expérimentale difficile à mesurer. On l'obtient généralement par extrapolation à masse volumique nulle de mesures de compressibilité, puisque l'on a :

$$B = \left(\frac{\partial z}{\partial \frac{1}{v}} \right)_T \quad \text{pour } \frac{1}{v} = 0 \quad [\text{d'après (39)}]$$

Ainsi, d'après l'équation (40), un fluide qui obéirait à l'équation de Van der Waals (35) posséderait un second coefficient du viriel s'exprimant par la relation suivante :

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

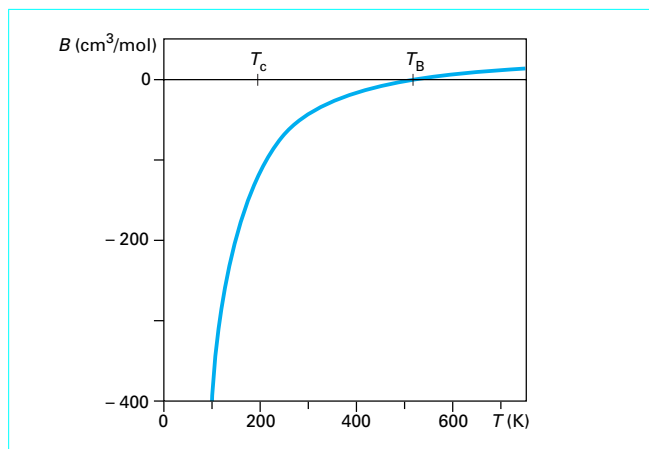


Figure 6 – Second coefficient du viriel du méthane

2.4 Calcul des propriétés thermodynamiques des fluides

Les relations thermodynamiques définies dans l'article [AF 4 040] [1] de ce traité, en particulier dans le tableau 2, permettent de calculer les variations des grandeurs thermodynamiques des fluides, quelle que soit l'équation d'état qui décrit ses propriétés PVT . Dans la pratique, les fonctions thermodynamiques des fluides peuvent se décomposer en un terme « gaz parfait » auquel on ajoute une correction de manière à tenir compte des imperfections du fluide réel.

2.4.1 Écarts au gaz parfait – Grandeurs résiduelles – Grandeurs d'écart

Les équations (38) (39) et (40) montrent que le facteur de compressibilité z d'un fluide peut se décomposer en deux parties :

$$z = z^* + [z - z^*] \quad (43)$$

dans lesquelles $z^* = 1$ est le facteur de compressibilité du gaz supposé parfait, $[z - z^*]$ est alors le complément au gaz parfait qui permet de retrouver la valeur z du fluide réel. Lorsque la pression tend vers zéro ou lorsque le volume molaire du fluide tend vers l'infini, $[z - z^*]$ tend également vers zéro.

De manière générale, quelle que soit la fonction thermodynamique X , celle-ci peut subir la même décomposition que z :

$$X = X^* + [X - X^*] \quad (44)$$

$[X - X^*]$ est la correction à apporter au gaz parfait pour pouvoir calculer les propriétés du fluide réel. De même que pour le facteur de compressibilité, cette fonction a la propriété évidente suivante :

$$[X - X^*] \longrightarrow 0 \quad \text{quand } P \longrightarrow 0 \quad \text{ou } v \longrightarrow \infty \quad (45)$$

Remarquons que cette propriété n'est pas vérifiée dans le cas du volume molaire puisque $v - v^* = B$ est indépendant de P ! C'est la seule exception.

Supposons un fluide monophasique dans l'état (P,v,T) . Il est entièrement caractérisé par le couple de variables intensives indépendantes (P,T) ou par le couple (T,v) . Le choix du couple caractéristique va induire la valeur numérique de la fonction $[X - X^*]$.

■ Grandeurs résiduelles

Dans le cas où les variables T et P sont choisies comme variables caractéristiques, la fonction thermodynamique $X(T,P)$ est alors comparée à la fonction $X^*(T,P)$ du gaz parfait correspondant, supposé dans les **mêmes conditions de pression et de température**. La fonction $[X - X^*]$ est alors exprimée en variables (T,P) et elle est appelée **grandeur résiduelle** :

$$X(T,P) = X^*(T,P) + X^{\text{RES}}(T,P) \quad (46)$$

■ Grandeurs d'écart

Il est parfois plus commode de choisir le couple de variables caractéristiques (T,v) , notamment lorsque l'équation d'état du fluide est explicite en P , c'est-à-dire lorsque sa pression est considérée comme une fonction des variables T et v , comme c'est le cas, par exemple, dans l'équation de Van der Waals (35). La fonction thermodynamique $X(T,v)$ est alors comparée à la fonction $X^*(T,v)$ du gaz parfait correspondant, supposé dans les **mêmes conditions de volume molaire et de température**. La fonction $[X - X^*]$ est alors exprimée en variables (T,v) et nous l'appellerons **grandeur d'écart** :

$$X(T,v) = X^*(T,v) + X^{\text{Ec}}(T,v) \quad (47)$$

2.4.2 Grandeurs résiduelles en variables (T, P)

En se ramenant au fluide sous pression nulle, on obtient des expressions de X et X^* en variables T et P :

$$\begin{cases} X(T, P) = X(T, P=0) + \int_0^P \left(\frac{\partial X^*}{\partial P} \right)_T dP \\ X^*(T, P) = X^*(T, P=0) + \int_0^P \left(\frac{\partial X^*}{\partial P} \right)_T dP \end{cases}$$

qui permettent de calculer X^{RES} , compte tenu que les propriétés du fluide et du gaz parfait sont équivalentes sous pression nulle, $X(T, P=0) = X^*(T, P=0)$:

$$X(T, P) - X^*(T, P) = X^{\text{RES}}(T, P) = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial X^*}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (48)$$

Les dérivées partielles de l'intégrale de l'expression (48) peuvent se calculer à partir des indications fournies par le tableau 1 et par le tableau 2 de l'article [AF 4 040]. La fonction thermodynamique qui a l'expression la plus simple est celle qui admet P et T comme variables canoniques, c'est-à-dire l'énergie de Gibbs molaire :

$$X = g$$

pour laquelle :

$$\left(\frac{\partial g^*}{\partial P} \right)_T = v^* = \frac{RT}{P}$$

$$\text{et} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = v \quad (49)$$

g^{RES} a ainsi pour expression en variables T et P :

$$g^{\text{RES}}(T, P) = g(T, P) - g^*(T, P) = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP = I(T, P) \quad (50)$$

Le **coefficient de fugacité** du fluide, φ , est défini à partir du potentiel chimique résiduel g^{RES} :

$$RT \ln \varphi = g^{\text{RES}}(T, P) = g(T, P) - g^*(T, P) \quad (51)$$

et la **fugacité** du fluide, f , est définie à partir du coefficient de fugacité : $f = \varphi P$. Compte tenu de l'expression (6) présentée au paragraphe précédent dans le cas du gaz parfait :

$$g^*(T, P) = g^*(T, P^0) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

le potentiel chimique d'un fluide réel dans les conditions de température et de pression T et P s'exprime par :

$$g(T, P) = g^*(T, P) + RT \ln \varphi = g^*(T, P^0) + RT \ln \frac{f}{P^0} \quad (52)$$

dans laquelle la fugacité f remplace simplement la pression P de l'équation (6).

La fonction $I(T, P)$ de la relation (50) est facilement calculable dans le cas des fluides qui admettent comme équation d'état une expression explicite en leur volume molaire $v(T, P)$ comme, par exemple, l'équation d'état du viriel tronquée au second terme (41).

Il s'ensuit que l'entropie molaire du fluide s'exprime en variables T et P grâce à la relation suivante :

$$s(T, P) = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P = s^*(T, P) - \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_P \quad (53)$$

puis les expressions de toutes les autres fonctions thermodynamiques en variables T et P se déduisent très facilement :

$$h(T, P) = g + Ts = g^* + I + Ts^* - T \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_P = h^*(T) + I - T \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_P \quad (54)$$

La fonction h^* du gaz parfait n'est effectivement qu'une fonction $h^*(T)$ de la seule température (loi de Joule, paragraphe 1.3). Il en est de même des fonctions u^* , C_p^* et C_v^* :

$$\begin{aligned} u(T, P) &= h - Pv = h^* + RT - (Pv)^* + I - T \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_P - Pv \\ &= u^*(T) + I - T \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_P - Pv + RT \quad (55) \end{aligned}$$

$$C_p(T, P) = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = C_p^*(T) - T \left(\frac{\partial^2 I}{\partial T^2} \right)_P \quad (56)$$

L'expression de C_v est déduite de celle de C_p par application de la relation 5 de l'article [AF 4 040] :

$$C_v(T, P) = C_p(T, P) + T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 - \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (57)$$

■ Application

On fait subir à une mole de méthane la transformation suivante :

$$\text{état initial} \begin{cases} T_1 = 350 \text{ K} \\ P_1 = 50 \text{ bar} \end{cases} \quad \text{état final} \begin{cases} T_2 = 370 \text{ K} \\ P_2 = 75 \text{ bar} \end{cases}$$

Calculer alors les variations d'entropie, d'enthalpie, d'énergie interne et des capacités thermiques isochore et isobare au cours de cette transformation.

Sachant que la température et la pression critique du méthane sont respectivement $T_c = 190,6 \text{ K}$ et $P_c = 45,99 \text{ bar}$, les conditions initiales et finales sont telles que :

$$\begin{cases} \frac{T_1}{T_c} = 1,84 > 1,5 \\ \frac{P_1}{P_c} = 1,09 < 1,8 \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{T_2}{T_c} = 1,94 > 1,5 \\ \frac{P_2}{P_c} = 1,63 < 1,8 \end{cases}$$

ce qui signifie que l'équation d'état du viriel tronquée au second terme (41) peut être utilisée pour représenter les propriétés thermodynamiques du méthane :

$$v(T, P) = \frac{RT}{P} + B(T)$$

avec, dans le cas du méthane :

$$B(T) = 2,860 \times 10^{-5} - \frac{0,647}{T^{1,6}} \quad (\text{en m}^3/\text{mol})$$

De même, la capacité thermique molaire isobare du méthane gaz parfait entre 298 et 1 500 K est donnée par :

$$C_p^* = 14,15 + 0,07550T - 1,799 \times 10^{-5} T^2$$

Cette équation est explicite en variables (T, P) ; il est donc recommandé d'utiliser le calcul des grandeurs résiduelles dans ce système de variables pour calculer les variations d'entropie Δs , d'enthalpie Δh , d'énergie interne Δu , de la capacité thermique isobare ΔC_p et de la capacité thermique isochore ΔC_v .

Tableau 2 – Applications numériques pour l'exemple du méthane

X	v (cm ³ · mol ⁻¹)	s (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	h (J · mol ⁻¹)	u (J · mol ⁻¹)	C _p (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	C _v (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
ΔX	- 167,1	- 1,579	585,2	449,9	2,225	1,346
ΔX ^{RES}	4,68	- 0,375	- 194,7	- 163,8	0,975	0,095
Écart (%)	2,8	23,7	33,3	36,4	43,8	7,0

Les relations (53) (54) (55) et (56) sont appliquées au cas particulier de l'équation (41). Les expressions suivantes sont obtenues :

$$s(T, P) = s^*(T, P) - PB'(T)$$

avec :

$$B'(T) = \frac{dB}{dT} = \frac{1,035}{T^{2,6}}$$

$$B'(T_1) = 2,514 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$B'(T_2) = 2,176 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$h(T, P) = h^*(T) + P(B - TB')$$

$$u(T, P) = u^*(T) - TPB'$$

$$C_p(T, P) = C_p^*(T) - TPB''$$

avec :

$$B''(T) = \frac{d^2B}{dT^2} = \frac{-2,691}{T^{3,6}}$$

$$B''(T_1) = - 1,867 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$$

$$B''(T_2) = - 1,529 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$$

$$C_v(T, P) = C_v^*(T) + R - TPB'' - \frac{P^2}{R} \left[\frac{R}{P} + B' \right]^2$$

Les variations des grandeurs X(T, P) se mettent donc sous la forme :

$$\Delta X = \Delta X^* + \Delta X^{\text{RES}}$$

Les variations correspondantes du gaz parfait ΔX* se calculent à partir des expressions du paragraphe 1. Il vient :

$$\Delta s^* = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{C_p^*}{T} \right) dT - \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \quad \Delta h^* = \int_{T_1}^{T_2} C_p^* dT$$

$$\Delta u^* = \int_{T_1}^{T_2} C_p^* dT - R(T_2 - T_1)$$

Les applications numériques sont rassemblées dans le tableau 2 dans lequel sont également rapportés les variations des grandeurs résiduelles ΔX^{RES} ainsi que les écarts relatifs (en %) suivants :

$\frac{\Delta X^{\text{RES}}}{\Delta X} \times 100 = \left| \frac{\Delta X - \Delta X^*}{\Delta X} \right| \times 100$ qui représentent les erreurs commises sur le calcul des différentes fonctions en utilisant le modèle du gaz parfait au lieu de l'équation d'état du viriel tronquée.

2.4.3 Écarts au gaz parfait en variables (T, v)

Les expressions X de X* en variables T et v, sont obtenues en se ramenant au fluide sous volume infini :

$$\begin{cases} X(T, v) = X(T, v = \infty) + \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial X}{\partial v} \right)_T dv \\ X^*(T, v) = X(T, v = \infty) + \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial X^*}{\partial v} \right)_T dv \end{cases} \quad (58)$$

Puis, compte tenu que les propriétés du fluide et du gaz parfait sont équivalentes sous volume infini, l'expression de X^{Ec} devient alors :

$$X(T, v) - X^*(T, v) = X^{\text{Ec}}(T, v) = \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial X}{\partial v} \right)_T - \left(\frac{\partial X^*}{\partial v} \right)_T \right] dv$$

Dans ce cas, il est préférable de commencer par calculer l'énergie d'Helmholtz d'écart a^{Ec}, qui a pour variable canonique T et v et pour laquelle :

$$\left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T = -P \text{ et } \left(\frac{\partial a^*}{\partial v} \right)_T = -P^* = -\frac{RT}{v} \text{ (d'après [AF 4 040], tableau 1)}$$

Il s'ensuit l'expression de a^{Ec} en variables T et v :

$$a^{\text{Ec}}(T, v) = a(T, v) - a^*(T, v) = \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - P \right) dv = J(T, v) \quad (59)$$

Les expressions en variables (T, v) de toutes les fonctions thermodynamiques se déduisent facilement à partir de l'expression précédente. On a, par exemple :

$$s(T, v) = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v = s^*(T, v) - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_v \quad (60)$$

$$u(T, v) = a(T, v) + Ts(T, v) = u^*(T) + J - T \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_v \quad (61)$$

On préférera calculer la fonction J(T, v) dans le cas des fluides qui admettent comme équation d'état une expression explicite en P comme l'équation d'état de Van der Waals (35), par exemple.

■ Application

On considère de nouveau le dispositif expérimental permettant de réaliser l'expérience de Joule décrite au chapitre 1.3. Le récipient total indéformable et calorifugé, de volume V₁, est partagé en 2 compartiments de volumes égaux, V₀ = V₁/2. Le compartiment de gauche contient n₀ = 1 mole d'isobutane à la température T₀ = 450 K et sous la pression P₀ = 100 bar.

Une fois la membrane percée, le fluide se détend en occupant tout le volume V₁ qui lui est offert (détente de Joule) (figure 7).

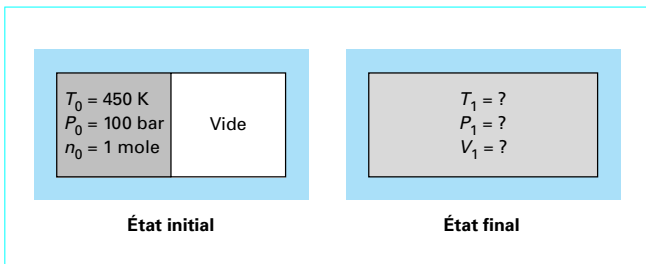


Figure 7 – Détente de Joule

Calculer T_1 , P_1 et V_1 , les température, pression et volume du récipient après la détente, ainsi que la variation d'entropie du fluide ΔS au cours de la transformation.

Données caractéristiques :

— $T_c = 408,1$ K et $P_c = 36,5$ bar ;

— capacité thermique de l'isobutane, gaz parfait, supposée indépendante de la température : $C_p^* = 137$ J · mol⁻¹ · K⁻¹.

D'après les données caractéristiques de l'isobutane : $T_0 = 1,1 T_c$ et $P_0 = 2,7 P_c$.

La pression initiale du système est environ trois fois supérieure à sa pression critique, donc il est impossible d'assimiler l'isobutane à un gaz parfait. D'autre part, les conditions initiales du système sont telles que le fluide ne peut pas être représenté par l'équation d'état du viriel (41).

Dans cet exemple, il est préférable d'utiliser une équation comme celle de Van der Waals (35), même s'il est notoire que ce modèle représente mal les propriétés thermodynamiques des corps purs à des températures voisines de l'isotherme critique, comme c'est le cas ici.

Le volume $V_0 = n_0 v_0 = v_0$ dans l'état initial est racine de l'équation (35) qui devient dans ce cas :

$$P_0 V_0^2 (V_0 - b) - RT_0 V_0^2 + a(V_0 - b) = 0$$

Bien que de degré 3 en V_0 , cette équation n'admet qu'une seule racine réelle car $T_0 > T_c$. Les constantes a et b sont calculées à partir des coordonnées critiques de l'isobutane à l'aide des relations (37). On obtient dans ce cas :

$$b = 1,16 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$a = 1,33 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$$

Avec ces deux valeurs de a et b , la résolution de l'équation fournit :

$$V_0 = 208 \text{ cm}^3$$

et donc le volume du récipient après la détente est :

$$V_1 = n_1 v_1 = v_1 = 2 V_0 = 416 \text{ cm}^3$$

La température finale T_1 dans le récipient s'obtient par application du premier principe. Au cours de la détente, le récipient total n'a échangé avec l'extérieur ni travail (le volume total du récipient est resté le même) ni chaleur (le récipient est calorifugé). Par conséquent, la variation de l'énergie interne totale du récipient est nulle, d'après l'énoncé du premier principe en système fermé :

$$U_1(T_1, V_1, P_1) - U_0(T_0, V_0, P_0) = u_1(T_1, v_1) - u_0(T_0, v_0) = 0 \quad (62)$$

L'équation de Van der Waals (35) est explicite en P , il est donc préférable d'utiliser les grandeurs d'écart au gaz parfait en varia-

bles (T, v) pour calculer les grandeurs thermodynamiques du fluide. On calcule d'abord l'intégrale de l'expression (59) :

$$J(T, v) = \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - P \right) dv = \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} \right) dv = RT \ln \frac{v}{v-b} - \frac{a}{v}$$

puis on utilise les expressions (60) et (61) qui permettent d'exprimer l'énergie interne molaire :

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_v = R \ln \frac{v}{v-b}$$

et, donc, il vient finalement :

$$u(T, v) = u^*(T, v) - \frac{a}{v}$$

L'expression (62) devient alors :

$$\begin{aligned} u^*(T_1) - \frac{a}{v_1} - u^*(T_0) + \frac{a}{v_0} &= u^*(T_1) - u^*(T_0) - \frac{a}{2v_0} + \frac{a}{v_0} \\ &= C_v^*(T_1 - T_0) + \frac{a}{2v_0} = 0 \end{aligned}$$

car $C_v^* = C_p^* - R = 128,68$ J · mol⁻¹ · K⁻¹ est supposé indépendante de la température. D'où :

$$T_1 = T_0 - \frac{a}{2C_v^* v_0} = T_0 - 24,86 = 425,1 \text{ K}$$

La pression s'obtient ensuite avec l'équation (35) :

$$P_1 = \frac{RT_1}{(v_1 - b)} - \frac{a}{v_1^2} = 41 \text{ bar}$$

Si le gaz avait été considéré parfait, on aurait obtenu $T_1 = T_0 = 450$ K et $P_1 = P_0/2$. Avec un fluide réel, la détente de Joule ne se fait donc pas à température constante.

La variation d'entropie au cours de la transformation se calcule en exprimant l'entropie du fluide en variable (T, v) à l'aide de la relation (60) qui devient ici :

$$s(T, v) = s^*(T, v) + R \ln \frac{v-b}{v}$$

donc :

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_1(T_1, v_1) - S_0(T_0, v_0) \\ &= s_1^*(T_1, v_1) + R \ln \frac{v_1 - b}{v_1} - s_0^*(T_0, v_0) - R \ln \frac{v_0 - b}{v_0} \\ &= s_1^*(T_1, v_1) - s_0^*(T_0, v_0) + R \ln \frac{2v_0 - b}{2v_0} - R \ln \frac{v_0 - b}{v_0} \\ &= C_v^* \ln \frac{T_1}{T_0} + R \ln \frac{2v_0}{v_0} + R \ln \frac{2v_0 - b}{2v_0 - 2b} \\ &= -7,3 + 5,8 + 4,1 = +2,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Dans ce cas, d'après le second principe, la variation d'entropie du système correspond à l'entropie créée en son sein car la transformation s'est effectuée sans échange d'entropie avec l'extérieur (la quantité de chaleur échangée est nulle). Cette transformation est donc irréversible car elle s'accompagne d'une création d'entropie ou d'une augmentation d'entropie de l'Univers.

3. Le corps pur sous plusieurs phases

3.1 Équilibres de phases d'un corps pur

Lorsqu'un corps pur peut exister sous φ phases, son modèle de représentation est un système **fermé** comportant des sous-systèmes adjacents **ouverts**, pouvant échanger entre eux de la matière ainsi que des flux d'énergie.

Les grandeurs extensives totales du système sont égales à la somme des grandeurs correspondantes des φ sous-systèmes adjacents :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{bilan de matière : } n_1 + n_2 + \dots + n_\varphi = n = \text{constante (système fermé)} \\ \text{bilan d'énergie : } U_1 + U_2 + \dots + U_\varphi = U \\ \text{bilan volumique : } V_1 + V_2 + \dots + V_\varphi = V \\ \text{bilan entropique : } S_1 + S_2 + \dots + S_\varphi = S \end{array} \right. \quad (63)$$

D'autre part, chaque phase i peut être considérée comme un système **monophasique uniforme** dont les différentes grandeurs d'état sont respectivement notées $T_i, P_i, n_i, V_i, S_i, \dots$. La différentielle de l'énergie interne totale dU_i d'un tel système s'exprime grâce à la relation fondamentale (48) définie dans le fascicule [AF 4 040] :

$$dU_i = T_i dS_i - P_i dV_i + \mu_i dn_i \quad (64)$$

La phase i peut échanger de la matière avec les autres phases en présence, donc la différentielle de sa quantité de matière, dn_i , intervient dans la représentation de dU_i . μ_i est le potentiel chimique du corps pur défini dans la phase i : il représente la variation de l'énergie totale U_i de la phase en fonction de la variation de sa quantité de matière, lorsque son entropie S_i et son volume V_i restent constants. La relation (64) s'écrit dans chaque phase du système.

Chaque phase du système peut échanger de la matière, de la chaleur et du travail volumique. Le système polyphasique est considéré dans un état d'équilibre si ces différents transferts ne s'accompagnent pas de création d'entropie.

Il n'y a pas de création d'entropie par transfert thermique lorsque celui-ci a lieu entre deux températures identiques (cf. [AF 4 040, § 5.3]). Cela impose donc que la température soit uniforme dans tout le système :

$$T_1 = T_2 = \dots = T_\varphi = T \quad (65)$$

De la même manière, le travail volumique est réversible lorsqu'il n'y a pas de gradient de pression, c'est-à-dire lorsque la pression est également uniforme dans tout le système :

$$P_1 = P_2 = \dots = P_\varphi = P \quad (66)$$

Il faut caractériser l'entropie créée dans le transfert de matière entre les phases pour donner les conditions de sa réversibilité.

3.1.1 Expression de l'entropie créée dans un transfert de matière entre phases

La relation (64) peut être appliquée à chaque phase en considérant les conditions d'uniformité (65) et (66). Il vient alors :

$$\left\{ \begin{array}{ll} dU_1 = TdS_1 - PdV_1 + \mu_1 dn_1 & \text{dans la phase 1} \\ dU_2 = TdS_2 - PdV_2 + \mu_2 dn_2 & \text{dans la phase 2} \\ \vdots & \vdots \\ dU_\varphi = TdS_\varphi - PdV_\varphi + \mu_\varphi dn_\varphi & \text{dans la phase } \varphi \end{array} \right. \quad (67)$$

En différentiant les relations (63), on obtient les expressions différentielles suivantes :

$$dS = \sum_{k=1}^{\varphi} dS_k \quad dV = \sum_{k=1}^{\varphi} dV_k \quad dU = \sum_{k=1}^{\varphi} dU_k$$

auxquelles il faut ajouter la **condition de fermeture** du système total qui relie entre elles les variations des nombres de moles dans chacune des phases :

$$dn = \sum_{k=1}^{\varphi} dn_k = 0 \quad (68)$$

d'où :

$$dU = \sum_{k=1}^{\varphi} dU_k = TdS - PdV + \sum_{k=1}^{\varphi} \mu_k dn_k \quad (69)$$

La différentielle dU de l'expression (69) peut être identifiée à l'expression générale 41 de l'article [AF 4 040] :

$$dU = TdS - PdV + [(P - P_{\text{ext}})dV - T\delta S^c]$$

ce qui permet d'exprimer l'entropie totale créée au sein du système :

$$T\delta S^c = (P - P_{\text{ext}})dV - \sum_{k=1}^{\varphi} \mu_k dn_k \quad (70)$$

dans laquelle le terme $(P - P_{\text{ext}})dV$ représente le travail des forces de frottement interne qui correspond à une dissipation irréversible de chaleur au sein du système. La relation (70) montre que le transfert de matière entre phases contribue à la création d'entropie au sein du système, soit δS_{TM}^c cette contribution spécifique :

$$T\delta S_{\text{TM}}^c = - \sum_{k=1}^{\varphi} \mu_k dn_k \geq 0 \quad (71)$$

Ainsi, le transfert de matière entre phases s'effectue de manière réversible lorsque le terme δS_{TM}^c est nul, ce qui correspond aux conditions suivantes :

$$\sum_{k=1}^{\varphi} \mu_k dn_k = 0 \quad \text{avec} \quad \sum_{k=1}^{\varphi} dn_k = 0$$

[condition de fermeture de l'équation (68)] (72)

Le système des équations (72) doit être vérifié quels que soient le nombre de phases et les quantités de matières dn_k soit :

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_\varphi \quad (73)$$

La condition pour que le transfert de matière entre les phases ait lieu sans création d'entropie est donc que le corps pur possède le même potentiel chimique dans toutes les phases.

3.1.2 Conclusion : conditions d'équilibres entre phases d'un corps pur

En résumé, les conditions de l'équilibre entre phases d'un corps pur sont donc les suivantes :

uniformité de la température
uniformité de la pression
uniformité du potentiel chimique

} dans le système polyphasique

3.2 Règle des phases – Variance

3.2.1 Énoncé

Chaque phase k est caractérisée par trois variables intensives, T_k , P_k et μ_k , soit au total $q = 3\varphi$ variables intensives.

D'autre part, les conditions d'uniformité (64), (65) et (66) définissent $3(\varphi - 1)$ relations auxquelles il faut ajouter φ équations d'état (une par phase), ce qui fait au total $r = 4\varphi - 3$ relations indépendantes.

Finalement, le nombre de variables intensives indépendantes v est tel que :

$$v = q - r = 3 - \varphi \quad (74)$$

Le nombre v est appelé la **variance** ou le degré de liberté du corps pur. Son expression (74) est une forme simplifiée de la **règle des phases** formulée par **Gibbs** :

$$v = c + 2 - \varphi \quad (75)$$

dans laquelle c est le nombre de constituants présents dans un système polyphasique qui n'est le siège d'aucune réaction chimique.

Nous allons illustrer l'application de la règle des phases avec la représentation des états thermodynamiques du corps pur dans le plan (P, T) . Ce diagramme d'état, schématisé sur la figure 8, sera présenté plus en détail dans le paragraphe 5 (équilibres solides-fluides et solides-solides).

3.2.2 Conséquences et applications : représentation des propriétés du corps pur dans le plan (P, T)

v est un nombre entier positif ou nul ($0 \leq v \leq 2$). Dans le cas d'un corps pur, il ne peut donc exister plus de 3 phases en équilibre ($1 \leq \varphi \leq 3$).

■ 1^{er} cas : $\varphi = 1$ (corps pur monophasique)

Dans ce cas, la variance est $v = 2$. On retrouve le résultat fondamental déjà énoncé, à savoir que le nombre de degrés de liberté d'une phase uniforme est égal à 2 : les propriétés thermodynamiques de la phase sont décrites à l'aide de deux variables d'état intensives. L'état thermodynamique d'un système monophasique est ainsi représenté par un point quelconque dans le plan (P, T) , par exemple, le point M_2 de coordonnée (T_2, P_2) sur la figure 8.

■ 2^e cas : $\varphi = 2$ (corps pur diphasique)

On a un équilibre entre deux phases différentes du corps pur, notées phase (1) et phase (2). La variance est alors $v = 1$: la connaissance d'une seule variable intensive permet de fixer l'état du système. Il existe donc une **relation biunivoque entre P et T** , soit $P = P(T)$: lorsque la température est fixée par l'expérimentateur (par exemple, $T = T_1$ sur la figure 8), la pression est alors imposée ($P = P_1$ sur la figure 8), et réciproquement.

La courbe (C) de la figure 8 représente ainsi l'ensemble des états d'équilibre entre les phases (1) et (2) du corps pur. Les zones (I) et (II), de part et d'autre de la courbe d'équilibre, représentent respectivement le corps pur monophasique (pour lequel $v = 2$) dans la phase (1) et dans la phase (2).

Si, à partir d'un état d'équilibre diphasique (M_1), on effectue un chauffage isobare, le point représentatif du système se déplace alors jusqu'au point M_2 . Le corps pur est alors entièrement monophasique dans la phase 2, ce qui signifie que la phase (1) a disparu lors du chauffage. La phase (2) est la phase **stable à haute température** puisque le chauffage fait disparaître la phase (1). Un raisonnement équivalent nous montre que (2) est également la phase **stable à basse pression** et que la phase (1) est stable à haute pression et basse température.

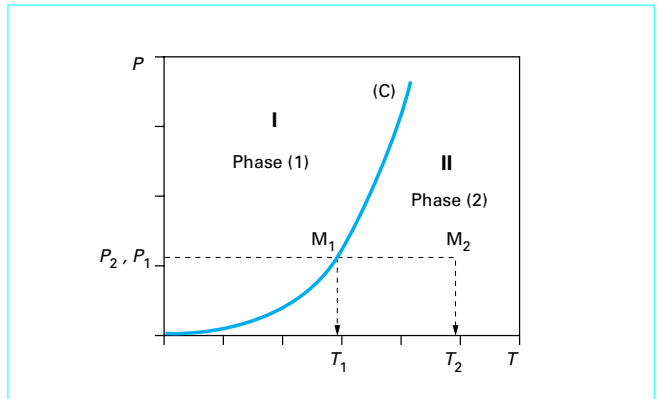


Figure 8 – Représentation schématique du diagramme (P, T) d'un corps pur

Il est également possible d'envisager une transformation dans laquelle les deux phases restent en équilibre, T et P variant alors simultanément de manière à rester sur la courbe d'équilibre. Une telle transformation, qui s'effectue sans création d'entropie puisque la condition d'équilibre $\mu_1 = \mu_2$ est vérifiée en tout point de la courbe (C), est un **déplacement réversible d'équilibre**.

■ 3^e cas : $\varphi = 3$ (corps pur triphasique)

Trois phases (1), (2) et (3) coexistent à la même température et à la même pression. Dans ce cas, la **variance est nulle** : aucune variable d'état intensive ne peut être fixée a priori. Ce système est un état invariant qui se réduit à un point unique dans le plan (P, T) : c'est le **point triple** dont les coordonnées dépendent du composé considéré. Nous présenterons plus en détail le point triple de quelques substances dans le paragraphe 5.

3.3 Transitions de phases

À température donnée, le changement de phase d'un corps pur s'effectue également à pression constante (règle des phases). On définit ainsi une **transition de phase** d'un corps pur comme une transformation **isobare** et **isotherme** qui fait passer le corps pur d'un état monophasique (1) vers un état monophasique (2).

3.3.1 Stabilité d'une phase

Une phase (1) est dite *stable* dans des conditions de température et de pression données si le transfert de matière spontané vers une autre phase (2) est impossible. Lors d'un transfert de matière de la phase (1) vers la phase (2), on a :

$$-dn_1 = dn_2 \geq 0$$

La condition d'un tel transfert est fournie par la relation (71) qui devient ici :

$$-\mu_1 dn_1 - \mu_2 dn_2 \geq 0$$

c'est-à-dire :

$$[\mu_1 - \mu_2] dn_2 \geq 0 \quad (76)$$

La relation (76) est vérifiée lorsque : $\mu_1 \geq \mu_2$. Dans ce cas, il y a transfert de matière de (1) vers (2) et c'est la phase (2) qui est stable. Dans le cas contraire, c'est la phase (1) qui l'est. Les deux phases sont en équilibre lorsque la condition d'uniformité du potentiel chimique est vérifiée : $\mu_1 = \mu_2$.

Dans des conditions de température et de pression données, la phase stable est celle qui a la **valeur la plus faible du potentiel chimique**. On peut également dire que la matière existe toujours dans la phase où son potentiel chimique est le plus bas.

En application de la condition de stabilité précédente, nous allons tracer l'allure des variations du potentiel chimique en fonction de la température et de la pression.

3.3.2 Variation isobare du potentiel chimique lors d'une transition de phases

À pression donnée $P = P^0$, la transition de phase a lieu à température constante $T = T_{tr}$. Dans chaque phase où il est susceptible d'exister [(1) et (2)], le potentiel chimique du corps pur est une **fonction décroissante de la température** puisque, d'après le tableau 2 de l'article [AF 4 040] :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s < 0 \tag{77}$$

Il en résulte la variation schématisée sur la figure 9 dans laquelle les phases stables sont celles qui ont le plus faible potentiel chimique à température et pression données :

- (1) est la phase stable lorsque $T < T_{tr}$;
- (2) est la phase stable lorsque $T > T_{tr}$.

À la température T_{tr} de la transition de phase, les deux phases sont en équilibre et le transfert de matière se fait réversiblement de l'une vers l'autre.

Les variations du potentiel chimique dans les phases stables sont représentées en trait continu. Les courbes en tireté correspondent à des états thermodynamiques qualifiés de **métastables**. Un corps pur dans un état métastable se trouve dans une phase qui n'est pas thermodynamiquement la plus stable, puisqu'il existe, à la même température et à la même pression, une autre phase qui possède un potentiel chimique plus faible.

■ Application à la fusion isobare du corps pur

Le comportement décrit sur la figure 9 peut être illustré par le cas particulier de la transition solide-liquide (fusion). À pression donnée, la température de fusion, $T_{tr} = T_{fus}$, représente la température d'équilibre entre les phases liquide et solide. Au-dessus de la température de fusion, la phase liquide est stable, alors que, au-dessous, c'est la phase solide qui l'est.

Un refroidissement isobare fait normalement apparaître le solide dès que la température atteint la valeur $T = T_{fus}$. Il est cependant possible, dans certaines conditions particulières, de retarder l'apparition du cristal et de refroidir le composé jusqu'à une température inférieure à la température de fusion sans que le corps pur ait cessé d'être liquide. C'est le phénomène bien connu de surfusion. On obtient alors un liquide **surfondu** qui se trouve dans un état métastable, représenté sur la courbe en tireté. La solidification de ce liquide surfondu est généralement spontanée si on lui fait subir une très légère perturbation qui permette de faire passer le corps pur dans son état thermodynamique stable.

3.3.3 Variation isotherme du potentiel chimique avec la pression

À température donnée $T = T_0$, la transition de phase réversible entre les phases (1) et (2) a lieu à pression constante, $P = P_{tr}$. D'après la relation (49) :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T=T_0} = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T=T_0} = v > 0$$

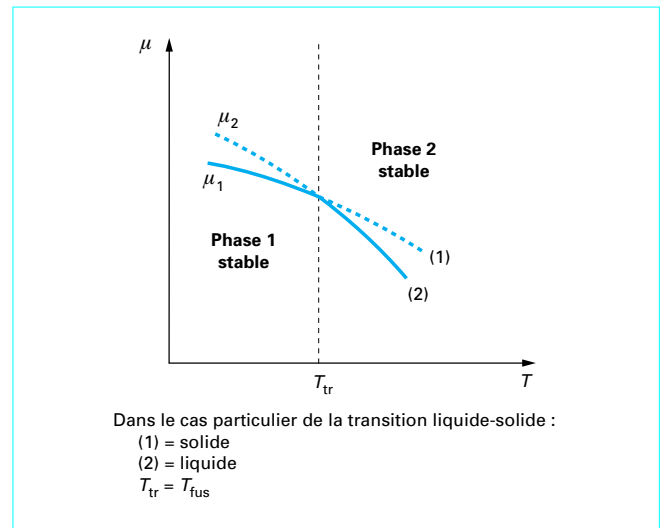


Figure 9 – Variation isobare du potentiel chimique d'un corps pur

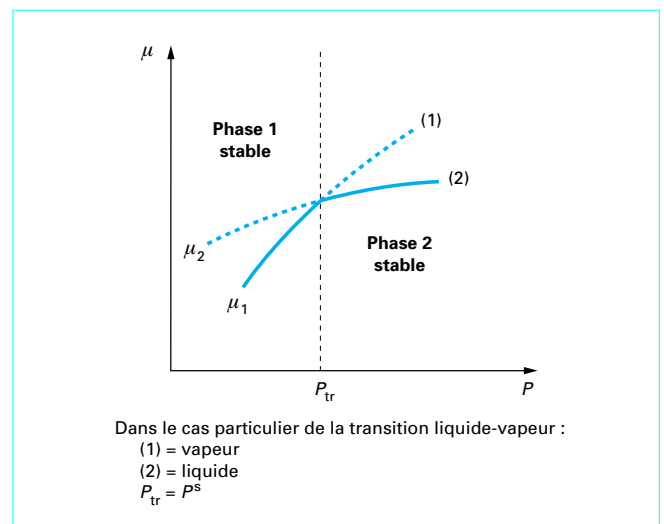


Figure 10 – Variation isotherme du potentiel chimique d'un corps pur

Le potentiel chimique du corps pur est une **fonction croissante** de la pression dans une phase donnée, ce qui est représenté par les variations schématisées sur la figure 10. De la même manière que sur la figure 9, les potentiels chimiques des phases stables (phase (1) pour $P < P_{tr}$ et phase (2) pour $P > P_{tr}$) sont représentés en trait continu et les états métastables sont en tireté.

■ Application à la vaporisation isotherme du corps pur

Il est possible de transformer un liquide en vapeur par simple détente isotherme (cf. § 2.1). À température donnée, la transition réversible a lieu à la pression de vapeur saturante, $P_{tr} = P^s$. La phase (1) stable pour $P < P^s$ est la vapeur tandis que la phase (2) stable pour $P > P^s$ est le liquide.

La pente de la courbe isotherme dans la phase liquide est considérablement moins grande que celle dans la vapeur puisque le volume molaire d'un liquide est très inférieur à celui d'un gaz.

Exemple : dans le cas d'un gaz parfait à $T_0 = 25\text{ °C}$, la variation du potentiel chimique entre les pressions $P_1 = 1\text{ bar}$ et $P_2 = 10\text{ bar}$ est donnée par l'expression (6) :

$$g^*(T_0, P_2) - g^*(T_0, P_1) = RT_0 \ln \frac{P_2}{P_1} \approx 5\,700\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dans le cas d'un liquide, le volume molaire à 25 °C entre 1 et 10 bar peut être considéré comme constant : c'est l'hypothèse, réaliste, du *liquide incompressible*. Dans le cas de l'eau, par exemple, $v(\text{H}_2\text{O}\text{ liquide}, 25\text{ °C}) = 18\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et la variation correspondante du potentiel chimique est donc :

$$g(P_2) - g(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} v dP = v(P_2 - P_1) \approx 16\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ce qui est très inférieur à la valeur calculée dans le cas du gaz parfait.

On admet donc souvent que le potentiel chimique d'un liquide et, de manière plus générale, d'un corps pur condensé, est indépendant de la pression.

3.4 Transition du premier ordre

Lors d'une transformation 1-2 caractérisée par la température T_{tr} et la pression P_{tr} , le potentiel chimique est uniforme dans les deux phases en équilibre et ne subit pas de discontinuité. Dans une transition de phase du **1^{er} ordre**, ou *transformation de première espèce*, les dérivées premières du potentiel chimique par rapport à la température (l'entropie et l'enthalpie molaire) et par rapport à la pression (le volume molaire) subissent par contre une variation discontinue lors de la transformation, ainsi qu'il est illustré sur les figures 11 et 12 :

$$s_{1,T_{tr}} \neq s_{2,T_{tr}} \quad h_{1,T_{tr}} \neq h_{2,T_{tr}} \quad \text{et} \quad v_{1,P_{tr}} \neq v_{2,P_{tr}} \quad (78)$$

Par voie de conséquence, toutes les dérivées du potentiel chimique d'ordre supérieur à un (capacités thermiques, coefficient de dilatation isobare $\alpha...$) ont également des variations discontinues.

3.4.1 Grandeurs de transitions de phases

Les grandeurs de transitions de phases sont définies comme les différences entre les grandeurs molaires du corps pur dans la phase (1) et dans la phase (2) à l'équilibre, dans les conditions (P_{tr}, T_{tr}) . Dans le cas d'une transformation de première espèce, l'entropie, l'enthalpie et le volume de transition de phases sont des grandeurs non nulles :

$$\begin{cases} \text{entropie de transition : } \Delta_{tr}S = s_{2,T_{tr},P_{tr}} - s_{1,T_{tr},P_{tr}} \neq 0 \\ \text{enthalpie de transition : } \Delta_{tr}H = h_{2,T_{tr},P_{tr}} - h_{1,T_{tr},P_{tr}} \neq 0 \\ \text{volume de transition : } \Delta_{tr}V = v_{2,T_{tr},P_{tr}} - v_{1,T_{tr},P_{tr}} \neq 0 \end{cases} \quad (79)$$

La condition d'équilibre (73) qui peut s'écrire :

$$h_{1,T_{tr},P_{tr}} - T_{tr}s_{1,T_{tr},P_{tr}} = h_{2,T_{tr},P_{tr}} - T_{tr}s_{2,T_{tr},P_{tr}}$$

donne une relation entre l'enthalpie et l'entropie de transition dans les conditions d'équilibre (P_{tr}, T_{tr}) :

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}} \quad (80)$$

3.4.2 Relation de Clapeyron

Le long de la courbe d'équilibre $P = P(T)$ d'un système diphasique (cf. figure 8), les contraintes suivantes sont respectées :

$$\mu_{1,T,P} = \mu_{2,T,P} \quad \text{et} \quad d\mu_{1,T,P} = d\mu_{2,T,P}$$

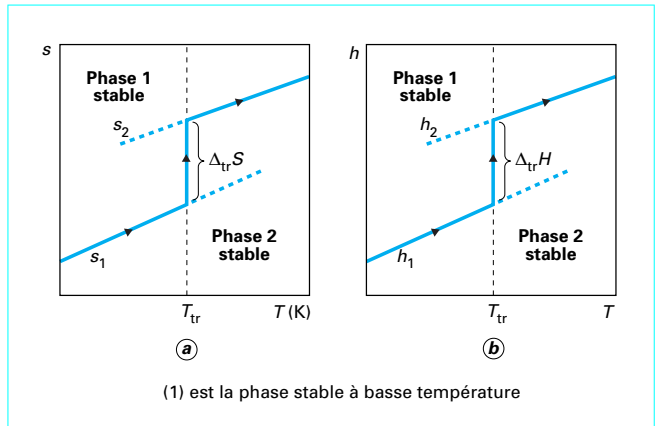


Figure 11 – Variations isobares de l'entropie molaire (a) et de l'enthalpie molaire (b) d'un corps pur subissant une transformation de 1^{er} espèce

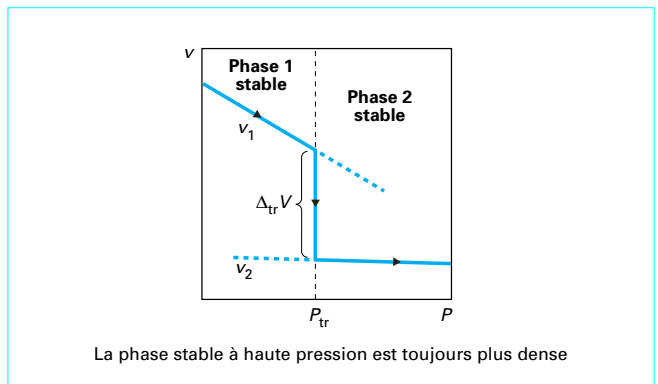


Figure 12 – Variations isothermes du volume molaire d'un corps pur subissant une transformation de 1^{er} espèce

d'où :

$$-s_{1,T,P} dT + v_{1,T,P} dP = -s_{2,T,P} dT + v_{2,T,P} dP$$

Dans le cas d'une transition du 1^{er} ordre, on en déduit la **relation de Clapeyron** qui fournit la pente de la tangente à la courbe $P = P(T)$:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{éq}} = \frac{s_{2,T,P} - s_{1,T,P}}{v_{2,T,P} - v_{1,T,P}} = \frac{\Delta_{tr}S}{\Delta_{tr}V}$$

et d'après la relation (80), il vient :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{éq}} = \frac{\Delta_{tr}H}{T\Delta_{tr}V} \quad (81)$$

3.4.3 Application : modélisation du corps pur diphasique

Le long de la courbe d'équilibre (C) de la figure 8, un corps pur peut exister sous deux phases distinctes et, dans le cas où la transformation entre ces deux phases est de première espèce, le modèle de représentation du corps pur diphasique est illustré par le schéma de la figure 13.

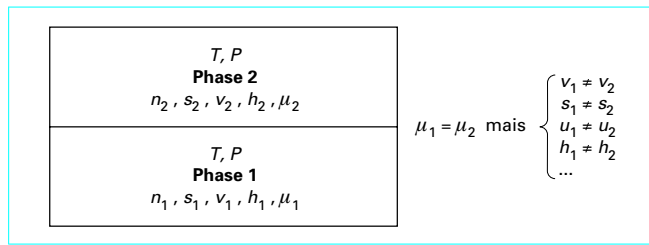


Figure 13 – Modèle de représentation d'un corps pur diphasique

À la température T , la pression P de l'équilibre diphasique, ainsi que les grandeurs molaires dans chacune des phases, ont des valeurs imposées par la règle des phases. Cependant, alors que P et T sont considérées comme uniformes, les grandeurs molaires intensives telles que, par exemple, le volume molaire v , l'énergie interne molaire u , l'enthalpie molaire h , la capacité thermique molaire C_p et l'entropie molaire s , sont différentes dans les deux phases, à l'exception, évidemment, du potentiel chimique, c'est-à-dire de l'énergie de Gibbs molaire $g = \mu$.

Toutes les grandeurs extensives du système total, U, V, S, n, m, \dots vérifient la règle d'additivité (63) :

$$\begin{cases} n_1 + n_2 = n \\ m_1 + m_2 = m \\ U_1 + U_2 = U \\ V_1 + V_2 = V \\ S_1 + S_2 = S \\ \dots \end{cases}$$

Les grandeurs extensives dans chaque phase U_i, V_i, S_i, \dots peuvent s'exprimer en fonction des quantités de matières n_i (ou des masses m_i) et des grandeurs molaires u_i, v_i, s_i, \dots (ou des grandeurs massiques $\bar{U}_i, \bar{V}_i, \bar{S}_i, \dots$) correspondantes. Dans le cas du volume total, on a par exemple :

$$\begin{aligned} V &= n_1 v_1 + n_2 v_2 \\ V &= m_1 \bar{V}_1 + m_2 \bar{V}_2 \end{aligned} \quad (82)$$

avec v_i et \bar{V}_i volumes molaire et massique du corps pur dans la phase i .

On peut également définir les **volumes molaire** v et **massique** \bar{V} **globaux** du système :

$$\begin{aligned} v &= \frac{V}{n} = \frac{V}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} v_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} v_2 \\ \bar{V} &= \frac{V}{m} = \frac{V}{m_1 + m_2} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \bar{V}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \bar{V}_2 \end{aligned}$$

ainsi que les rapports $X_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{m_1}{m}$ et $X_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{m_2}{m}$ qui représentent les proportions molaires (ou massiques) relatives du constituant dans chaque phase. Comme $X_1 + X_2 = 1$, il vient :

$$\begin{aligned} v &= X_1 v_1 + [1 - X_1] v_2 \\ \bar{V} &= X_1 \bar{V}_1 + [1 - X_1] \bar{V}_2 \end{aligned} \quad (83)$$

Les relations (77) précédentes peuvent s'écrire quelles que soient les grandeurs molaires z considérées, avec $z = v$ ou $z = h$ ou $z = u$ ou $z = s$ ou $z = C_p$:

$$z = X_1 z_1 + [1 - X_1] z_2 \quad (84)$$

ou quelles que soient les grandeurs massiques $\bar{Z} (\bar{Z} = \bar{H}, \bar{V}, \bar{U}, \bar{S}, \dots)$:

$$\bar{Z} = X_1 \bar{Z}_1 + [1 - X_1] \bar{Z}_2 \quad (85)$$

Si la quantité totale de matière dans le système n (ou la masse totale du système m) est connue, la quantité de matière (ou la masse) présente dans chaque phase est déterminée à partir des relations générales (78) par la simple connaissance des grandeurs molaires z, z_1 et z_2 (ou des grandeurs massiques \bar{Z}, \bar{Z}_1 et \bar{Z}_2) :

$$X_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{m_1}{m} = \frac{z - z_2}{z_1 - z_2} = \frac{\bar{Z} - \bar{Z}_2}{\bar{Z}_1 - \bar{Z}_2} \quad (86)$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{m_2}{m} = 1 - X_1 = \frac{z_1 - z}{z_1 - z_2} = \frac{\bar{Z}_1 - \bar{Z}}{\bar{Z}_1 - \bar{Z}_2} \quad (87)$$

et donc :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{X_1}{X_2} = \frac{z - z_2}{z_1 - z} = \frac{\bar{Z} - \bar{Z}_2}{\bar{Z}_1 - \bar{Z}} \quad (88)$$

La relation (88) traduit une règle simple de lecture de diagramme d'état appelée **règle des moments**, que nous précisons dans le paragraphe 4 (équilibres liquide-vapeur).

4. Équilibre liquide/vapeur du corps pur

4.1 Introduction : le point critique

La transition liquide/vapeur peut être considérée comme une transformation de 1^{re} espèce dans laquelle les enthalpies (ou entropies) et les volumes de vaporisation sont reliés entre eux par l'équation de Clapeyron. De même, la variation isotherme du volume en fonction de la pression suit l'allure représentée sur la figure 12 (ou sur la figure 3) : la phase stable à haute pression, c'est-à-dire la phase qui possède la plus forte masse volumique, est le liquide, tandis que le vapeur n'existe que sous basse pression, pour des valeurs élevées du volume molaire.

Cependant, il a déjà été montré (§ 2.1.1) que cette transition de phases n'existe qu'à des températures (ou des pressions) inférieures à la température critique (ou la pression critique) du composé. Les états d'équilibres diphasiques liquide/vapeur sont donc situés sur une surface (P, v, T) limitée dans sa partie supérieure par le point critique de coordonnées (P_c, v_c, T_c) .

Un corps pur à son point critique possède à la fois les propriétés d'un système diphasique et d'un système monophasique. C'est, en effet, le dernier point de la zone diphasique qui présente la transition liquide-vapeur, mais c'est également le premier point à partir duquel le liquide et la vapeur deviennent indiscernables pour former un fluide supercritique. Cette particularité confère à ce point, et à son voisinage immédiat, des propriétés thermodynamiques remarquables. Ainsi, le coefficient de compressibilité isotherme :

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

est infini au point critique puisque l'isotherme critique dans le plan (P, v) admet en ce point une tangente horizontale et un point d'inflexion. Cette propriété est d'ailleurs propre à tout système diphasique à l'intérieur de la courbe de saturation. Par voie de conséquence, le coefficient de dilatation :

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

l'est aussi, compte tenu de la relation :

$$\alpha = \kappa_T \beta P$$

D'autre part, dans la région proche du point critique, les masses volumiques des phases liquide et vapeur sont très proches et le mélange diphasique se présente en fait comme un brouillard de gouttelettes liquides en suspension dans la vapeur, ce qui provoque une forte diffusion de la lumière. Ce phénomène, appelé opalescence critique, cesse lorsque le système devient monophasique. La détection fine de sa disparition (ou de son apparition) permet ainsi de déterminer la température critique avec une bonne précision.

4.2 Courbes de saturation

La projection de la nappe d'équilibre dans le plan (P, v) définit une courbe de saturation, déjà représentée dans le cas du gaz carbonique (figure 3). Nous la reproduisons ci-après de manière simplifiée (figure 14a) en lui juxtaposant sa projection dans le plan (P, T) qui donne en fait la variation de la pression de vapeur saturante P^s du composé en fonction de la température (figure 14b). La température d'équilibre sous la pression atmosphérique $P = 101\,325\text{ Pa}$ est la **température d'ébullition normale**, notée T_{eb} . À une température subcritique $T < T_c$, représentée sur les figures 14, les points L et G représentent respectivement les états à l'équilibre sous la même pression P^s , c'est-à-dire le liquide bouillant, de volume molaire v_L , et la vapeur saturante, de volume molaire v_G . Un corps pur peut exister sous différents états suivant la valeur de son volume molaire v :

— $v > v_G$ (point A) : le corps pur est monophasique vapeur (vapeur sèche) et sa pression est telle que $P < P^s$;

— $v > v_L$ (point B) : le corps pur est monophasique liquide (liquide comprimé) et sa pression est telle que $P > P^s$;

— $v_L \leq v \leq v_G$ (points G, L et I) : le corps pur est un mélange de liquide et de vapeur à l'équilibre. Les proportions relatives de ces phases peuvent être calculées par application de la règle des moments (88). La pression dans le système est alors égale à la pression de vapeur saturante.

Exemple : dans un récipient initialement vide, de volume 15 L, on introduit 1,5 kg d'éthane à la température $T_1 = 0^\circ\text{C}$. À l'aide des données ci-dessous, caractériser complètement le système.

Données : équilibre liquide/vapeur de l'éthane à 0°C :

- pression de vapeur saturante $P^s = 23,2\text{ bar}$;
- volume molaire du liquide bouillant $v_L = 76,6\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- volume molaire de la vapeur saturante $v_G = 665,3\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Sachant que la température critique de l'éthane est $T_c = 305,4\text{ K}$, l'isotherme T_1 est subcritique ($T_1 < T_c$). Le composé sera dans un état diphasique si son volume molaire global est compris entre celui de la vapeur saturante et celui du liquide bouillant :

$$v = \frac{V}{n} = \frac{VM}{m}$$

avec $m = 1\,500\text{ g}$,
 $M = 30\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (masse molaire de l'éthane),
 $V = 15\text{ L}$.

Donc $n = 50\text{ moles}$ et $v = 300\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow v_L \leq v \leq v_G \Rightarrow$ le système est diphasique liquide/vapeur \Rightarrow la pression à l'intérieur du récipient est $P = P^s = 23,2\text{ bar}$.

Les relations (86) et (87) permettent de calculer les proportions des phases liquide X_L et vapeur X_G présentes dans le récipient :

$$\begin{cases} X_L = \frac{v - v_G}{v_G - v_L} = 0,621 & \Rightarrow 62,1\% \text{ (massique ou molaire) de liquide} \\ X_G = 1 - X_L = 0,379 & \text{et } 37,9\% \text{ de vapeur.} \end{cases}$$

La quantité de matière de liquide dans le récipient est :
 $n_L = X_L n = 31,03\text{ moles}$

La quantité de matière de vapeur dans le récipient est :
 $n_G = X_G n = n - n_L = 18,97\text{ moles}$

La masse de liquide dans le récipient est :
 $m_L = n_L M = X_L m = 930,8\text{ g}$

La masse de vapeur dans le récipient est :
 $m_G = n_G M = X_G m = 569,2\text{ g}$

Le volume total occupé par la phase liquide est :
 $V_L = v_L n_L = 2,4\text{ L}$

Le volume total occupé par la phase vapeur est :
 $V_G = V - V_L = v_G n_G = 12,6\text{ L}$

■ Expérience des tubes de Natterer

Les points P, Q et I de la figure 15 représentent trois états diphasiques différents à la même température et à la même pression : le volume molaire au point I est tel que $v_I = v_c$. Les volumes molaires aux points P et Q, v_P et v_Q , sont tels que : $v_P < v_c(v_I) < v_Q$. Le système au point P possède donc la quantité de liquide la plus importante tandis que le système au point Q possède la plus forte proportion de vapeur. Le chauffage isochore de ces trois systèmes dans des tubes scellés fait apparaître des comportements différents.

● En chauffant à **volume constant le système au point P**, c'est-à-dire le long d'un trajet vertical PP' , on aboutit, à la température de l'isotherme passant par P', à un système qui ne contient plus que du liquide bouillant : dans le tube, le ménisque caractéristique de la séparation liquide/vapeur s'élève progressivement et finit par disparaître une fois le sommet atteint. Le chauffage à partir du point P provoque donc la dilatation du liquide présent dans le système.

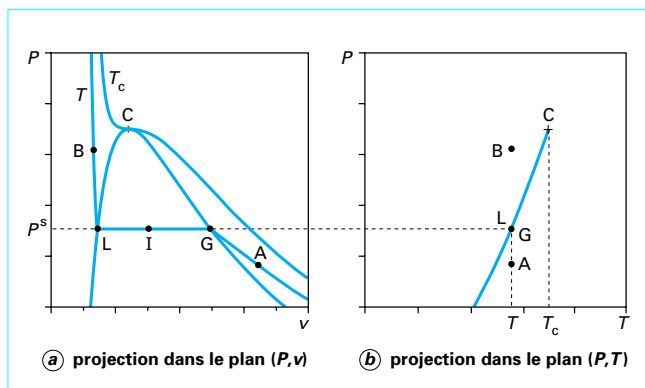


Figure 14 - Courbes de saturation du gaz carbonique

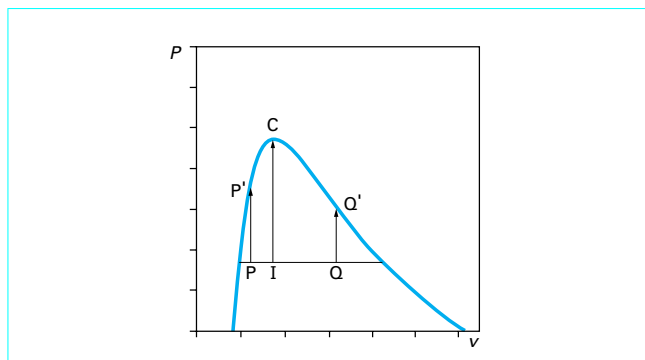


Figure 15 - Expérience des tubes de Natterer

● Un chauffage le long du **trajet vertical isochore QQ'** conduit à un système dont la température est celle de l'isotherme passant par Q' et qui contient uniquement de la vapeur saturante. Dans ce cas, la vaporisation du liquide se fait au détriment de sa dilatation si bien que, à la fin du chauffage, il ne reste plus trace du liquide dans le tube : au cours du processus, le ménisque descend progressivement le long du tube et finit par disparaître.

● Le chauffage à partir de la verticale du **point critique le long de la ligne IC** est tel que les phénomènes de dilatation et de vaporisation du liquide s'effectuent de manière identique : la proportion relative de liquide et de vapeur ne varie pas au cours du processus et, par conséquent, le déplacement du ménisque apparaît comme très limité. À l'approche du point critique, celui-ci devient nébuleux (phénomène d'opalescence critique) puis disparaît lorsque la température critique est atteinte : le tube contient alors un fluide supercritique.

■ **Détermination des valeurs critiques**

L'expérience des tubes de Natterer décrite ici, permet de **déterminer la température critique d'un corps pur**. Il s'agit d'étudier différents remplissages de tube de manière à définir le plus précisément possible la position du point I à la verticale du point critique, pour lequel la température de disparition du ménisque est maximale. La réapparition de l'opalescence critique au cours d'un refroidissement très lent permet alors de fixer la valeur de T_c avec une excellente précision. A partir de T_c , la **pression critique** peut alors être évaluée par extrapolation de la courbe de tension de vapeur (comme celle présentée figure 14b).

La figure 16 représente la courbe de saturation du gaz carbonique dans le plan (masse volumique, température). Il apparaît clairement que la moyenne des masses volumiques du liquide bouillant et de la vapeur saturante est une fonction pratiquement linéaire de la température : c'est la **loi du diamètre rectiligne**. L'intersection de cette droite avec la verticale $T = T_c$ permet la détermination du volume molaire critique.

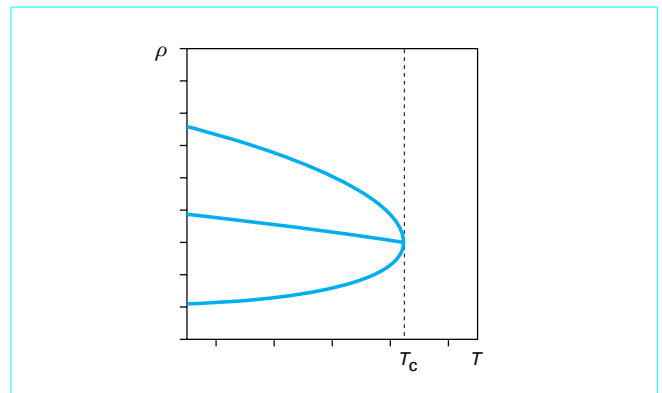


Figure 16 – Courbe de saturation du gaz carbonique dans le plan (ρ, T)

4.3 Représentation de l'équilibre liquide/vapeur au moyen d'une équation d'état

Les états thermodynamiques (P, v) prévus par l'équation de Van der Waals (35) à une température subcritique sont rapportés sur la figure 17. Il peut exister trois valeurs distinctes du volume correspondant à la même pression (par exemple, L, I et G), ce qui n'est pas surprenant car l'expression est de degré 3 en v .

L'arc NM de l'isotherme correspond à des états monophasiques pour lesquels le coefficient de compressibilité κ_T est **négalif** (La courbe $P(v)$ est croissante). Or, il est possible de montrer que les coefficients de compressibilité des substances réelles sont forcément **positifs** [9] [10] [11]. Dans le cas contraire, les états envisagés sont **mécaniquement instables** et ne sont **jamais observés** : ils sont donc remplacés par des états diphasiques liquide-vapeur représentés sur l'horizontale LG.

Les portions LN et MG sont physiquement réalistes et expérimentalement observables car elles correspondent à des états qui ont un coefficient de compressibilité positif. Néanmoins, ce sont des états **métastables** car il est également possible de montrer [9] qu'il existe des états diphasiques (ceux de l'horizontale LG) thermodynamiquement plus stables qu'eux. L'arc LN correspond à des états de liquide métastable (liquide sous-détendu), en retard par rapport à l'évaporation. L'arc MG correspond, lui, à des états de vapeur métastable (vapeur sursaturée) en retard par rapport à la condensation.

Finalement, l'isotherme de la figure 17 comprend donc les parties suivantes :

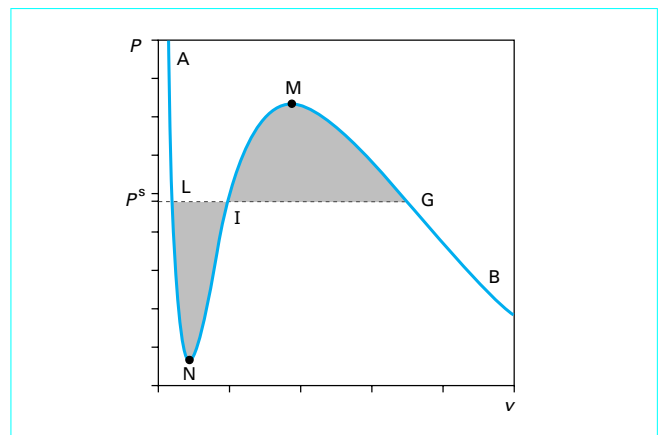


Figure 17 – Isotherme 280 K de l'éthane dans le plan (P, v)

- l'arc AL qui représente les états monophasiques liquides du fluide (liquide comprimé) ;
- l'arc GB qui représente les états monophasiques gazeux du fluide (vapeur sèche) ;
- le point L du liquide bouillant ;
- le point G de la vapeur saturante ;
- le segment LG des états diphasiques liquide/vapeur.

Appliquée à l'équilibre liquide/vapeur, la condition (73) s'écrit :

$$g_L(T, P^s, v_L) = g_G(T, P^s, v_G)$$

Introduisant le potentiel chimique résiduel (50), il vient :

$$\begin{aligned} g_G(T, P^s, v_G) &= g^*(T, P^s) + \int_0^{P^s, v_G} \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP \\ &= g_L(T, P^s, v_L) = g^*(T, P^s) + \int_0^{P^s, v_L} \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP \end{aligned}$$

c'est-à-dire :

$$\int_{P^s, v_L}^{P^s, v_G} v dP = 0 \tag{89}$$

L'horizontale LG qui détermine la pression de vapeur P^s du composé à la température considérée délimite donc entre elle et l'isotherme deux aires égales LNI et IMG : c'est le **théorème de Maxwell**.

Les volumes molaires de la vapeur et du liquide à l'équilibre, v_L et v_G , calculés à la pression P^s , correspondent respectivement à la plus petite et à la plus grande racine de l'équation d'état. La valeur intermédiaire du volume, qui ne correspond à aucun état physique réaliste, n'est pas prise en compte. Parmi toutes les équations d'état existant dans la littérature, les équations $v(P)$, explicites en v (comme celle du viriel tronqué), ne peuvent pas faire correspondre au moins deux valeurs différentes du volume à une même pression. Ces modèles sont donc incapables de calculer un équilibre liquide/vapeur et seront donc, pour cet usage, abandonnés au profit des expressions cubiques explicites en P , comme celle de Van der Waals.

Utilisée dans sa forme originale (35), l'équation de Van der Waals est incapable de représenter correctement les pressions de vapeur des composés purs. Il est préférable d'utiliser des équations d'état cubiques modifiées, notamment les versions dans lesquelles le paramètre « a » de la partie attractive est une fonction de la température, et non pas une constante. Les équations proposées par Peng et Robinson [6] ou par Redlich, Kwong et Soave [8] sont ainsi largement utilisées en thermodynamique appliquée.

4.4 Équilibre liquide/vapeur et équation de Clapeyron

La valeur de la pression de saturation d'un corps pur dépend de sa température : la pente de la courbe d'équilibre liquide/vapeur dans le plan P, T (figure 14b) est fixée par la relation de Clapeyron (81) :

$$\frac{dP^s}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T(v_G - v_L)} \quad (90)$$

dans laquelle $\Delta_{\text{vap}}H$ et $\Delta_{\text{vap}}V$ sont respectivement l'enthalpie et le volume molaire de vaporisation. L'enthalpie de vaporisation correspond à la quantité de chaleur à fournir à température et pression constante pour faire passer entièrement, et de manière réversible, une mole de corps pur de l'état liquide à l'état vapeur. De même, le volume de vaporisation est la variation de volume qui accompagne le passage de l'état liquide à l'état gazeux. On peut également définir la variation du facteur de compressibilité due à la vaporisation :

$$\Delta_{\text{vap}}z = z(G, T, P^s) - z(L, T, P^s) = z_G - z_L = \frac{(v_G - v_L)P^s}{RT} \quad (91)$$

Les grandeurs de vaporisation ont des propriétés remarquables :

— elles sont généralement positives (par exemple, $h_G > h_L$ et $v_G > v_L$) : la pression de vapeur est donc toujours une fonction croissante de la température ainsi que l'indique la figure 14b ;

— ce sont des fonctions décroissantes de la température qui s'annulent au point critique avec une tangente de pente infinie. La pente de la courbe d'équilibre $P^s(T)$ au point critique est donc a priori indéterminée : $\left(\frac{dP^s}{dT}\right)_c = \frac{0}{0}$. Cependant, l'expérience (Riedel) montre que cette limite admet une valeur finie (figure 14b) ;

— la figure 18 montre les variations du rapport $r_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{\Delta_{\text{vap}}z}$ dans le cas de l'eau.

Contrairement aux autres grandeurs de vaporisation, r_{vap} a une valeur finie non nulle au point critique et subit une variation beaucoup moins importante en fonction de la température. Introduisant le rapport r_{vap} dans l'équation de Clapeyron (81) :

$$\frac{dP^s}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2\Delta_{\text{vap}}z} P^s = \frac{r_{\text{vap}}P^s}{RT^2}$$

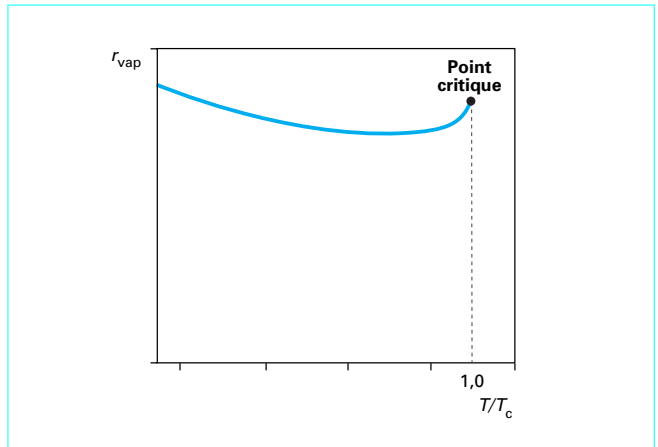


Figure 18 – Fonction $r_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{\Delta_{\text{vap}}z}$ dans le cas de l'eau

on obtient l'équation différentielle suivante qui peut être intégrée en supposant que r_{vap} ne varie pratiquement pas avec la température :

$$d(\ln P^s) = \frac{r_{\text{vap}}}{RT^2} dT \Rightarrow \ln P^s = -\frac{r_{\text{vap}}}{RT} + Cte \quad (92)$$

4.5 Application de la relation de Clapeyron : pressions de vapeur et grandeurs de vaporisation

Le lecteur pourra trouver dans le traité Constantes physico-chimiques des Techniques de l'Ingénieur des valeurs expérimentales de pressions de vapeur de nombreux composés organiques [2] ainsi que des températures et enthalpies d'ébullition de nombreux composés minéraux [3]. Il existe cependant des relations simples, de nature empirique ou basées sur l'application de la relation de Clapeyron, qui permettent de calculer ces grandeurs avec une précision convenable.

4.5.1 Pressions de vapeur

La forme intégrée (92) de la relation de Clapeyron indique qu'en première approximation $\ln(P^s)$ est linéaire en fonction de $1/T$:

$$\ln P^s = A - \frac{B}{T} \quad (93)$$

Dans la relation (93), P^s est en fait la mesure adimensionnelle de la pression de vapeur dans une unité préalablement définie (cf. [AF 4 040, § 1.4.3]). La valeur du paramètre A dépend donc de l'unité choisie. A et B sont généralement déterminés à partir de deux valeurs particulières de la pression de vapeur à deux températures différentes :

$$\begin{cases} B = \ln\left(\frac{P_1^s}{P_2^s}\right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^{-1} \text{ (en K)} \\ A = \ln P_1^s + \frac{B}{T_1} \text{ (unité imposée par celle de } P^s) \end{cases} \quad (94)$$

L'équation (93) permet de calculer la pression de vapeur à n'importe quelle température comprise entre T_1 et T_2 . Il est recommandé d'utiliser cette expression uniquement en interpolation et pas en extrapolation. La précision de (93) dépend de l'intervalle de température considéré. Ainsi, lorsque le domaine d'interpolation est réduit (T_1 est proche de T_2), la pression de vapeur à la température T est estimée avec une excellente précision. Par contre, lorsque l'intervalle de température est important (par exemple $T_1 = T_{eb}$ et $T_2 = T_c$), l'erreur relative commise peut atteindre quelques pourcent.

Exemple : à l'aide du tableau 3 [13], on peut estimer respectivement les pressions de vapeur de l'eau à $T = 110\text{ °C}$ et $T = 300\text{ °C}$.

- La pression de vapeur à $T = 110\text{ °C} = 383,15\text{ K}$ s'estime par interpolation entre $T_1 = 100\text{ °C} = 373,15\text{ K}$ et $T_2 = 120\text{ °C} = 393,15\text{ K}$. On obtient alors, d'après (94) :

$$B = 4\,937,77 \text{ et } A = 13,246 \text{ (avec une pression exprimée en bars).}$$

L'application de (93) conduit à :

$$P^s = 1,4312 \text{ bar (valeur expérimentale : } 1,4327 \text{ bar, soit une erreur relative de } 0,1\% \text{).}$$

- La pression de vapeur à $T = 300\text{ °C} = 573,15\text{ K}$ s'estime par interpolation dans un très large domaine de température, c'est-à-dire entre $T_1 = 100\text{ °C} = 373,15\text{ K}$ et $T_2 = T_c = 374,15\text{ °C} = 647,3\text{ K}$. On obtient alors :

$$B = 4\,745,25 \text{ K et } A = 12,729\,9 \text{ (pression en bars).}$$

Et, par conséquent, $P^s = 85,68 \text{ bar}$ (valeur expérimentale : $85,927 \text{ bar}$, soit une erreur relative de $0,3\%$).

Tableau 3 – Pressions de vapeur de l'eau

Pression.....(bar)	1,01325	1,9854	221,20 (P_c)
Température.....(°C)	100 (ébullition)	120	374,15 (T_c)

Il existe de nombreuses expressions empiriques permettant de représenter et de calculer précisément la pression de vapeur à une température donnée (cf., par exemple, [2]). La plus connue est celle d'Antoine :

$$\ln P^s = A - \frac{B}{C+T} \tag{95}$$

dans laquelle les coefficients A , B et C , dont les valeurs numériques dépendent des unités de pression et de température, sont ajustés pour chaque composé sur des pressions de vapeur expérimentales.

4.5.2 Entropies et enthalpies de vaporisation

L'entropie de vaporisation représente l'augmentation du désordre provoqué par le passage de l'état liquide à l'état vapeur. En première approximation, l'entropie normale d'ébullition, c'est-à-dire l'entropie de vaporisation à la température d'ébullition sous la pression normale $P = 101\,325 \text{ Pa}$, peut être grossièrement représentée par la vieille loi de **Trouton** :

$$\Delta_{eb}S(T_{eb}) = 10 R \text{ quel que soit le composé considéré} \tag{96}$$

Cette valeur unique d'environ $80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est en fait une valeur moyenne, car $\Delta_{eb}S$ a tendance à augmenter avec la température d'ébullition. La règle de **Kistiakovski**, qui tient compte de cette évolution, donne ainsi une approximation plus précise de l'entropie d'ébullition :

$$\Delta_{eb}S(T_{eb}) = R(4,4 + \ln T_{eb}) \text{ (avec } T_{eb} \text{ exprimée en K)} \tag{97}$$

De plus, l'entropie de vaporisation dépend également beaucoup du composé considéré. Par exemple, dans le cas des composés autoassociés tels que les alcools et l'eau, le passage en phase vapeur s'accompagne d'une rupture des associations moléculaires, ce qui provoque une augmentation encore plus importante du désordre et entraîne donc une valeur anormalement élevée de l'entropie de vaporisation. Certaines expressions empiriques permettent de tenir compte de la nature chimique du composé comme, par exemple, celle proposée par Vétére (cf. référence [4]).

Lorsque l'entropie (ou l'enthalpie) de vaporisation est connue à une température T_0 (par exemple, à la température d'ébullition), la règle empirique de **Watson** permet de l'estimer à toutes températures :

$$\Delta_{vap}H(T) = \Delta_{vap}H(T_0) \left[\frac{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{0,375}}{1 - \left(\frac{T_0}{T_c}\right)} \right] \tag{98}$$

Il est également possible de calculer l'enthalpie (ou l'entropie) de vaporisation à la température T à partir de la relation de **Clapeyron** (90) si l'on dispose d'une loi donnant la variation de la pression de vapeur avec la température [par exemple, (95)] et des valeurs de volumes du liquide et du gaz en équilibre à cette température. On a ainsi :

$$\Delta_{vap}H(T) = T \Delta_{vap}S(T) = T(v_G - v_L) \frac{dP^s}{dT} \tag{99}$$

Exemple : les pressions de vapeur du méthanol sont calculées à partir de l'équation d'Antoine (95) :

$$\ln(P^s) = A - \frac{B}{C+T} \begin{cases} A = 11,9664 \\ B = 3\,626,55 \\ C = -34,29 \end{cases}$$

avec P^s en bars et, T en kelvins.

Estimer l'enthalpie de vaporisation du méthanol à $T = 80\text{ °C}$.

$A T = 353,15 \text{ K}$, $P^s = 1,8 \text{ bar}$, donc le gaz peut être considéré comme parfait et $v_G \approx \frac{RT}{P^s}$.

D'autre part, loin du point critique, le volume du liquide à saturation peut être négligé devant celui de gaz ($v_L \ll v_G$). Il vient donc :

$$v_G - v_L = v_G \approx \frac{RT}{P^s}$$

Finalement, l'expression (99) devient :

$$\Delta_{vap}H(T) = RT^2 \frac{d(\ln P^s)}{dT} \tag{100}$$

L'équation d'Antoine permet de calculer la pente de la courbe de saturation :

$$\frac{d(\ln P^s)}{dT} = \frac{B}{(C+T)^2} \text{ (en bar/K avec les paramètres ci-dessus).}$$

On obtient ainsi l'expression finale de $\Delta_{vap}H$:

$$\Delta_{vap}H = RT^2 \frac{B}{(C+T)^2}$$

L'unité de $\Delta_{vap}H$ dépend de celle de R . Avec $R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, on obtient :

$$\Delta_{vap}H \approx 37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque : en considérant $\Delta_{\text{vap}}H$ constante dans l'équation (100), une autre expression de la pression de vapeur en fonction de la température peut être obtenue :

$$\ln P^s = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + Cte$$

qui est, en fait, identique à l'expression (92) dans laquelle $r_{\text{vap}} = \Delta_{\text{vap}}H$.

4.5.3 Volume de vaporisation

Le volume du liquide bouillant est calculé avec une très bonne précision (de l'ordre de 1%) à l'aide de l'équation empirique de Rackett modifiée par Spencer et Danner (cf. [4]) :

$$v_L = \frac{RT_c}{P_c} z_{RA} \left[1 + \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{2,7} \right] \quad (101)$$

dans laquelle le facteur de Rackett z_{RA} , s'ajuste sur au moins une valeur expérimentale de la densité du liquide à saturation. Ce paramètre, voisin du facteur de compressibilité critique z_c , a été déterminé pour de très nombreux composés [4] et constitue un paramètre caractéristique de corps pur au même titre que les grands critiques.

Le volume molaire de la vapeur saturante est plus difficile à déterminer expérimentalement. Généralement, ses valeurs sont calculées à partir des masses volumiques liquides par application de la relation de Clapeyron :

$$v_G = v_L + \frac{\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T}}{\frac{dP^s}{dT}} \quad (102)$$

ou par application de la loi du diamètre rectiligne (cf. § 4.2).

Exemple : reprenons l'exemple du paragraphe 4.2 : dans un récipient initialement vide, de volume 15 L, on introduit 1,5 kg d'éthane à la température $T_1 = 0^\circ\text{C}$. On chauffe le système en maintenant constant le volume du récipient.

Estimer la température à partir de laquelle le système sera formé d'une seule phase.

Données : coordonnées critiques de l'éthane : $T_c = 305,4\text{ K}$; $P_c = 48,8\text{ bar}$; $z_c = 0,285$.

Le volume molaire du système a déjà été déterminé dans cet exemple au paragraphe 4.2 :

$$v = 300\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bien que celui-ci soit connu avec moins de précision, il est possible d'utiliser le facteur de compressibilité z_c à la place du facteur z_{RA} dans l'équation de Rackett (101) pour calculer le volume molaire de l'éthane liquide à la saturation à 0°C :

$$v_L = \frac{RT_c}{P_c} z_c \left[1 + \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{2,7} \right] \quad (103)$$

D'autre part, le volume molaire de la vapeur sera estimé par l'application de la loi du diamètre rectiligne qu'on pourra écrire :

$$\frac{v_G}{v_G} + \frac{v_c}{v_L} = 2 + 1,5 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (104)$$

avec :

$$v_c = \frac{z_c RT_c}{P_c} = 148,3\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

La relation (103) donne $v_L = 76,6\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ puis la loi du diamètre rectiligne donne $v_G = 665,3\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ces applications numériques sont celles qui sont données dans l'exemple du paragraphe 4.2. Avec ces valeurs, nous avons déterminé que le système est diphasique liquide/vapeur et contient 62,1 % (massique ou molaire) de liquide et 37,9 % de vapeur.

D'après la figure 15 (expérience des tubes de Natterer), puisque $v > v_G$, un chauffage du système à volume constant va augmenter progressivement le taux de vapeur dans le récipient jusqu'à ce que celui-ci ne contienne plus que de la vapeur saturante. La température T dans cet état est telle que $v = v_G = 300\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. En remplaçant v_L par son expression (103) dans l'équation (104), on obtient ainsi une équation d'inconnue T .

Pour $v_G = 300\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, sa résolution conduit à : $T = 298\text{ K}$.

4.6 Représentation de l'équilibre liquide/vapeur dans différents diagrammes d'état de corps pur

De manière générale, un corps pur peut être caractérisé par un couple quelconque de variables d'état intensives (X, Y) . Il est donc possible de tracer un diagramme d'état de corps pur dans n'importe quel plan (X, Y) . Une au moins des variables est pratiquement toujours soit la température, soit la pression, sauf dans le cas du diagramme de **Mollier** (\bar{H}, \bar{S}) . Les diagrammes (P, T) , (P, v) et (T, v) ont déjà été présentés dans les paragraphes précédents. À titre d'exemple, les figures 19a et 19b représentent schématiquement les diagrammes $(P$ ou $\ln P, \bar{H})$ et (T, \bar{S}) de l'éthylène au voisinage de son point critique. Dans ces deux cas, on note la présence de la courbe de saturation, limitée à son extrémité supérieure par le point critique du composé et des lignes isothermes (figure 19a) ou isobares (figure 19b). Ces lignes représentent respectivement les évolutions de la pression en fonction de l'enthalpie à T constante et les évolutions de la température en fonction de l'entropie à P constante. Dans le domaine liquide/vapeur, les isothermes et les isobares sont confondues, car le choix d'une pression (resp. d'une température) dans un système diphasique impose toujours la valeur de la température (resp. de la pression). Ce sont des horizontales dans la partie diphasique des deux plans considérés.

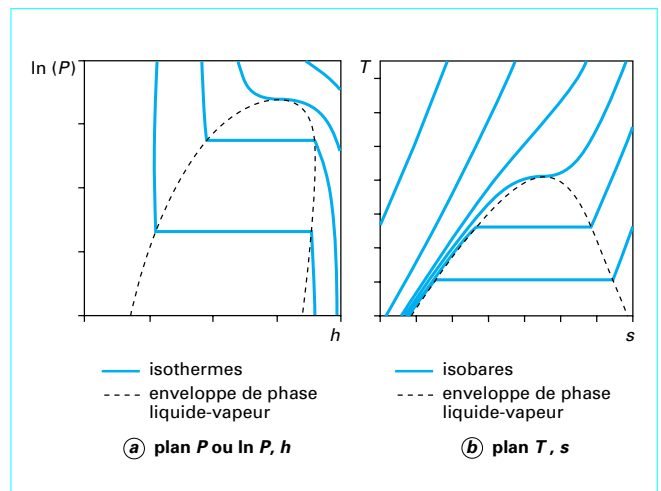


Figure 19 – Diagrammes d'état de l'éthylène au voisinage de son point critique

(simulations effectuées au moyen du logiciel Diagsim® [5])

De manière générale, quelle que soit la représentation choisie, la région diphasique liquide/vapeur est séparée des régions monophasique liquide et monophasique vapeur par la courbe de saturation qui donne les propriétés correspondantes du liquide et de la vapeur à l'équilibre. De même, dans le plan (X, Y) , les lignes le long desquelles une propriété Z reste constante sont obtenues grâce à la représentation des dérivées partielles $(\frac{\partial X}{\partial Y})_{Z=Z_0}$.

Les diagrammes d'état des corps purs sont des outils précieux en thermodynamique appliquée (par exemple, en thermodynamique énergétique ou en thermodynamique des écoulements). Le diagramme (H, S) est ainsi employé préférentiellement par les thermiciens dans le dimensionnement des machines thermiques, le diagramme $(P$ ou $\ln P, H)$ est utilisé par les frigoristes, à cause de sa grande lisibilité dans la zone du liquide, pour dimensionner les machines frigorifiques. La littérature fournit les diagrammes d'état d'un nombre assez limité de composés, correspondant aux cas les plus usuels (eau, éthylène, gaz carbonique, propane, ammoniac, fréons...). Cependant, certaines méthodes permettent de les estimer avec une précision acceptable (Diagsim®) [5].

Nota : Diagsim® est un logiciel permettant le tracé d'une centaine de diagrammes d'état dans le cas d'environ 800 corps purs. Diagsim® a été développé et est actuellement commercialisé par le Laboratoire de thermodynamique des séparations, École nationale supérieure des industries chimiques (Nancy).

5. Équilibres solide/fluide et solide/solide du corps pur

Les paragraphes précédents ont montré que lorsque pression et température sont supérieures aux grandeurs critiques, la transition entre l'état liquide et l'état gazeux n'existe plus. Il est, par contre, impossible de passer d'une phase solide à une phase fluide sans discontinuité, que ce soit dans le cas de l'équilibre de fusion, entre le solide et le liquide, ou dans le cas de l'équilibre de sublimation, entre le solide et le gaz. Les transitions solide/fluide sont des transformations de 1^{re} espèce dans lesquelles les variations isobares de l'enthalpie et de l'entropie molaire en fonction de la température suivent l'allure représentée figure 11. La phase solide est toujours la phase stable à basse température car c'est celle qui possède les valeurs les plus faibles de l'entropie et de l'enthalpie molaires.

5.1 Équilibre liquide/solide

D'après la règle des phases, à une certaine pression P , un solide pur cristallisé et un liquide provenant de sa fusion ne peuvent être en équilibre qu'à une température donnée appelée température de fusion, T_{fus} . Sous la pression atmosphérique, on définit la température normale de fusion. Les tableaux de la référence [3] des Techniques de l'Ingénieur rapportent la température et l'enthalpie normales de fusion de certains composés minéraux usuels.

5.1.1 Grandeurs de fusion

Les grandeurs molaires de fusion sont des cas particuliers des grandeurs de transition [équation (79)] dans lesquelles les phases (1) et (2) sont respectivement le solide et le liquide.

L'enthalpie de fusion $\Delta_{fus}H$ représente ainsi la quantité de chaleur qu'il faut fournir au corps pur pour le faire passer entièrement de l'état solide à l'état liquide, à température et pression constantes, T_{fus} et P .

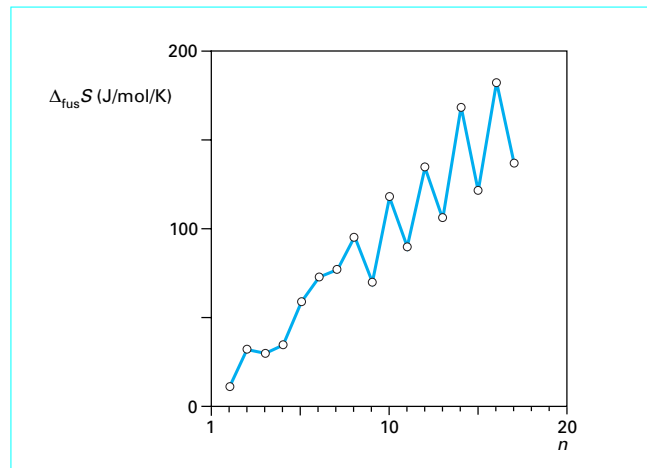


Figure 20 – Entropies de fusion des alcanes normaux C_nH_{2n+2}

L'entropie de fusion est la variation d'entropie accompagnant le passage de l'état solide à l'état liquide. Elle est reliée à l'enthalpie et à la température de fusion (équation (80)) :

$$\Delta_{fus}S = s_{liq, T_{fus}, P} - s_{sol, T_{fus}, P} = \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} \quad (105)$$

Elle représente l'augmentation du désordre et de la mobilité des atomes ou molécules qui intervient lors de la transition de l'état solide cristallin à l'état liquide. Les valeurs des entropies de fusion varient suivant la forme des molécules considérées :

- dans le cas des molécules monoatomiques (métaux, gaz rares...), elle est environ égale à $8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- dans le cas des molécules globulaires, sa valeur est comprise entre 8 et $10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (voisine de R , constante des gaz parfaits) ;
- pour les molécules allongées, non globulaires, sa valeur augmente avec la taille et la complexité de la molécule.

Exemple : en guise d'illustration, la figure 20 représente la variation de l'entropie de fusion des alcanes normaux C_nH_{2n+2} en fonction du nombre d'atomes de carbone n de la molécule. Ainsi, la valeur pour le méthane (molécule sensiblement globulaire) est voisine de R ($10,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Lorsque la chaîne s'allonge et que la forme de la molécule s'écarte de la sphéricité, l'entropie de fusion croît très nettement ($77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans le cas du n-heptane, par exemple). À partir du n-octane, la valeur dépend également de la parité de l'alcane, puisque l'on constate qu'elle est plus grande pour les alcanes pairs que pour les alcanes impairs ($118 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le n-décane, $n = 10$, et $90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans le cas du n-undécane, $n = 11$). Ce phénomène s'explique par la différence entre les réseaux cristallins à l'état solide. Les alcanes pairs cristallisent généralement dans un réseau triclinique alors que les alcanes impairs cristallisent dans un réseau monoclinique.

5.1.2 Variation de la température de fusion d'un corps pur avec la pression

Comme dans le cas de l'équilibre de vaporisation, l'équilibre de fusion du corps pur dépend de la pression considérée. La variation de la température de fusion avec la pression est liée à l'enthalpie molaire de fusion du corps pur par la relation de Clapeyron (81) :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{fus} = \frac{T_{fus}\Delta_{fus}V}{\Delta_{fus}H} = \frac{T_{fus}(v_L - v_S)}{\Delta_{fus}H} \quad (106)$$

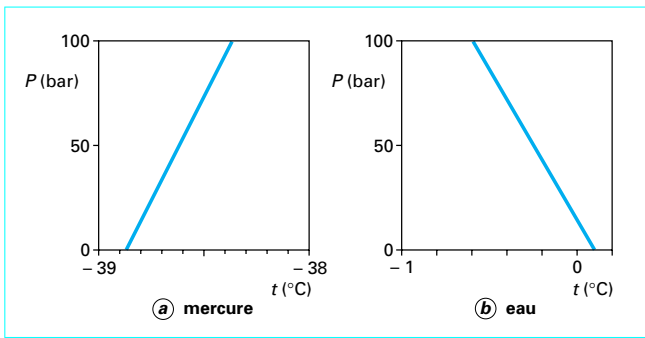


Figure 21 – Variation de la température de fusion d'un corps pur en fonction de la pression

$\Delta_{\text{fus}}H$ est une valeur presque toujours positive puisque, dans la grande majorité des cas, le phénomène de fusion s'accompagne d'une absorption de chaleur. Le sens de la variation de T_{fus} avec P est donc déterminé par la différence entre les volumes molaires du liquide et du solide à l'équilibre, $v_L - v_S$.

Dans la majorité des cas, le solide est plus dense que le liquide ($v_L > v_S$) et donc $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{fus}} > 0$, ce qui signifie que la température de fusion augmente avec la pression. La figure **21a** représente ainsi l'augmentation de la température de fusion avec la pression dans le cas du mercure pour lequel $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{fus}} = +0,005 \text{ K/bar}$.

Pour certains composés, le solide est moins dense que le liquide (le solide flotte sur son liquide) et donc $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{fus}} < 0$ puisque $v_L < v_S$. Dans ce cas, la température de fusion décroît avec la pression. C'est le cas de l'eau pour laquelle $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{fus}} = -0,007 \text{ K/bar}$ et dont on a représenté l'évolution de la température de fusion avec la pression sur la figure **21b**.

On constate que la pente $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{fus}}$ est très faible en valeur absolue (de l'ordre de $0,01 \text{ K/bar}$), si bien que la température de fusion peut être considérée comme constante dans un assez grand intervalle de pression. Ainsi, les courbes de la figure **21** sont représentées dans une échelle de température extrêmement dilatée sinon elles seraient pratiquement verticales. Par contre, les expériences faites sous très forte pression montrent que la variation de la température de fusion peut être considérable si la variation de pression est très importante.

Exemple : la température de fusion de CCl_4 est d'environ $212 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression d'environ $9\,000 \text{ bar}$ alors qu'elle est de $-22,6 \text{ }^\circ\text{C}$ sous la pression atmosphérique.

Alors que l'équilibre de vaporisation est limité dans sa partie supérieure par la température et la pression critique, la courbe de fusion semble se prolonger indéfiniment dans le domaine des très fortes pressions, sans qu'il soit possible de mettre en évidence un point critique à partir duquel les propriétés du solide et du liquide deviendraient équivalentes. L'enthalpie de fusion est ainsi une grandeur qui croît constamment avec la température et ne s'annule jamais. De même, il n'a jamais été possible d'observer le passage continu de l'état solide cristallisé à l'état liquide.

5.2 Équilibre de sublimation – Point triple

Dans une représentation en coordonnées (P, T) , l'équilibre monovariant entre le liquide et la vapeur est représenté par la courbe de vaporisation et l'équilibre monovariant entre le solide et le liquide

est représenté par la courbe de fusion. Le processus de **sublimation** est défini comme la transition directe de l'état solide à l'état gazeux sans le passage par l'état liquide. Lorsque ces deux phases coexistent à l'équilibre, pression et température sont reliées entre elles par une relation biunivoque : c'est la **courbe de sublimation**. La variation de la pression de l'équilibre de sublimation P_{sub} en fonction de la température est reliée à l'enthalpie de sublimation $\Delta_{\text{sub}}H$, suivant la relation de Clapeyron (81) :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sub}} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{T(v_G - v_S)} \quad (107)$$

dans laquelle v_S et v_G sont respectivement les volumes molaires des phases solide et gazeuse en équilibre à la température T et sous la pression P_{sub} . Comme le volume du gaz est toujours supérieur à celui du solide, la pression de sublimation augmente toujours avec la température :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sub}} > 0$$

Les courbes de fusion, de vaporisation et de sublimation dans le plan (P, T) ont nécessairement un point commun qui est un **point triple** solide/liquide/gaz dont les coordonnées P_T et T_T sont généralement uniques pour un corps pur donné. Lorsque l'état d'un système est défini par ces coordonnées particulières, l'équilibre triphasique gaz/liquide/solide est réalisé et la **variance du système est nulle**. Les pressions des points triples solide/liquide/gaz sont généralement faibles, ainsi que l'illustre le tableau **4** qui rapporte les coordonnées du point triple de quelques substances usuelles (dans les exemples choisis, seul le gaz carbonique a une pression triple supérieure à la pression atmosphérique, de l'ordre de $5,1 \text{ atm}$).

Tableau 4 – Coordonnées de point triple solide/liquide/gaz de quelques substances usuelles

Substances	T_T (K)	P_T (bar)
Hydrogène (H_2)	13,8	0,07
Néon (Ne)	24,6	0,43
Azote (N_2)	63,2	0,13
Oxygène (O_2)	54,4	0,002
Argon (Ar)	83	0,68
Ammoniac (NH_3)	195,4	0,06
Gaz carbonique (CO_2)	216,6	5,17
Eau (H_2O)	273,16	0,006

Il est possible de comparer les pentes des courbes de fusion, de vaporisation et de sublimation dans le plan (P, T) , $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{eq}}$, grâce aux relations de Clapeyron auxquelles elles obéissent toutes trois [équations (90), (106) et (107)] :

— la variation de volume lors d'une fusion (positive ou négative) est toujours beaucoup plus petite que celle qui accompagne la vaporisation ou la sublimation (le volume molaire de la phase gazeuse est en effet très supérieur à celui des phases condensées liquide et solide). La pente de la courbe de fusion est donc, en valeur absolue, toujours supérieure à celle des autres courbes d'équilibre ;

— la sublimation peut être considérée comme la somme d’une fusion et d’une vaporisation :

$$\Delta_{\text{sub}}H = h_{\text{gaz},T,P} - h_{\text{sol},T,P} = [h_{\text{gaz},T,P} - h_{\text{liq},T,P}] + [h_{\text{liq},T,P} - h_{\text{sol},T,P}]$$

donc :
$$\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{vap}}H + \Delta_{\text{fus}}H$$

et, de ce fait :
$$\Delta_{\text{sub}}H > \Delta_{\text{vap}}H \quad (108)$$

En négligeant les volumes molaires v_L et v_S des phases condensées par rapport au volume molaire de la vapeur v_G dans les équations (106) et (107), il est possible d’écrire les relations suivantes :

$$\Delta_{\text{sub}}H = v_G \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sub}} \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{vap}}H = v_G \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{vap}}$$

De l’inégalité (108) précédente, nous déduisons donc que :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sub}} > \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{vap}} \quad (109)$$

Ainsi la pente de la courbe de sublimation est plus élevée que celle de la courbe de vaporisation.

5.3 Diagramme liquide/solide/vapeur du corps pur

D’après les remarques précédentes, le diagramme de phase dans le plan (P,T) prend, au voisinage du point triple, l’allure indiquée sur la figure 22. Chaque courbe d’équilibre diphasique délimite les zones de stabilité du solide (S), du liquide (L) et du gaz (G). Dans chaque domaine, la phase stable est celle qui possède le plus faible potentiel chimique, d’après les résultats du paragraphe 3.3.1. C’est cette phase qui est généralement observée dans les conditions de température et de pression considérées. Ainsi, l’équilibre de sublimation n’intervient que lorsque la pression est inférieure à la pression triple. Parmi les composés présentés dans le tableau 4, seul le CO_2 possède une pression triple supérieure à la pression atmosphérique : dans les conditions normales de pression, le réchauffement de la neige carbonique conduit non pas au liquide mais directement à la vapeur (la température de sublimation du gaz carbonique est d’environ -79°C). Pour tous les autres composés du tableau 4, en revanche, le réchauffement conduit d’abord au liquide puis à la vapeur sous la pression atmosphérique.

Nous avons déjà évoqué le phénomène de **surfusion** (§ 3.3.2) qui consiste à obtenir un liquide métastable ou **surfondu** à une température inférieure à la température de fusion. Un liquide surfondu peut également se trouver au contact de la vapeur, en équilibre également métastable avec cette phase. Dans ce cas, la pression de vapeur de cet équilibre correspond à une température inférieure à la température du point triple, qui s’obtient sur le prolongement de la courbe de vaporisation au-delà du point triple. Ce prolongement est indiqué en tireté sur la figure 22. Nous pouvons constater sur cette figure qu’à une température T' , inférieure à la température triple, la pression de vapeur du liquide surfondu P^l , est supérieure à la pression de vapeur du solide P^s . De manière générale, les trois courbes d’équilibre dans le plan (P,T) ont, dans les domaines monophasiques, des prolongements qui correspondent à des équilibres métastables. Dans le cas des courbes de vaporisation et de sublimation, ces prolongements sont situés au-dessus des courbes d’équilibre stables de telle sorte que la variété la plus stable est celle qui a la plus faible pression de vapeur.

Ce diagramme est la projection dans le plan (P,T) de la nappe d’équilibre du corps pur dans l’espace (P,v,T) . La projection de cette nappe dans le plan (P,v) est représentée schématiquement sur la figure 23. La partie supérieure de ce diagramme de Clapeyron, relative à l’équilibre liquide/vapeur, a déjà été présentée dans le paragraphe 4. Ici, les domaines correspondant au solide (S) et à l’équilibre $(S + L)$ pour des faibles valeurs de volume et au dipha-

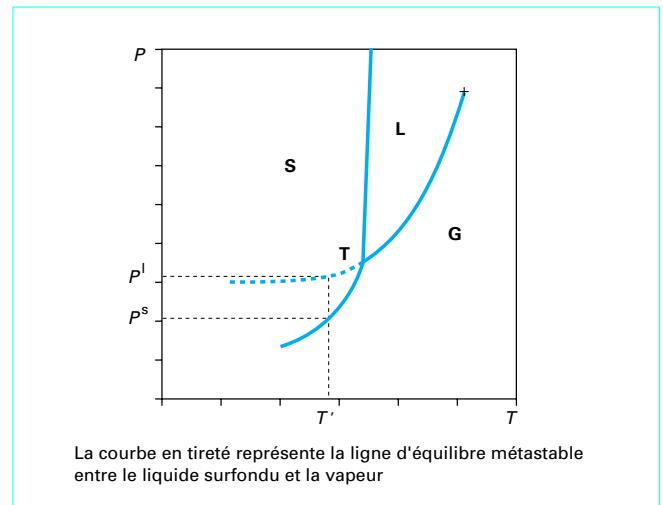


Figure 22 – Allure schématique du diagramme d’état d’un corps pur dans le plan (P,T)

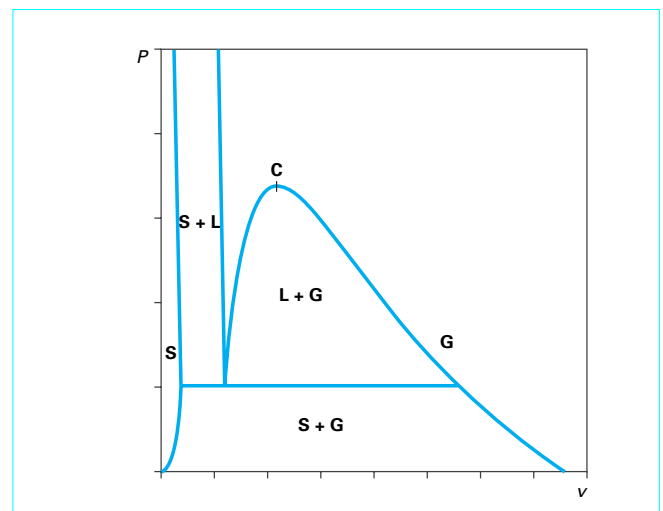


Figure 23 – Allure schématique du diagramme d’état d’un corps pur dans le plan (P,v) . Cas général le plus fréquent

sique $(S + G)$ sous faible pression, ont été ajoutés. Le diagramme rapporté correspond au cas le plus fréquent pour lequel le solide déposé à la fusion possède un volume molaire plus faible que le liquide en équilibre. Dans les conditions du point triple, sous $P = P_T$, à $T = T_T$, on a le triphasique $(L + S + G)$ qui est ici représenté par un segment de droite horizontale.

5.4 Transformations allotropiques

À l’état solide, un corps pur peut exister sous différentes variétés allotropiques présentant des formes et des propriétés cristallines différentes S_1, S_2, S_3, \dots . À une pression donnée, la transformation d’une variété allotropique S_1 en une variété allotropique S_2 a lieu à une température unique T qui est la température de l’équilibre diphasique monovariant (S_1, S_2) . La variation de la pression

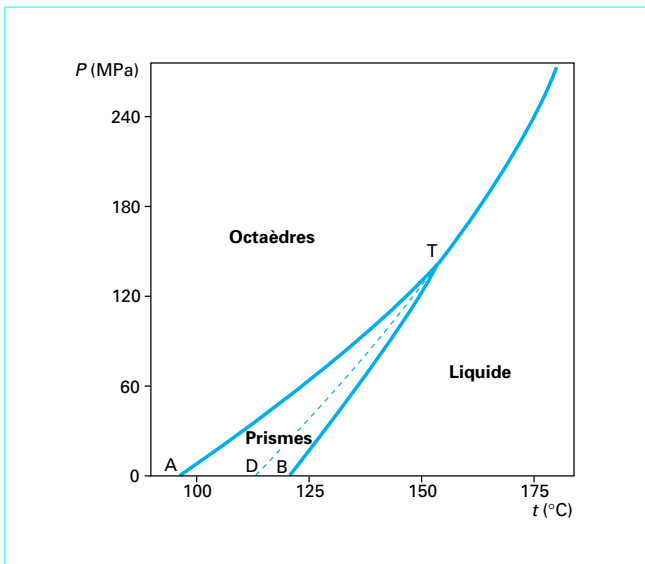


Figure 24 – Diagramme (P, T) du soufre sous haute pression

d'équilibre en fonction de la température obéit également à une relation de Clapeyron et définit une courbe d'équilibre dans le plan (P, T) .

■ À titre d'exemple, le **soufre** présente sous pression atmosphérique une forme cristalline octaédrique qui se transforme en une variété prismatique aux environs de 95 °C. Les variations d'enthalpie et de volume au cours du changement de phase étant positives, la courbe d'équilibre augmente avec la pression, ainsi que l'illustre la figure 24 représentant le diagramme de phases du soufre dans le plan (P, T) . Cette courbe (AT) est limitée dans la région des hautes températures par un point triple T qui indique la coexistence des trois phases octaèdres-prismes-liquide. Si on considère un chauffage isobare du soufre à une pression supérieure à celle de ce point triple, le soufre octaédrique fond et se transforme directement en liquide. À une pression inférieure, on assiste d'abord à la transformation allotropique du soufre puis à la fusion du soufre prismatique (courbe BT). Ainsi, à la pression atmosphérique, les cristaux octaédriques se transforment d'abord en cristaux prismatiques (à 95,4 °C) puis ceux-ci fondent à 119 °C. Dans certaines conditions particulières, il est cependant possible de faire fondre le soufre octaédrique sous pression atmosphérique (à 114 °C) sans que les octaèdres soient préalablement transformés en prismes. On est alors en présence d'un équilibre liquide/solide métastable figuré tireté sur la figure 24 (courbe DT), qui vient compliquer le diagramme de phases.

■ Un autre exemple d'allotropie est rencontré dans le cas du **carbone** qui possède deux formes solides bien connues, le graphite et le diamant : à température ambiante, la compression du graphite conduit au diamant sous une pression d'environ 10 000 bar.

■ Des expériences réalisées sous fortes pressions permettent assez souvent de mettre en évidence plusieurs formes allotropiques d'un même composé. C'est le cas, par exemple, de l'**eau** qui possède, outre la glace ordinaire, 5 autres variétés allotropiques, toutes plus denses que le liquide, qui ne sont cependant observées qu'à des pressions supérieures à 2 000 bar. De même, le **bismuth** possède dans son état solide 8 variétés allotropiques différentes, mais 7 d'entre elles sont observées sous des pressions supérieures à 15 000 bar.

■ Un dernier exemple important d'allotropie est l'existence des **cristaux liquides**. Dans un solide cristallisé, les atomes ou les molécules sont ordonnés aux nœuds d'un réseau et ont donc une position moyenne fixe et une orientation privilégiée. À l'état liquide, par contre, la structure réticulaire a disparu à cause de l'agitation thermique et, de ce fait, l'orientation et la position des particules sont libres de changer constamment. À la température de fusion, le passage de l'état solide à l'état liquide s'accompagne généralement d'une destruction brutale de l'édifice cristallin. Dans certains composés, la disparition du réseau cristallin se fait de manière progressive lors d'un chauffage isobare, avec une apparition graduelle des degrés de liberté du liquide, et le passage préliminaire par différents états **mésomorphes** qui caractérisent un cristal liquide. À une première température de transformation, les molécules sont d'abord libres de se déplacer dans un plan mais restent disposées dans des plans parallèles, selon une répartition qui est la même que dans le cristal : on obtient alors un cristal liquide à l'**état smectique**. Puis, à une deuxième température de transition, les mouvements des molécules deviennent libres dans les trois directions mais les axes moléculaires restent dans les mêmes orientations que dans la structure cristalline initiale : c'est l'**état nématique**. Enfin, la dernière transformation est la fusion proprement dite qui conduit à l'état liquide dans lequel les orientations moléculaires elles-mêmes ont disparu. Les cristaux liquides, découverts en 1889 par Lehmann, sont des corps organiques dont les molécules ont la forme de bâtonnets (par exemple, celles qui comportent des noyaux benzéniques substitués en para telles que $R-C_6H_4-R-C_6H_4-R'$) ou de disques.

5.5 Transformations d'ordre supérieur à un

Toutes les transformations impliquant des changements de phases que nous avons étudiées jusqu'à présent sont des transformations d'ordre un (§ 3.4) qui présentent une continuité au niveau du potentiel chimique mais une discontinuité au niveau de ses dérivées successives, telles que enthalpie, entropie, volume... [équation (78)].

Dans certains cas, cette discontinuité n'existe pas et la transformation est d'ordre supérieur à un. De manière générale, si les dérivées successives du potentiel chimique restent continues jusqu'à l'ordre $n-1$ et que la première discontinuité n'apparaît qu'à l'ordre n , on dit que le système subit **une transformation d'ordre n** .

Ainsi, dans les transformations d'ordre 2, encore appelées **changements d'état de deuxième espèce**, les dérivées premières du potentiel chimique ne présentent pas de discontinuité : ces transformations se font, en particulier, sans chaleur latente de changement d'état :

$$h_{1, T_{tr}, P_{tr}} = h_{2, T_{tr}, P_{tr}} \quad (110)$$

et sans variation de volume et d'entropie :

$$v_{1, T_{tr}, P_{tr}} = v_{2, T_{tr}, P_{tr}} \quad \text{et} \quad s_{1, T_{tr}, P_{tr}} = s_{2, T_{tr}, P_{tr}} \quad (111)$$

Par contre, les fonctions dérivées d'ordre supérieur (capacités thermiques, coefficients de dilatation et de compressibilité...) subissent une discontinuité.

Dans ce cas, la pente de la courbe de changement d'état dans le plan (P, T) ne s'exprime plus par une relation de Clapeyron (81) puisque les variations de volume et d'entropie au cours du changement d'état sont nulles. Écrivons, par exemple, que la relation (111), exprimant l'égalité des volumes molaires dans les deux phases (1) et (2) lors de la transition, se maintient dans un déplacement d'équilibre sur la courbe $P(T)$:

$$v_1 = v_2 \quad \text{et} \quad dv_1 = dv_2$$

Compte tenu de l'expression de la différentielle du volume en variables P et T :

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP = \alpha v dT - \kappa_T v dP$$

il vient finalement :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}} \quad (112)$$

dans laquelle les indices 1 et 2 sont relatifs aux coefficients de compressibilité κ_T et de dilatation α dans les phases 1 et 2 lors de la transition. De façon analogue, en exprimant que la relation d'égalité des entropies se maintient lors d'un déplacement d'équilibre dans le plan (P, T) , on obtient :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{Tv} \frac{C_{P,2} - C_{P,1}}{\alpha_2 - \alpha_1} \quad (113)$$

Les relations (112) et (113) sont connues sous le nom d'**équations d'Ehrensfe**. Elles permettent de calculer la pente de la courbe d'équilibre $P(T)$ à partir des valeurs des coefficients de

dilatation, des coefficients compressibilité et des capacités calorifiques isobares de part et d'autre de la température de transition.

Exemple de transformations de 2^e espèce :

— le **point de Curie** est une température de transition du second ordre entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique. À basse température, la matière à l'état ferromagnétique possède une aimantation interne qui persiste après la suppression d'un champ magnétique extérieur. Dans ce cas, l'orientation des spins acquise dans le champ magnétique se conserve malgré l'absence de celui-ci. Lorsque la température s'élève, cette orientation est progressivement détruite et l'entropie augmente. Au point de Curie, la transformation se termine et la matière devient paramagnétique : l'aimantation spontanée a alors disparu ;

— le passage à la température $T = 2,19$ K, de l'hélium liquide II, qui possède des propriétés physiques remarquables, à l'hélium liquide I, est souvent considéré comme un modèle de transition d'ordre 2 ;

— la transformation de l'état supraconducteur (dans certains métaux à très basse température) à l'état conducteur est également une transition d'ordre 2 lorsqu'elle est effectuée en l'absence de champ magnétique ;

— l'apparition d'états mésomorphes dans certains cristaux s'accompagne parfois de transitions du 2^e ordre.

Références bibliographiques

Dans les Techniques de l'Ingénieur

- [1] SCHUFFENECKER (L.), JAUBERT (J.-N.) et SOLIMANDO (R.). – *Formalisme et principe de la thermodynamique*. AF 4 040. Traité Sciences fondamentales (1999).
- [2] SCHUFFENECKER (L.) et DELLACHERIE (J.). – *Températures et enthalpies de fusion et d'ébullition normales des composés organiques*. K 570. Traité Constantes physico-chimiques (1992).
- [3] DELLACHERIE (J.) et SOLIMANDO (R.). – *Équilibres de phase des corps purs minéraux*. K 572. Traité Constantes physico-chimiques (1996).

Autres références

- [4] REID (R.C.), PRAUSNITZ (J.M.) et POLING (B.E.). – *The properties of gases and liquids*.

4^e édition. McGraw-Hill Book Company (1986).

- [5] DIAGSIM®. – *Logiciel permettant le tracé d'une centaine de diagrammes d'état dans le cas d'environ 800 corps purs*. École nationale supérieure des industries chimiques de Nancy. Laboratoire de thermodynamique des séparations.
- [6] PENG (D.Y.) et ROBINSON (D.B.). – *A new two constants equation of state*. Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, p. 59-64 (1976).
- [7] REDLICH (O.) et KWONG (J.N.S.). – *On the thermodynamics of solutions. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions*. Chem. Rev., 44, p. 233-244 (1949).
- [8] SOAVE (G.). – *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chem. Eng. Sci., 35, p. 1503-1512 (1972).

[9] PÉNELOUX (A.). – *Thermodynamique fondamentale et générale. Cours polycopié ENSSPICAM* et faculté des sciences de Luminy (1993).

[10] ABBOT (M.M.) et Van NESS (H.C.). – *Thermodynamique. Cours et problèmes (Série Schaum)*. McGraw Hill (1995).

[11] VIDAL (J.). – *Thermodynamique. Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. Publications de l'Institut Français du Pétrole. Éditions Technip (1997).

[12] DYMOND (J.H.) et SMITH (E.B.). – *The second virial coefficients of pure gases and mixtures : a critical compilation*. Clarendon Press (1969).

[13] HAAR (L.), GALLAGHER (J.L.) et KELL (G.S.). – *Steam tables*. Hemisphere Publishing Corp. New York (1984).