

1 Propriétés des substances pures

On se propose dans ce chapitre d'étudier les propriétés thermodynamiques des substances pures, notamment en fonction des phases sous lesquelles elle peuvent exister, ainsi que le nombre de variables indépendantes qui définissent son état.

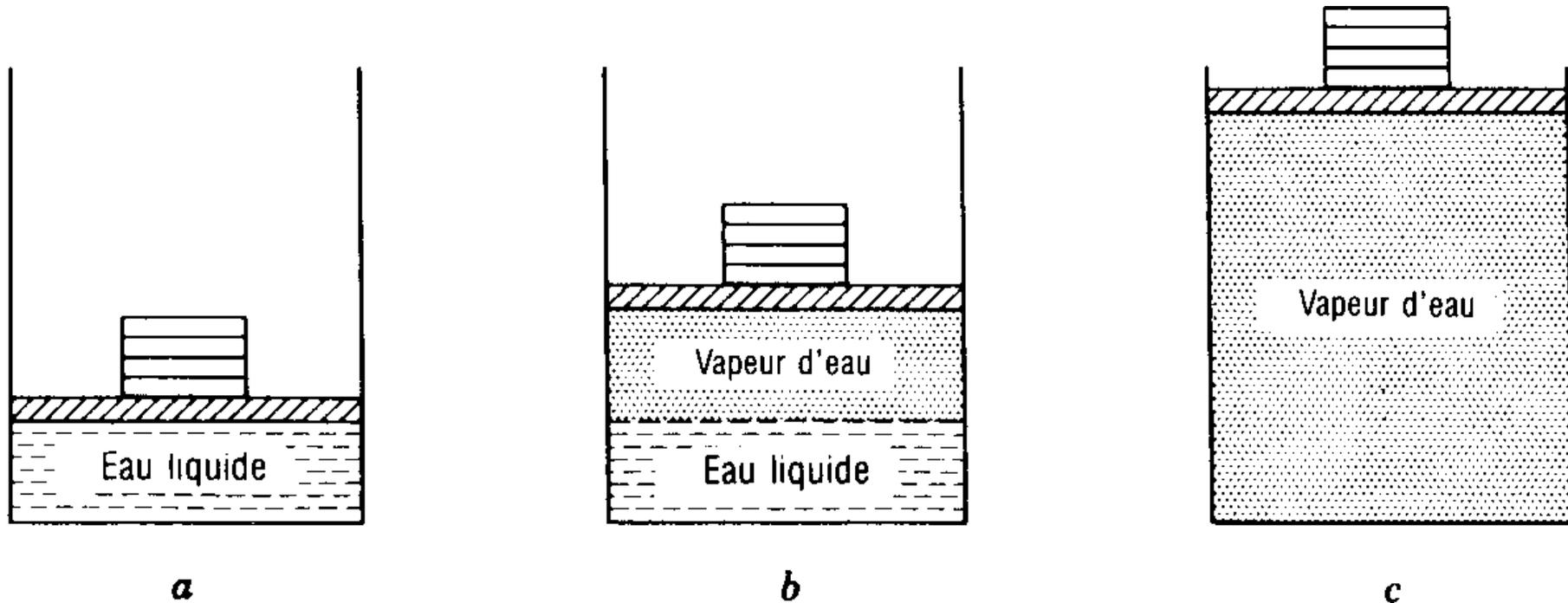
1.1 Substance pure

Une substance pure est une substance de composition chimique homogène et stable.

- L'eau liquide, un mélange eau/glace ou eau/vapeur sont des substances pures ;
- un mélange de gaz, tel que l'air, n'est pas à proprement parler une substance pure. Cependant, en l'absence de réactions chimiques (à haute température) et de changement de phase (à basse température), sa composition chimique est uniforme et constante dans le temps. Dans ces conditions, il se comporte comme une substance pure, de sorte qu'on pourrait utiliser le terme de substance pseudo-pure.

1.2 Équilibre des phases d'une substance pure

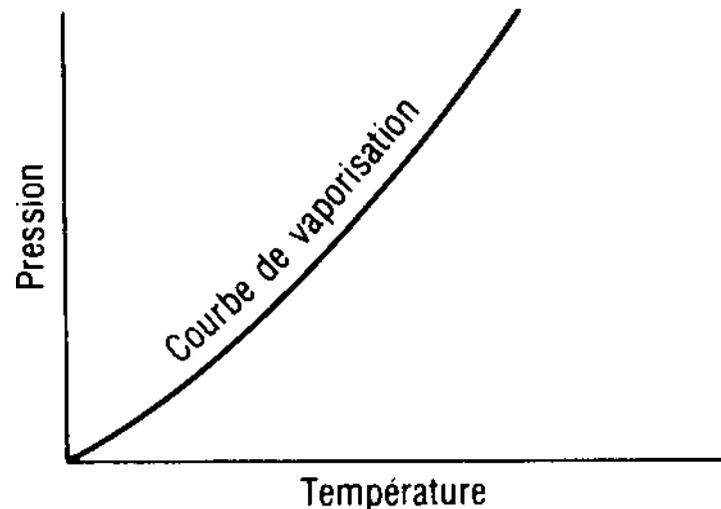
Soit le système constitué de la masse d'1 kg d'eau (liquide) contenue dans le dispositif cylindre-piston représenté ci-dessous. La température initiale est de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la pression maintenant le piston et les poids en équilibre est de $0,1\text{ MPa}$.



On chauffe l'eau, sa température s'élève (sans changement de volume appréciable). Lorsque la température atteint $99,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, tout nouvel apport de chaleur entraîne la

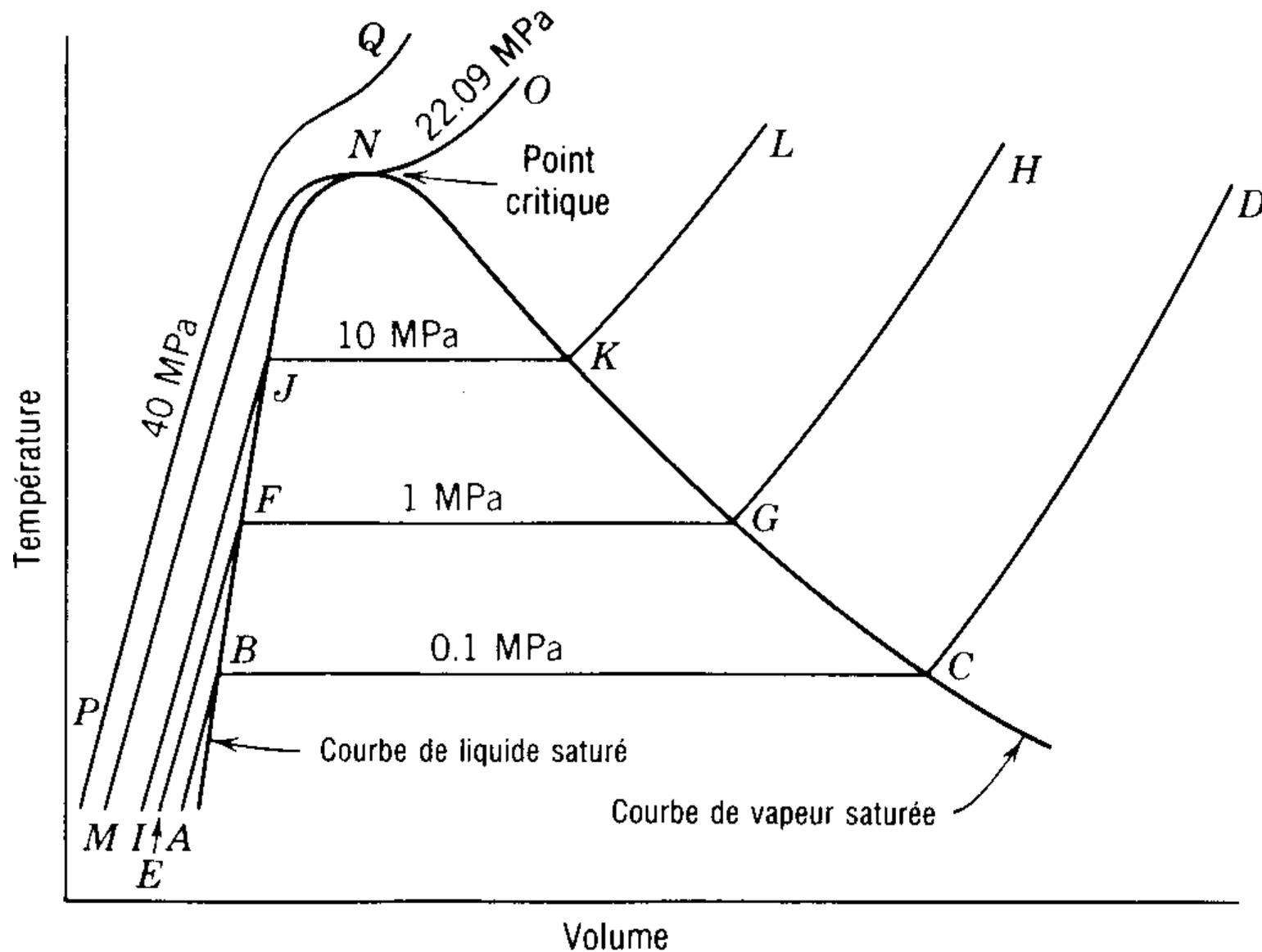
vaporisation d'une certaine quantité d'eau (b). Pendant cette transformation, la pression et la température restent constantes, alors que le volume augmente considérablement. Lorsque tout le liquide a disparu, tout nouvel apport de chaleur s'accompagne d'une augmentation de volume et de température (c).

On appelle **température de saturation** la température à laquelle la vaporisation se produit pour une pression donnée. Semblablement, cette même pression est appelée **pression de saturation** pour la température donnée. Pression et température de saturation sont donc liées par une relation fonctionnelle, que l'on appelle **courbe de vaporisation**.



- Lorsqu'une substance est à l'état liquide dans des conditions (p, T) de saturation, on la désigne sous le nom de **liquide saturé**.
- Une substance à l'état liquide à une température inférieure à la température de saturation à la pression donnée (et par conséquent à une pression supérieure à la pression de saturation à la température donnée) est appelée **liquide refroidi ou comprimé**.
- Lorsqu'une substance est à en partie sous forme liquide et en partie sous forme de vapeur (mélange liquide/vapeur, cas (b)), on définit le **titre en vapeur** ou simplement titre comme le rapport de la masse de vapeur à la masse totale $x = m_v/m$.
On peut le considérer comme une variable intensive. Il n'est défini que lorsque la substance est dans un état saturé.
- Lorsqu'une substance est à l'état de vapeur dans des conditions de saturation, on la désigne sous le nom de **vapeur saturée**.
- Une substance à l'état de vapeur à une température supérieure à la température de saturation est appelée **vapeur surchauffée**.

Portons à présent l'évolution de l'eau dans un diagramme température-volume



Les différentes étapes de la transformation décrite précédemment apparaissent clairement sur le diagramme :

Chauffage de l'eau représenté par la ligne AB : élévation de température, accompagnée d'une faible augmentation de volume massique ;

Vaporisation représenté par la ligne BC : augmentation du volume massique (dû à l'augmentation du titre en vapeur) à température constante (température de saturation) ;

Chauffage de la vapeur représenté par la ligne CD : augmentation concomitante de la température et du volume massique.

Si l'on répète l'expérience à une pression de 1 MPa, on décrit la courbe semblable EFGH :

- le point de départ E est légèrement à gauche du point A (volume massique légèrement plus faible en raison de la pression plus élevée) ;
- la température d'ébullition (température du palier FG) est plus élevée (179,9 °C).

Mais, à la pression de 22,09 MPa, le comportement est différent : l'étape de vaporisation à température constante a disparu, le point N étant simplement un point d'inflexion à pente nulle de la courbe MNO : c'est **le point critique**. Les conditions au point critique sont identifiées par l'indice c.

Au delà de la pression critique (courbe PQ à 40 MPa), l'évolution de la température est continue et une seule phase est présente en chaque point : on ne peut plus distinguer liquide et vapeur, on parle simplement de **fluide**.

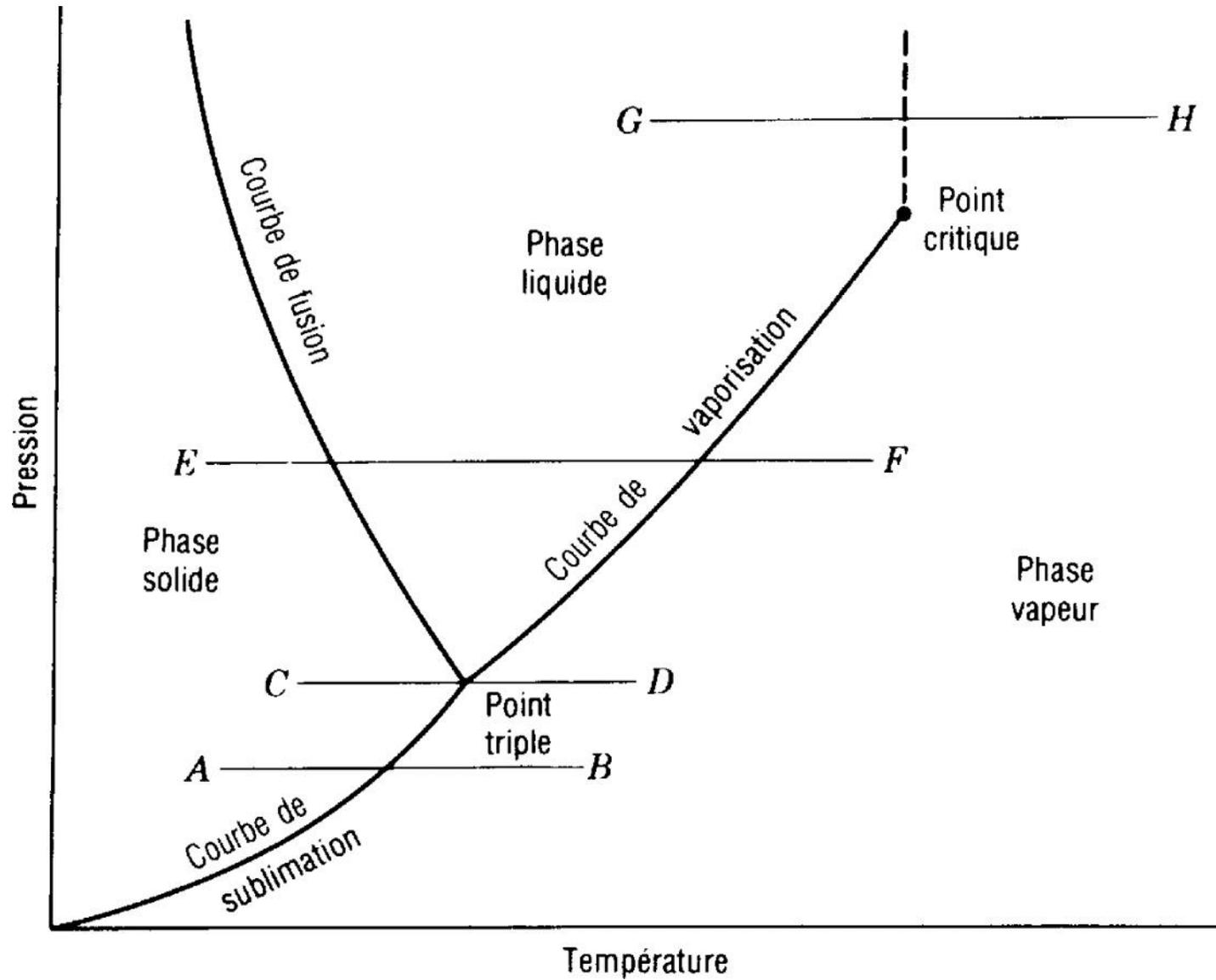
Si on répète l'expérience initiale (c.-à-d. à $p = 0,1$ MPa), mais en partant de glace à -20 °C, on a d'abord élévation de température de la glace (avec faible augmentation de volume) jusqu'à 0 °C, puis fusion de la glace^a et enfin élévation de température de l'eau (avec faible augmentation de volume) jusqu'à la température de vaporisation.

Mais en partant de glace à 0,26 kPa, sa température s'élève jusqu'à -10 °C, à laquelle elle passe directement à l'état vapeur. Ce processus est nommé **sublimation**.

^aPour l'eau, contrairement à la plupart des substances, la fusion d'accompagne d'une diminution du volume massique.

Il doit donc exister une pression qui marque la frontière entre les processus de fusion puis évaporation et le processus de sublimation. Pour l'eau, cette pression vaut 0,6113 kPa et les températures de fusion, d'évaporation et de sublimation coïncident et valent 0,01 °C. Ce point est appelé **point triple** car en ce point peuvent exister les trois phases (solide, liquide, vapeur) en équilibre.

Ces divers processus sont clairement visualisés dans le diagramme $p - T$ suivant (qui est une extension du **diagramme de vaporisation** présenté précédemment)



Toutes les substances pures ont un comportement semblable, mais les conditions critiques et les conditions au point triple varient grandement d'une substance à l'autre (voir Van Wylen et al.).

Pour être complet, mentionnons qu'une substance pure peut exister sous plusieurs phases solides (qui diffèrent par leur structure cristallographique). Un changement de phase d'une phase solide à une autre est appelé **transformation allotropique**.

Il existe alors plusieurs points triples de coexistence de trois phases. Mais un seul correspond à l'équilibre solide-liquide-vapeur.

1.3 Variables indépendantes d'une substance pure

Les substances pures ont (en l'absence de mouvement, d'effets de pesanteur et d'effets superficiels, électriques ou magnétiques) la propriété que leur état est entièrement défini par deux variables indépendantes.

Donc, si on connaît par exemple température et volume massique, on peut déterminer la pression (ainsi que toutes les autres variables qui seront introduites ultérieurement — voir exercices).

Remarquons que sur les courbes de changement de phase (vaporisation, fusion, sublimation), p et T ne sont pas indépendantes. Un état saturé ne peut donc pas être défini par le couple p, T , mais doit plutôt être défini par le couple p, x (ou T, x) ou encore par le couple p, v (ou T, v).

L'état d'un mélange de composition fixée (absence de réactions chimiques) et présent sous une seule phase, tel que l'air sous forme gazeuse, est aussi entièrement déterminé par deux variables indépendantes. C'est pourquoi il se comporte comme une substance pure.

1.4 Équations d'état pour la phase vapeur d'une substance pure

Pour les vapeurs (gaz), on a constaté que, aux faibles masses volumiques, la relation entre pression, température et volume molaire prenait la forme simple

$$p\bar{v} = \bar{R}T \quad (1.1)$$

où \bar{R} est la constante universelle des gaz

$$\bar{R} = 8,3144 \text{ kJ kmole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

En divisant par la masse molaire, on obtient la forme massique

$$pv = RT \quad (1.2)$$

où R est la constante massique du gaz $R = \bar{R}/M$.

Pour un système uniforme, en exprimant les volumes molaire et massique en fonction des variables extensives V , m et n , on déduit les relations

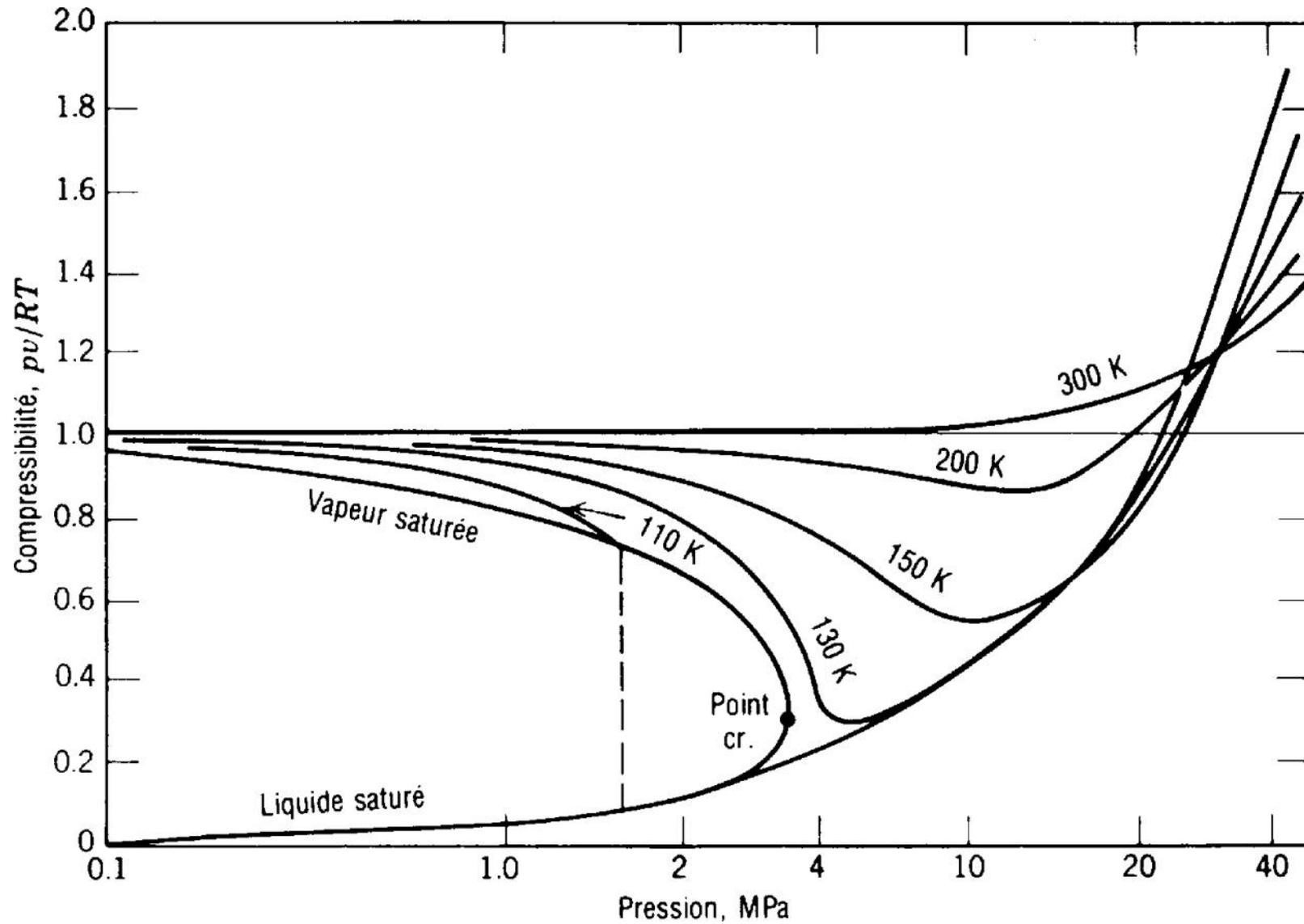
$$\begin{aligned} pV &= n\bar{R}T \\ pV &= mRT \end{aligned} \tag{1.3}$$

Comme on l'a mentionné, cette loi ne s'applique que pour les faibles masses volumiques (on peut d'ailleurs l'obtenir théoriquement par la théorie cinétique des gaz en supposant les forces intermoléculaires négligeables). On peut évaluer sa validité en fonction des conditions de pression et température en définissant le facteur de compressibilité

$$Z = \frac{p\bar{v}}{\bar{R}T} \tag{1.4}$$

dont l'écart avec l'unité représente l'importance de la déviation entre le comportement réel et la loi des gaz parfaits (1.1).

Examinons, à titre d'exemple, le diagramme de compressibilité de l'azote :



Observations :

- Quelle que soit T , $Z \approx 1$ lorsque $p \approx 0$. Pour les températures ambiantes et plus élevées, $Z \approx 1$ pour $p \approx 10$ MPa.
- Pour une pression de 4 MPa (légèrement supérieure à la pression critique de l'azote, égale à 3,39 MPa), Z diminue lorsque la température diminue. À ces densités, les molécules sont assez proches pour que les forces d'attraction intermoléculaires prennent de l'importance. Elles ont pour effet de rapprocher davantage les molécules, et donc d'augmenter la masse volumique (par rapport au comportement de gaz parfait).
- Au contraire, aux très hautes pressions ($p > 30$ MPa), on constate une masse volumique inférieure à celle donnée par la loi des gaz. C'est dû au fait que les distances intermoléculaires sont tellement faibles que les forces intermoléculaires deviennent répulsives.

Le comportement des autres gaz est semblable à celui de l'azote. En réalité, on constate que si on porte le diagramme en pressions et températures réduites (en

divisant pressions et températures par leur valeur au point critique), les diagrammes de bon nombre de gaz sont quasiment confondus. Ceci conduit à définir un diagramme de compressibilité généralisé valable pour tous les gaz.

Plutôt que de représenter le comportement des gaz réels par le diagramme de compressibilité, on peut (tenter de) le décrire par une équation d'état. Plusieurs ont été proposées. Citons, à titre d'exemple

Équation de Van der Waals

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

Équation du viriel

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2}$$

Équation de Redlich-Kwong

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T\bar{v}(v + b)}$$

1.4 Tables de variables thermodynamiques

Pour analyser les dispositifs dont l'étude est l'objet de ce cours, on aura à calculer les propriétés thermodynamiques de diverses substances. Si l'on dispose d'un ordinateur, on peut employer des équations d'état telles que celles que l'on vient de présenter. C'est ce qui est réalisé par les applets du site [The Expert System for Thermodynamics](#) notamment.

Sinon, on peut utiliser des tables ou des diagrammes thermodynamiques, qui fournissent un ensemble de valeurs calculées à l'aide de telles équations d'état. De telles tables sont disponibles pour de nombreuses substances d'usage répandu, et se présentent toutes de la même manière.

Comme cette année on utilisera encore largement les tables aux exercices, présentons brièvement la manière dont elles se présentent, pour le cas particulier

de la vapeur d'eau^a.

Les tables se présentent en trois (ou quatre) parties :

- une table de propriétés d'un mélange saturé en fonction de la température : pour chaque température sont fournies la pression de saturation correspondante, ainsi que les propriétés de la phase liquide et de la phase gazeuse, p. ex. v_l et v_g ;
- une table de propriétés d'un mélange saturé en fonction de la pression, qui inclut la pression de saturation correspondante et les propriétés des deux phases ;
- une table de propriétés de la vapeur surchauffée (en fonction de p et T) ;
- une table de propriétés du liquide comprimé.

Ces deux dernières tables sont parfois combinées en une seule. Il s'y ajoute parfois une table du mélange saturé solide/vapeur (courbe de sublimation).

^aL'importance pratique de l'eau et de la vapeur d'eau comme fluide actif est telle qu'il existe une organisation internationale dont l'objet est l'étude et la publication des propriétés de l'eau <http://www.iapws.org>

Pour un état saturé (mélange liquide/vapeur), le volume massique du mélange s'obtient en remarquant que le volume du mélange est la somme des volumes de chaque phase. On a donc

$$V = mv = V_l + V_g = m_l v_l + m_g v_g$$

On en déduit en divisant par m et compte tenu de la définition du titre en vapeur et de la relation $m = m_l + m_v$,

$$v = (1 - x)v_l + xv_g = v_l + x(v_g - v_l) \quad (1.5)$$

En inversant cette dernière relation, on peut déduire le titre lorsqu'on connaît le volume massique du mélange :

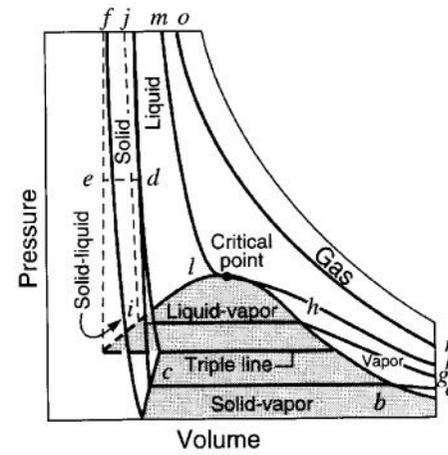
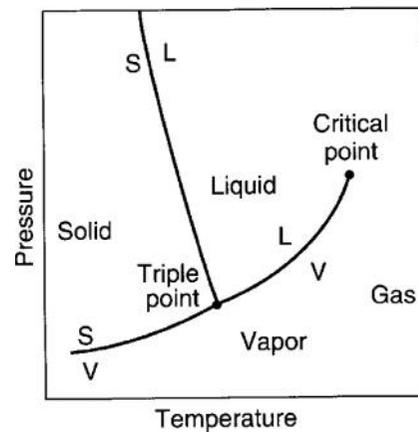
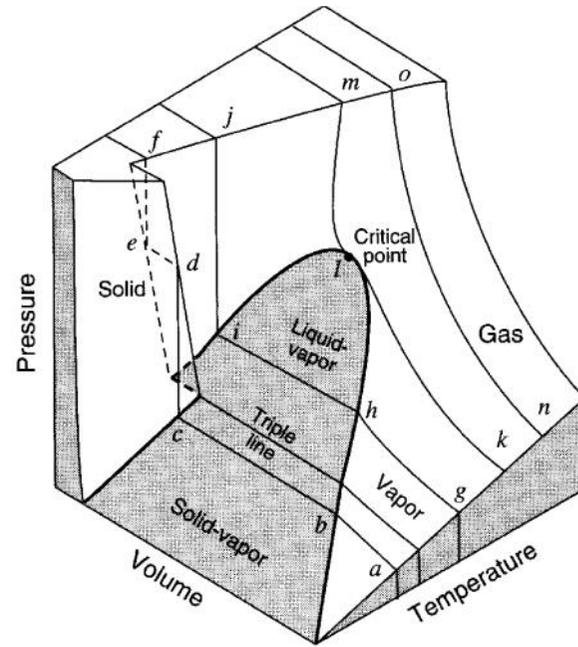
$$x = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}$$

1.5 Surfaces thermodynamiques

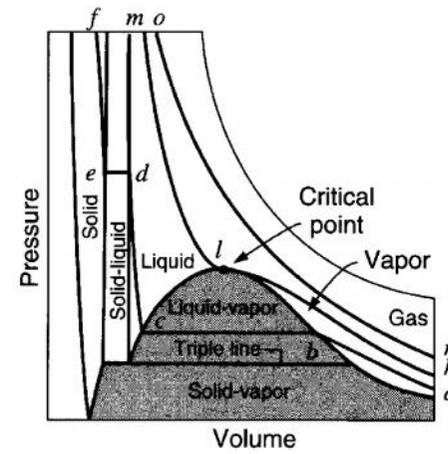
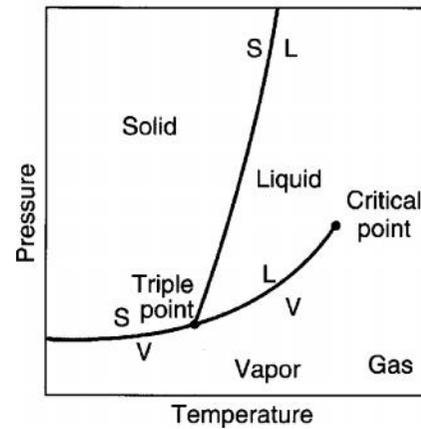
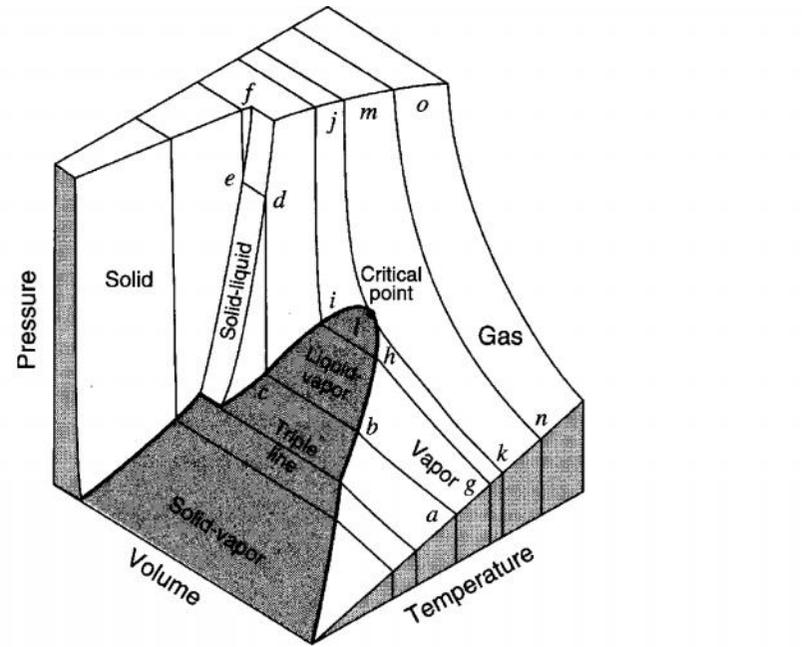
Comme l'état d'une substance pure dépend de deux variables indépendantes, il en résulte que l'ensemble des états d'équilibre possibles décrivent une surface dans un espace p, v, T , qui donne une excellente vue d'ensemble sur le sujet de ce chapitre.

Deux surfaces de ce type sont représentées ci-après, l'une pour une substance telle que l'eau dont le volume massique diminue en passant de l'état solide à l'état liquide, et l'autre pour une substance dont le volume massique augmente dans la même situation (cas le plus fréquent).

Là où une seule phase est présente, la surface est incurvée, alors que dans les régions correspondant à des mélanges, la surface est réglée, c.-à-d. constituées de droites, en l'occurrence parallèle à l'axe du volume massique puisque pression et température restent constantes lors d'un changement de phase.



Propriétés des substances pures



Propriétés des substances pures

On a représenté diverses courbes isothermes sur chaque surface, ainsi que dans un diagramme p, v .

On peut remarquer que, pour une substance qui se dilate en se solidifiant telle que l'eau, la température de fusion diminue avec la pression. En augmentant la pression à température constante (inférieure à la température du point triple), elle commence donc par devenir solide, et puis liquide.

Au contraire, pour une substance qui se contracte en se solidifiant, en suivant une isotherme (de température supérieure à la température du point triple), elle devient d'abord liquide, puis solide lorsqu'on augmente la pression.