

# Chapitre I

## Propriétés des substances pures



**Ce support de cours est en sa 1ère version  
toute suggestion ou avis de la part des lecteurs  
(en particulier des étudiants) est la bienvenue**

# I- Diagrammes d'état des corps purs

# I- Diagrammes d'état des corps purs

## 1- Introduction

- Une substance pure est une substance dont la composition chimique est homogène et stable.
- homogène= indépendante de la position.
- stable= pas de réaction chimique (indépendante du temps).
- Une substance pure peut se présenter sous la forme de plusieurs phases, mais la composition chimique doit être la même pour toutes les phases.

### Exemples de substances pures

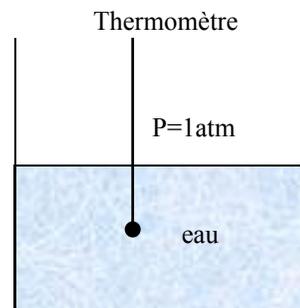
- Eau liquide à 20 °C;
- Mélange eau liquide + eau vapeur à 100°C et 1 atm;
- Mélange glace + eau liquide à 0°C et 1 atm.

# I- Diagrammes d'état des corps purs

## 1- Introduction

Chauffons une quantité d'eau, nous voyons que le niveau du mercure commence immédiatement à monter : ..... $90^{\circ}\text{C}$ ,  $95^{\circ}\text{C}$  et enfin  $100^{\circ}\text{C}$ . L'eau se met à bouillir en même temps que le mercure cesse de monter. L'eau bout plusieurs minutes et le niveau de mercure ne change pas.

Tant qu'il restera de l'eau non transformée en vapeur la température ne changera pas.



# I- Diagrammes d'état des corps purs

## 1- Introduction

Pourquoi la chaleur est dépensée et la température ne change pas ?

On savait depuis longtemps que certaines substances se trouvant à l'état liquide peuvent passer à l'état gazeux si on fait varier leur température à  $P = \text{cte} = 1 \text{ atm}$ .

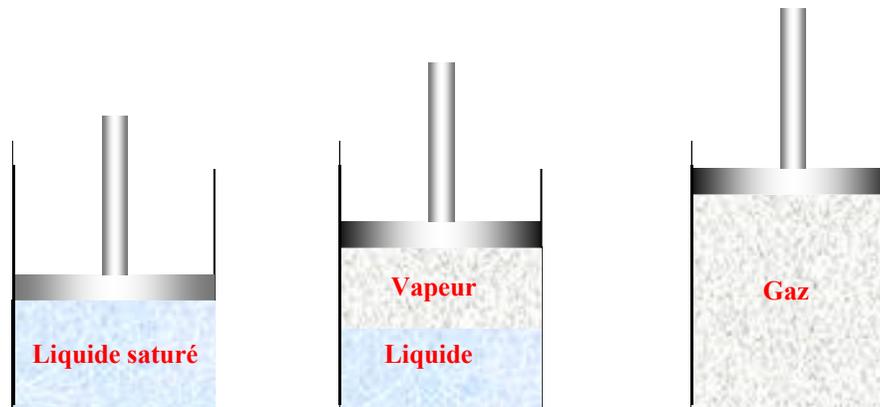
La température n'est pas le seul paramètre qui peut faire passer un corps d'un état à un autre : il y a aussi la pression :

# I- Diagrammes d'état des corps purs

## 1- Introduction

Le diagramme d'état permet de visualiser l'influence de ces deux paramètres sur un corps.

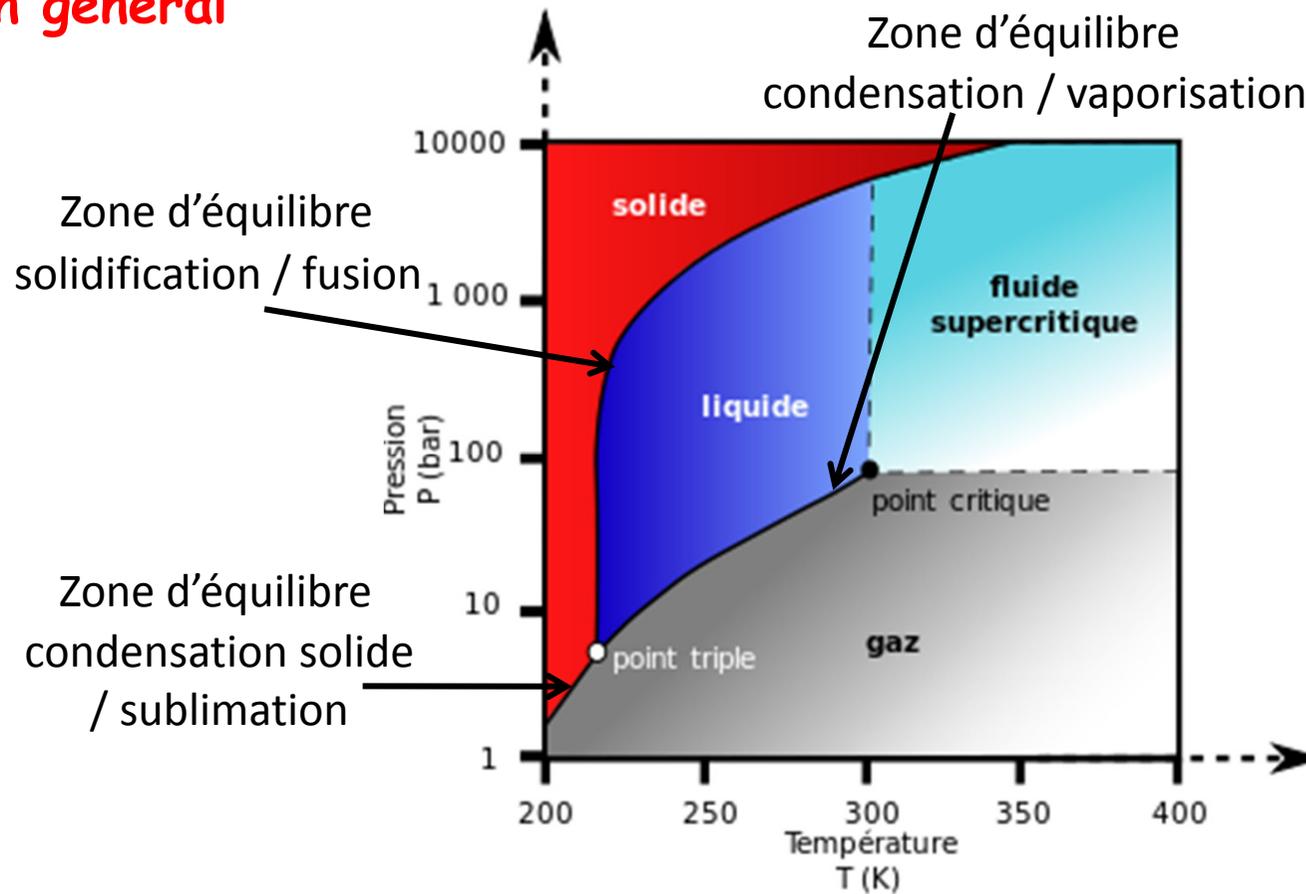
- Diagramme de Phase : PT
- Diagramme de Clapeyron : PV
- Diagramme Entropique : TS
- Diagramme de Mollier : hS



# I- Diagrammes d'état des corps purs

## 2- Diagrammes de phase : PT

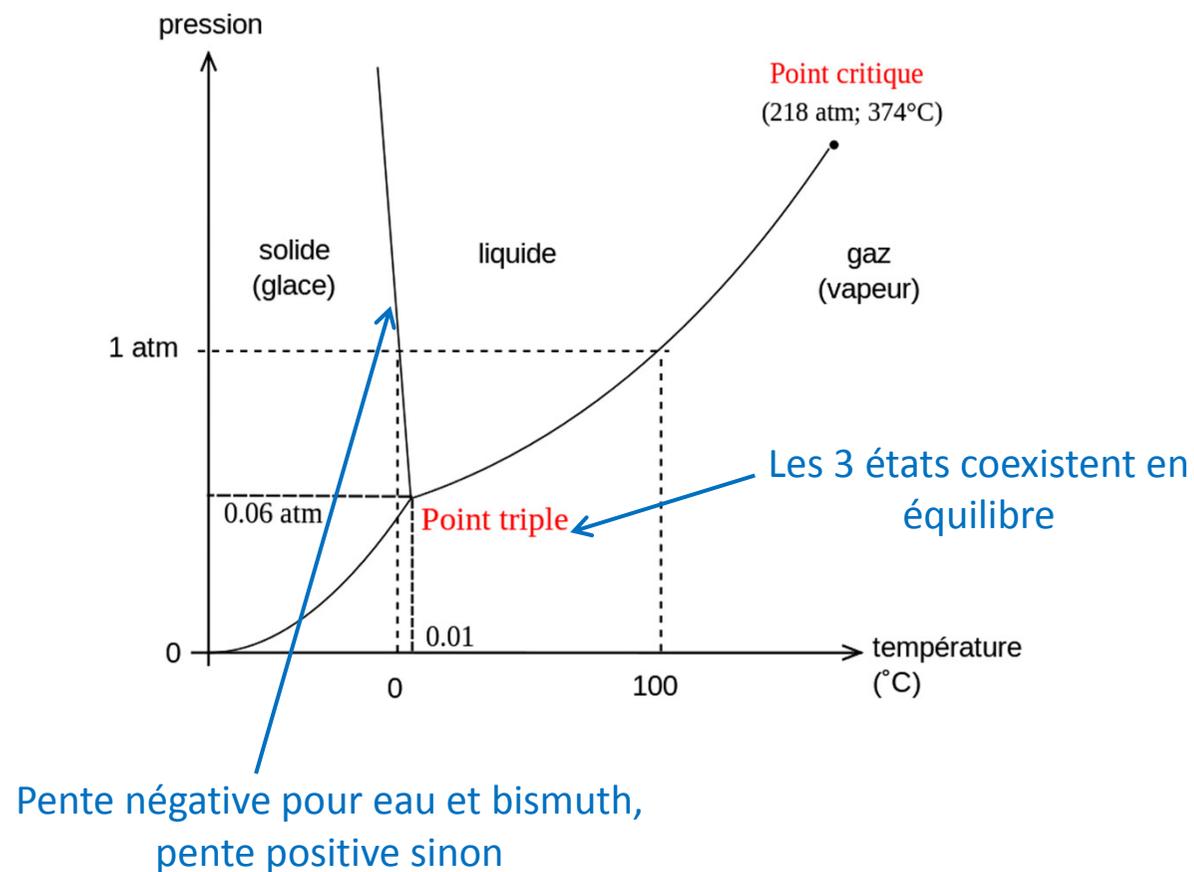
En général



# I- Diagrammes d'état des corps purs

## 2- Diagrammes de phase : PT

Pour l'eau



# I- Diagrammes d'état des corps purs

## 2- Diagrammes de phase : PT

### Liquide saturé:

Lorsqu'une substance est à l'état liquide à la température et à la pression de saturation, on l'appelle liquide saturé: Apparition de la première bulle de vapeur dans un mélange liquide.

# I- Diagrammes d'état des corps purs

## 2- Diagrammes de phase : PT

Si la température est plus basse que la température de saturation pour la pression donnée, on l'appelle :

Liquide sous-refroidi pour indiquer que la température est inférieure à la température de saturation pour la pression donnée.

Ou liquide comprimé pour indiquer que la pression est supérieure à la pression de saturation pour la température donnée.

# I- Diagrammes d'état des corps purs

## 2- Diagrammes de phase : PT

-Lorsqu'une substance est en partie liquide et en partie vapeur à la température de saturation, on parle d'équilibre liquide-vapeur et on définit le titre de la vapeur x par :

$$x = \frac{\text{massee de vapeur}}{\text{masse totale}} = \frac{\text{nbre de moles à l'état vapeur}}{\text{nbre de moles total}}$$

-Lorsqu'une substance est à l'état de vapeur à la température de saturation, on l'appelle vapeur saturée ou vapeur saturée sèche.

# I- Diagrammes d'état des corps purs

## 2- Diagrammes de phase : PT

-Lorsque la vapeur est à une température supérieure à la température de saturation, on dit que c'est une vapeur surchauffée.

-On appelle changement de phase (ou d'état), le passage d'un corps d'une phase à une autre. On distingue les phases gazeuses, liquide et solide.

-Une substance sera dans une phase donnée en fonction de la température et de la pression du milieu.

# I- Diagrammes d'état des corps purs

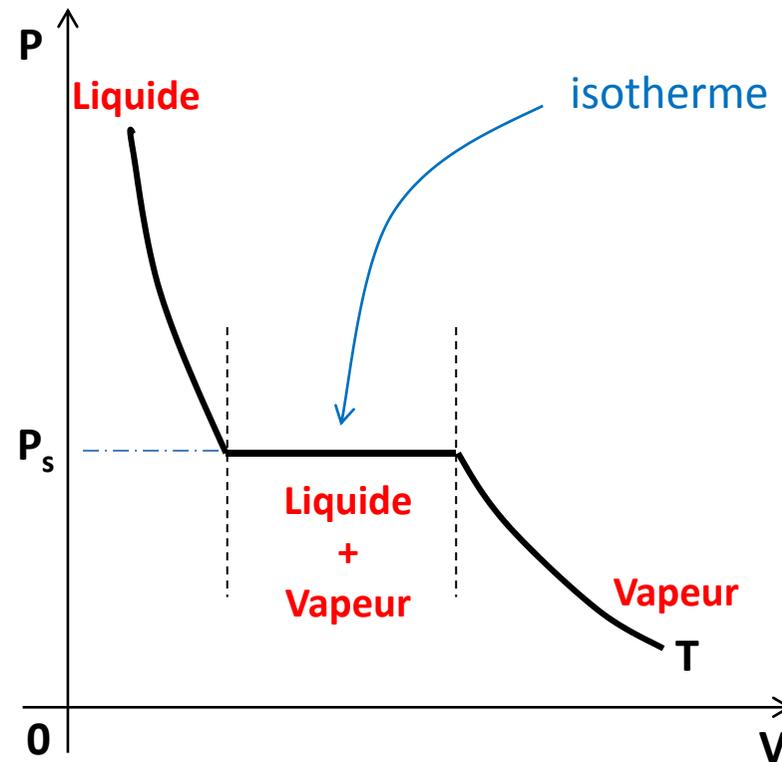
## 3- Changement d'état (changement de phase)

-Le passage d'une phase à une autre s'accompagne d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur et d'une variation de la densité de la substance.

-L'étude expérimentale montre qu'à chaque température un liquide et sa vapeur coexistent sous la pression  $P_s$  de vapeur saturante. Cet équilibre est représenté dans le diagramme  $(P, V)$  suivant :

# I- Diagrammes d'état des corps purs

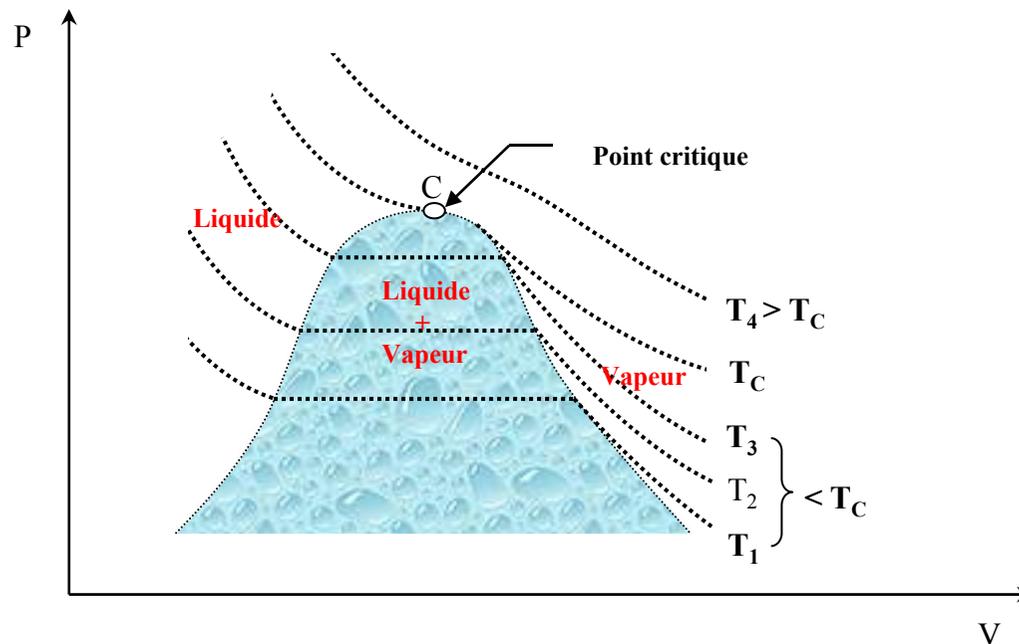
## 3- Changement d'état (changement de phase)



# I- Diagrammes d'état des corps purs

## 3- Changement d'état (changement de phase)

Si on représente l'état d'un corps dans le diagramme (p,v) pour différentes températures, on obtient le réseau de courbes d'Andrews.



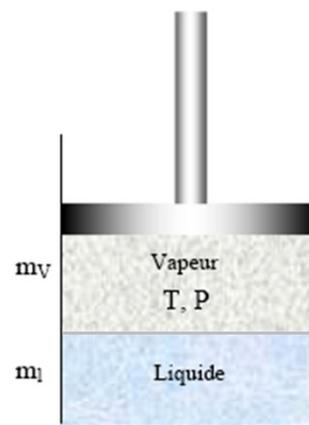
## II- Conditions d'équilibre de deux phases

# II- Conditions d'équilibre de deux phases

## 1- Equilibre Liquide-Vapeur

On considère un corps pur à la pression  $P$ , à la température  $T$  et à l'équilibre liquide vapeur :

Si on déplace le piston de telle manière à faire augmenter le volume de la phase vapeur, il y a des particules de la phase liquide qui vont passer à l'état vapeur.



# II- Conditions d'équilibre de deux phases

## 1- Equilibre Liquide-Vapeur

La description de l'état du système nécessite la connaissance des variables d'états suivantes:

- Entropie :  $S$
- Energie interne :  $U$
- Energie libre :  $F = U - TS$
- Enthalpie :  $H = U + PV$
- Enthalpie libre :  $G = H - TS$

# II- Conditions d'équilibre de deux phases

## 1- Equilibre Liquide-Vapeur

Si on désigne par :

- $g$  : l'enthalpie libre molaire du mélange.
- $g_l$  : l'enthalpie libre molaire du liquide.
- $g_v$  : l'enthalpie libre molaire de la vapeur.
- $n$  : nbre de moles total du mélange
- $n_l$  : nbre de moles total du liquide.
- $n_v$  : nbre de moles total de la vapeur.

# II- Conditions d'équilibre de deux phases

## 1- Equilibre Liquide-Vapeur

$$G = ng = n_l g_l + n_v g_v$$

$$dG = n_l dg_l + g_l dn_l + n_v dg_v + g_v dn_v$$

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

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

$$= -PdV + TdS + PdV + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT$$

P et T sont des constantes  $\Rightarrow dG = VdP - SdT = 0$

$\Rightarrow dg_v = 0 = V_v dP - S_v dT$   
 $dg_l = 0 = V_l dP - S_l dT$

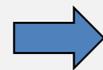
# II- Conditions d'équilibre de deux phases

## 1- Equilibre Liquide-Vapeur

$$\Rightarrow g_l dn_l + g_v dn_v = 0$$

et puisque  $dn_l = -dn_v$

Donc  $(g_l - g_v) dn_l = 0$



$$g_l = g_v$$

# II- Conditions d'équilibre de deux phases

## 2- Formule de Clapeyron

-La chaleur latente, notée  $L$ , c'est la chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse d'un corps pur pour obtenir son changement d'état à  $T$  et  $P$  constants.

- $L > 0$  quand on passe de l'état le plus ordonné à l'état le moins ordonné. Elle est définie par la formule de Clapeyron:

$$L = T(v_2 - v_1) \frac{dP}{dT}$$

# II- Conditions d'équilibre de deux phases

## 2- Formule de Clapeyron

égale à  $\Delta H$  (variation d'enthalpie) de changement d'état effectué à pression constante, exprimée par unité de quantité de matière (mole) ou de masse (kg) d'un corps pur.

$v_2$  et  $v_1$  sont respectivement les volumes massiques de l'état 2 et de l'état 1.

Cette relation est valable pour les équilibres :

Liquide  $\longleftrightarrow$  vapeur

Liquide  $\longleftrightarrow$  solide

Solide  $\longleftrightarrow$  vapeur

# II- Conditions d'équilibre de deux phases

## 2- Formule de Clapeyron

Pour l'eau, lors du passage de l'état liquide à l'état vapeur :

$$L_{vap} = T(v_{vap} - v_l) \frac{dP}{dT}$$

En général :

$$L_{fusion} = h_l - h_s = -L_{solidification}$$

$$L_{sublimation} = h_{vap} - h_s$$

$$\begin{aligned} L_{vaporisation} &= h_{vap} - h_l > 0 \\ &= -L_{condensation} \end{aligned}$$

# III- Diagrammes thermodynamiques

# III- Diagrammes thermodynamiques

## 1- Introduction

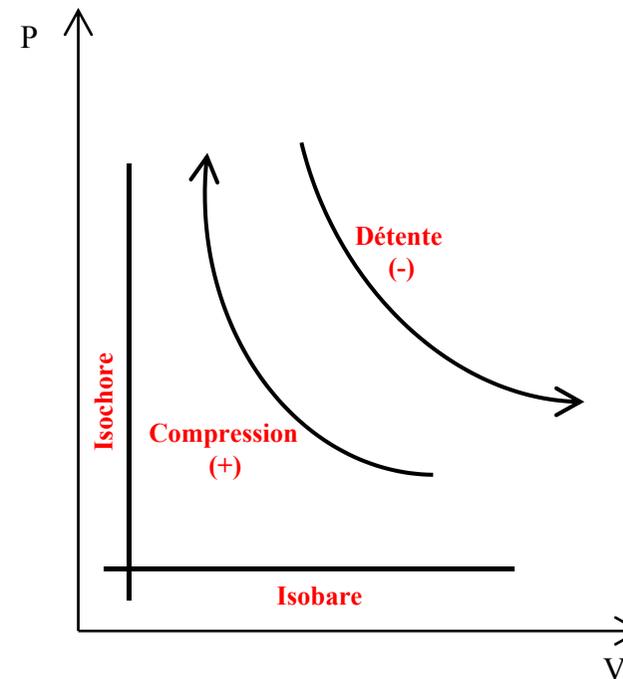
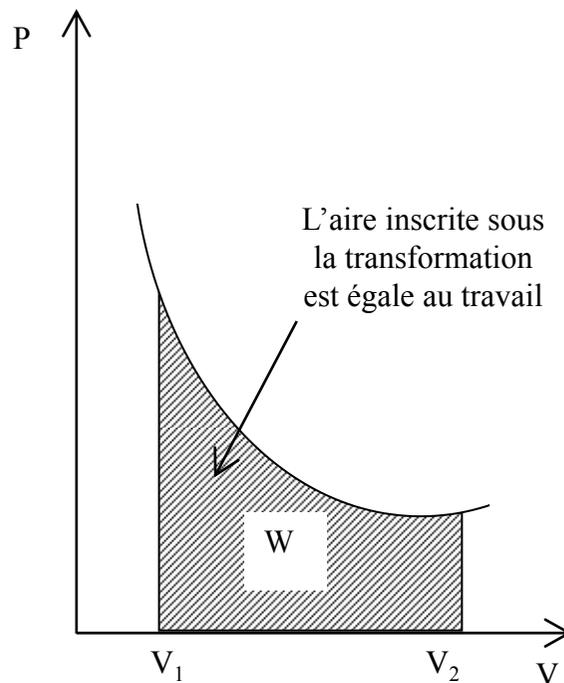
-Pour un système constitué d'un milieu homogène sans réaction chimique, il suffit de 2 paramètres pour caractériser son état.

-Ces deux paramètres peuvent être soit deux variables d'état choisies parmi les trois paramètres  $P, V, T$ . Soit un mélange de variables d'états c'est-à-dire les fonctions d'état ( $U, H, S, G$ ).

**Exemple** :  $(P, V), (P, H), (H, S), (T, S)$ .

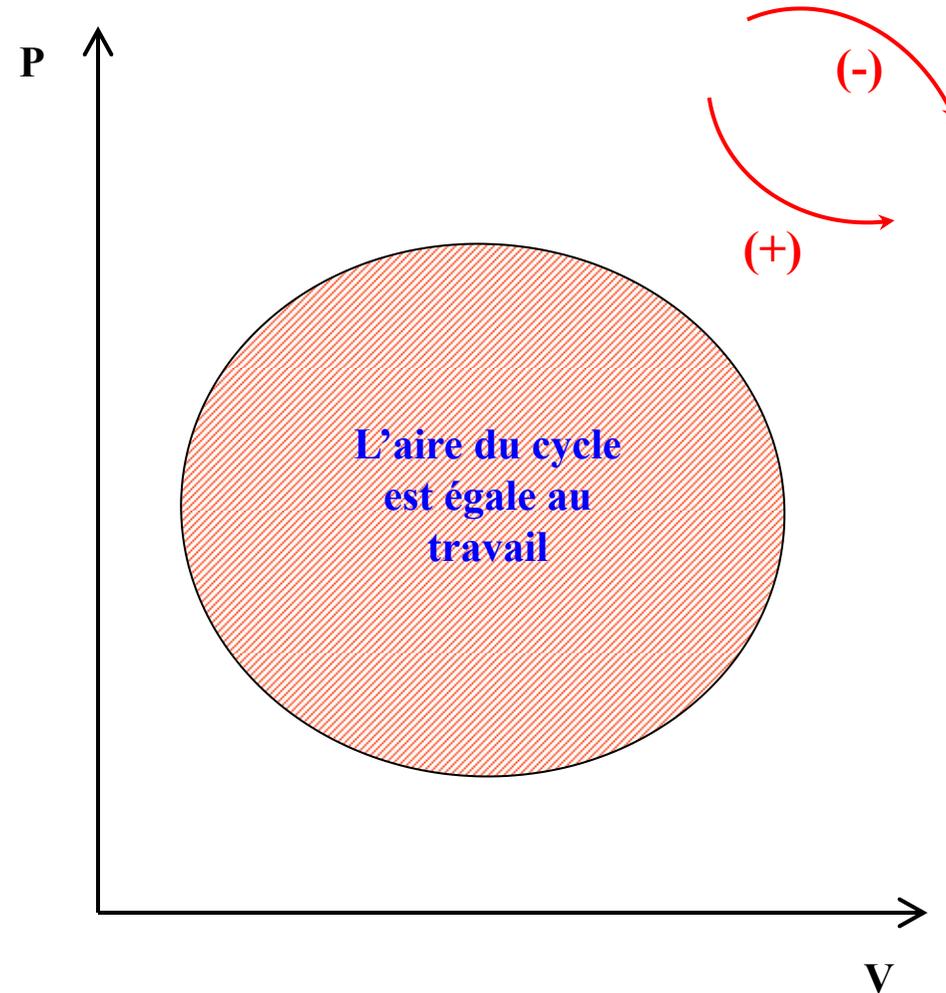
# III- Diagrammes thermodynamiques

## 2- Diagramme de Clapeyron



# III- Diagrammes thermodynamiques

## 2- Diagramme de Clapeyron



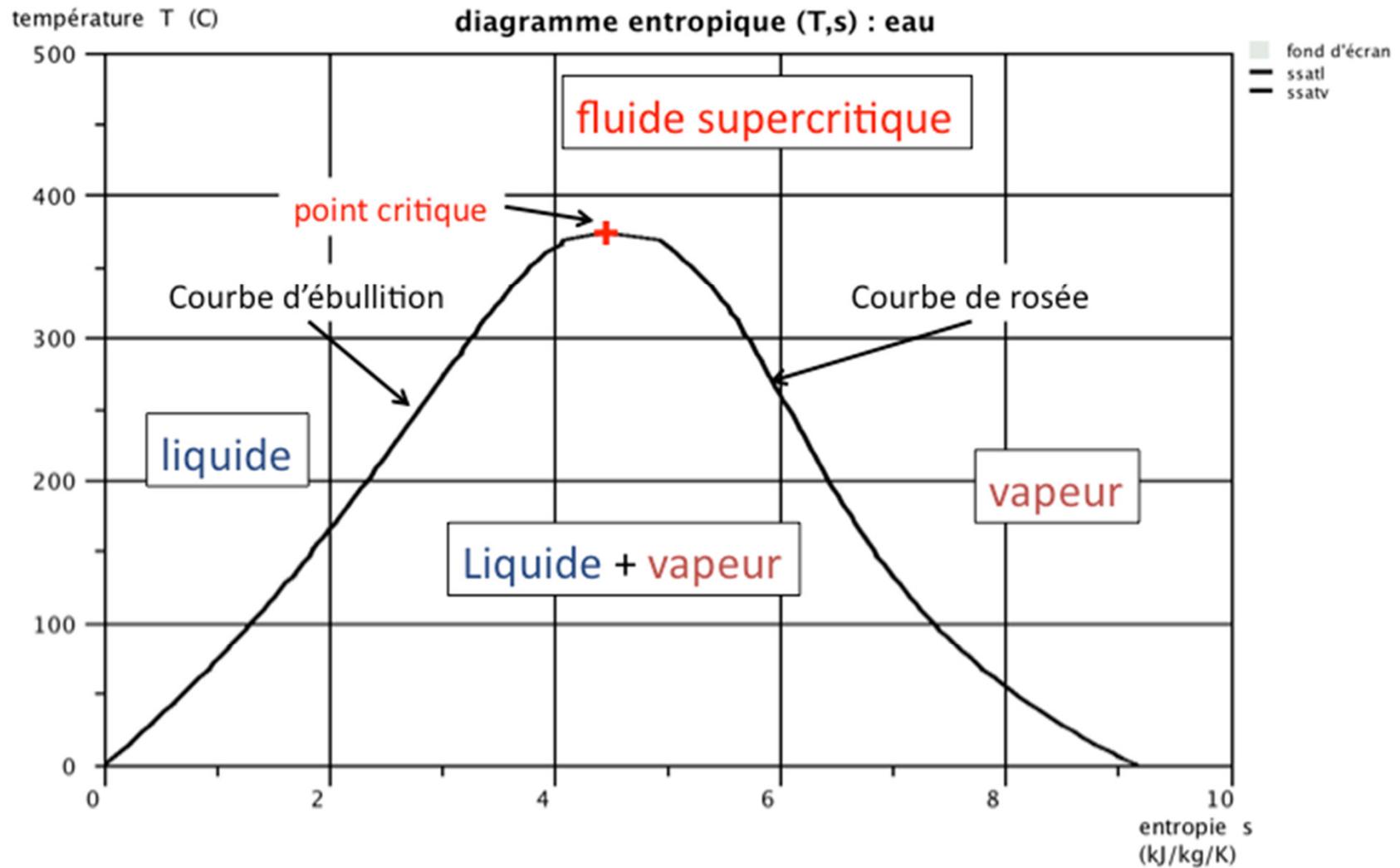
# III- Diagrammes thermodynamiques

## 1- Diagramme entropique (Ts)

Pour ce type de diagramme:

- Les courbes d'ébullition et de rosée partagent comme extremum le point critique ( $P_c, T_c$ ).
- L'espace liquide se trouve à gauche de la courbe d'ébullition (entropies faibles)
- L'espace vapeur se trouve à droite de la courbe de rosée
- Au delà de ( $P_c, T_c$ ), le fluide est supercritique.

# III- Diagrammes thermodynamiques



# III- Diagrammes thermodynamiques

## 1- Diagramme entropique (T,s)

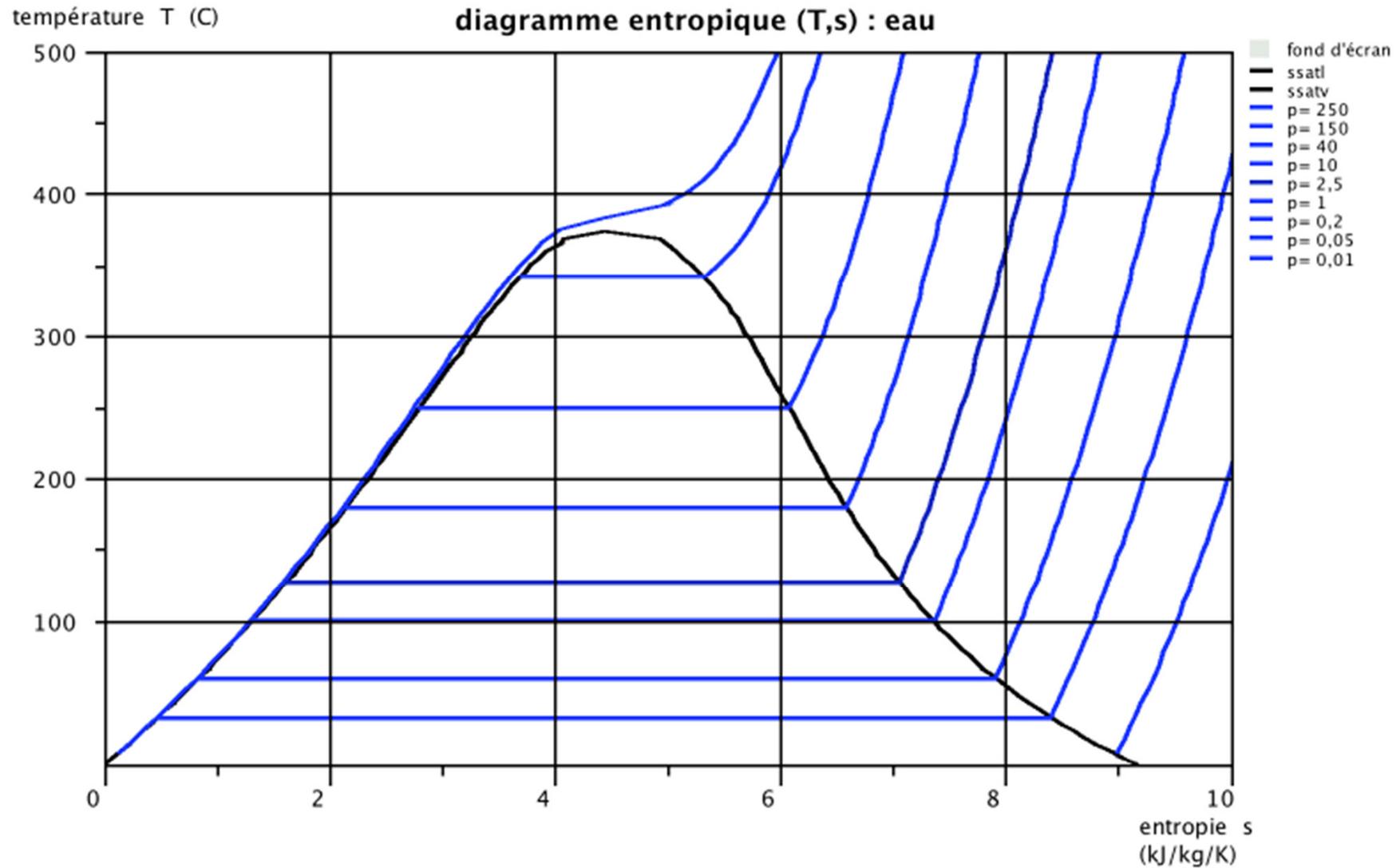
- Les courbes isobares sont tracées en bleu.
- La pression augmente si on se déplace vers la gauche ou en haut.
- Dans l'espace vapeur les isobares sont croissantes, et tendent vers des exponentielles (modèle de gaz parfait) pour les faibles pressions et les grandes températures.
- Dans l'espace liquide-vapeur elles présentent un palier horizontal, la pression étant alors liée à la température.

# III- Diagrammes thermodynamiques

## 1- Diagramme entropique (T,s)

- Dans l'espace liquide elles sont à nouveau croissantes, et presque confondues : en effet, la compression d'un liquide modifie très peu sa température.
- Dans l'espace liquide le diagramme Ts est donc très peu précis : il nous faudra utiliser des tables, ou d'autres diagrammes... (hP par exemple)

# III- Diagrammes thermodynamiques



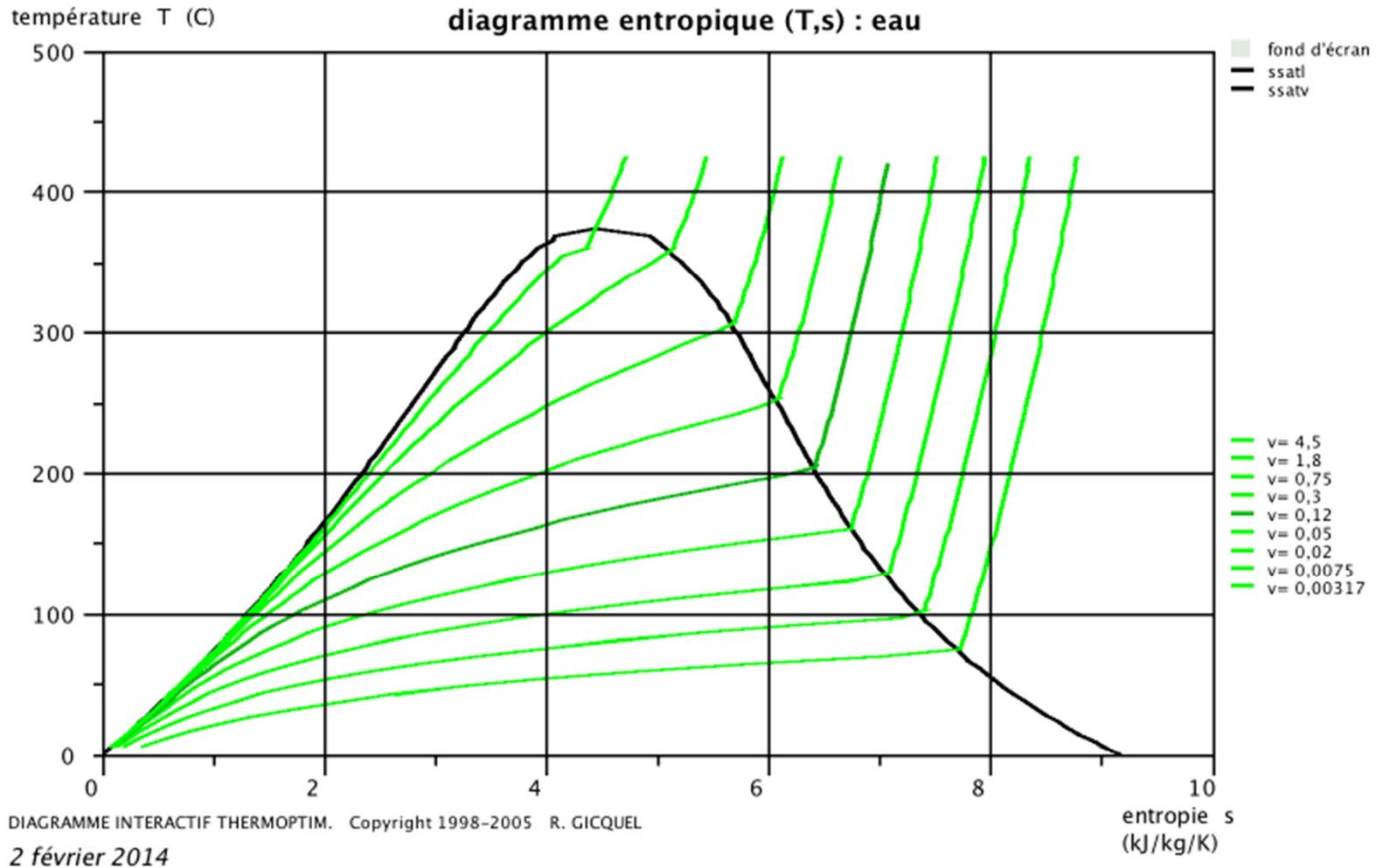
# III- Diagrammes thermodynamiques

## 1- Diagramme entropique (T,s)

Les courbes isochores (vertes) sont continûment croissantes:

- Lors de la vaporisation d'un liquide à volume constant, le passage du liquide à l'état de vapeur fait augmenter la pression, donc la température également.
- Si on apporte de la chaleur à la vapeur sèche, la température augmentera plus rapidement, puisqu'il n'y a plus de liquide à vaporiser.
- La vapeur sèche tend à se comporter comme un gaz parfait pour les grandes températures : les isochores tendent vers des exponentielles quand T augmente.

# III- Diagrammes thermodynamiques



# III- Diagrammes thermodynamiques

## 1- Diagramme entropique (T,s)

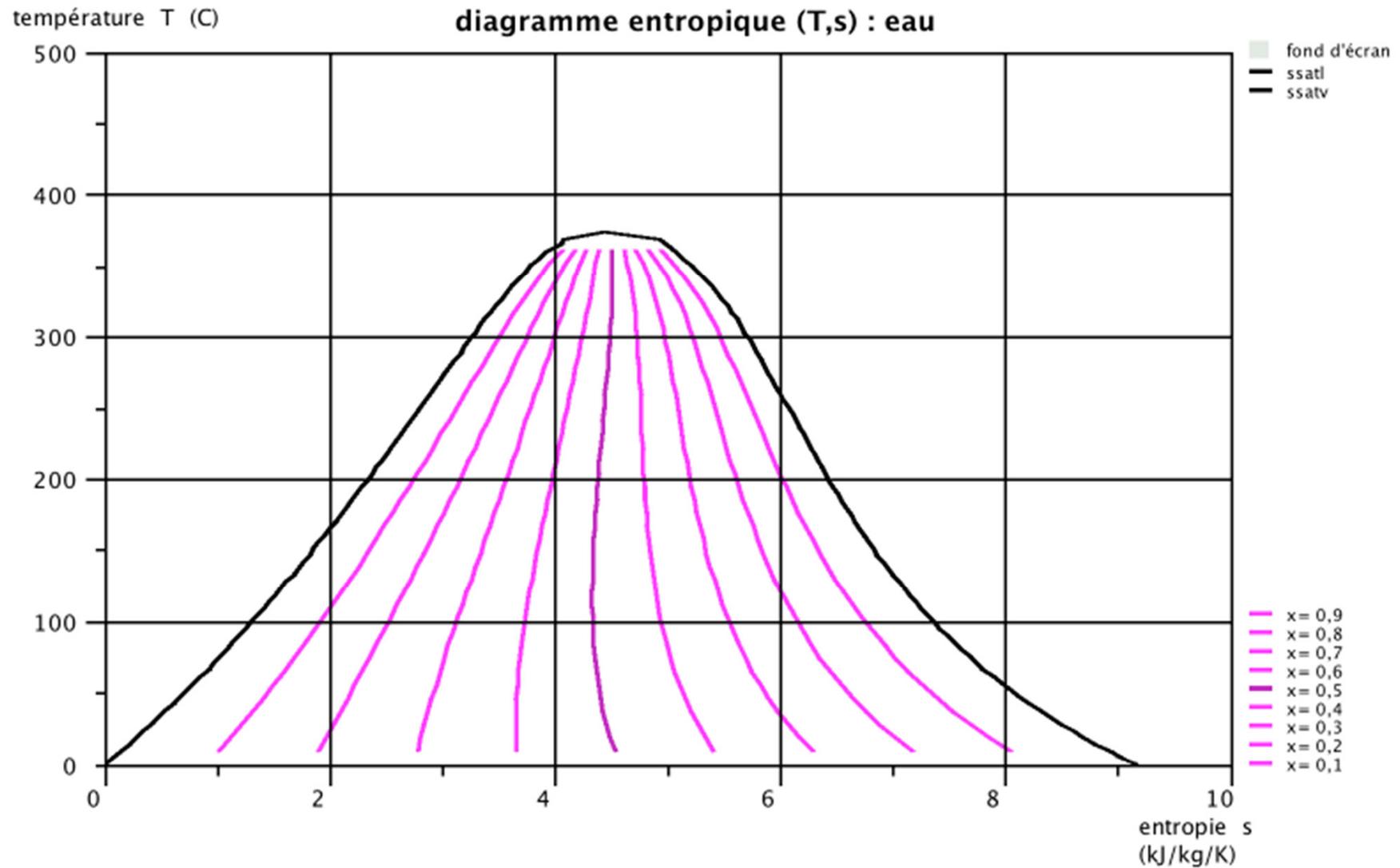
Les courbes isotitres (en rose) représentent les états pour lesquels la teneur massique en vapeur est la même.

Sachons bien que le titre peut se calculer par :

$$x = (s - s_l) / (s_v - s_l)$$

il est possible d'appliquer la règle des segments inverses, (ou "bras de levier") pour déterminer plus précisément le titre d'un état d'équilibre donné.

# III- Diagrammes thermodynamiques



# III- Diagrammes thermodynamiques

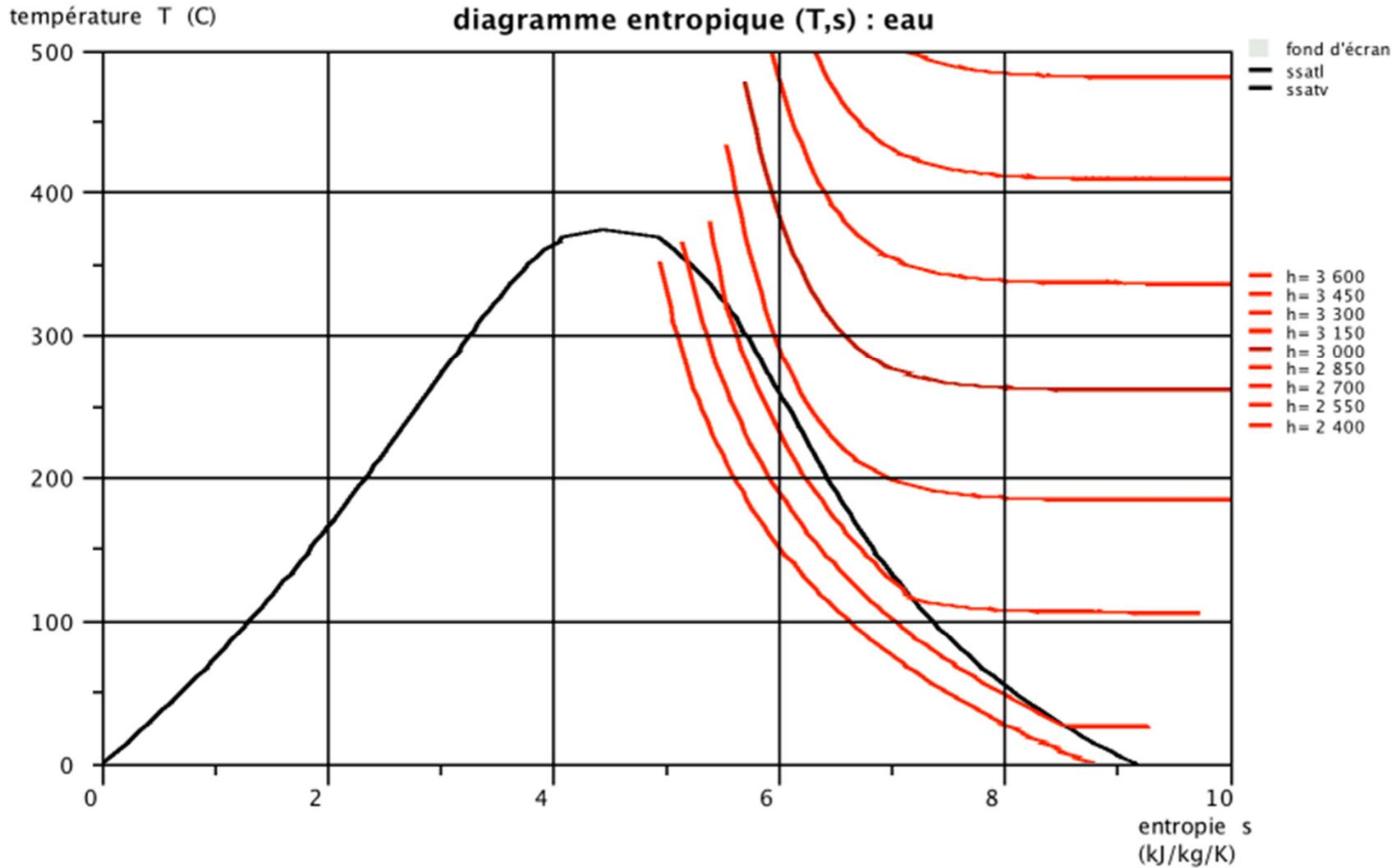
## 1- Diagramme entropique (T,s)

Les courbes isenthalpes (en rouge) :

Dépendent fortement de la température et de la pression au voisinage des courbes d'équilibre,

Tendent vers des asymptotes horizontales pour les basses pressions : la vapeur se comporte alors comme un gaz parfait, et l'enthalpie devient indépendante de la pression.

# III- Diagrammes thermodynamiques



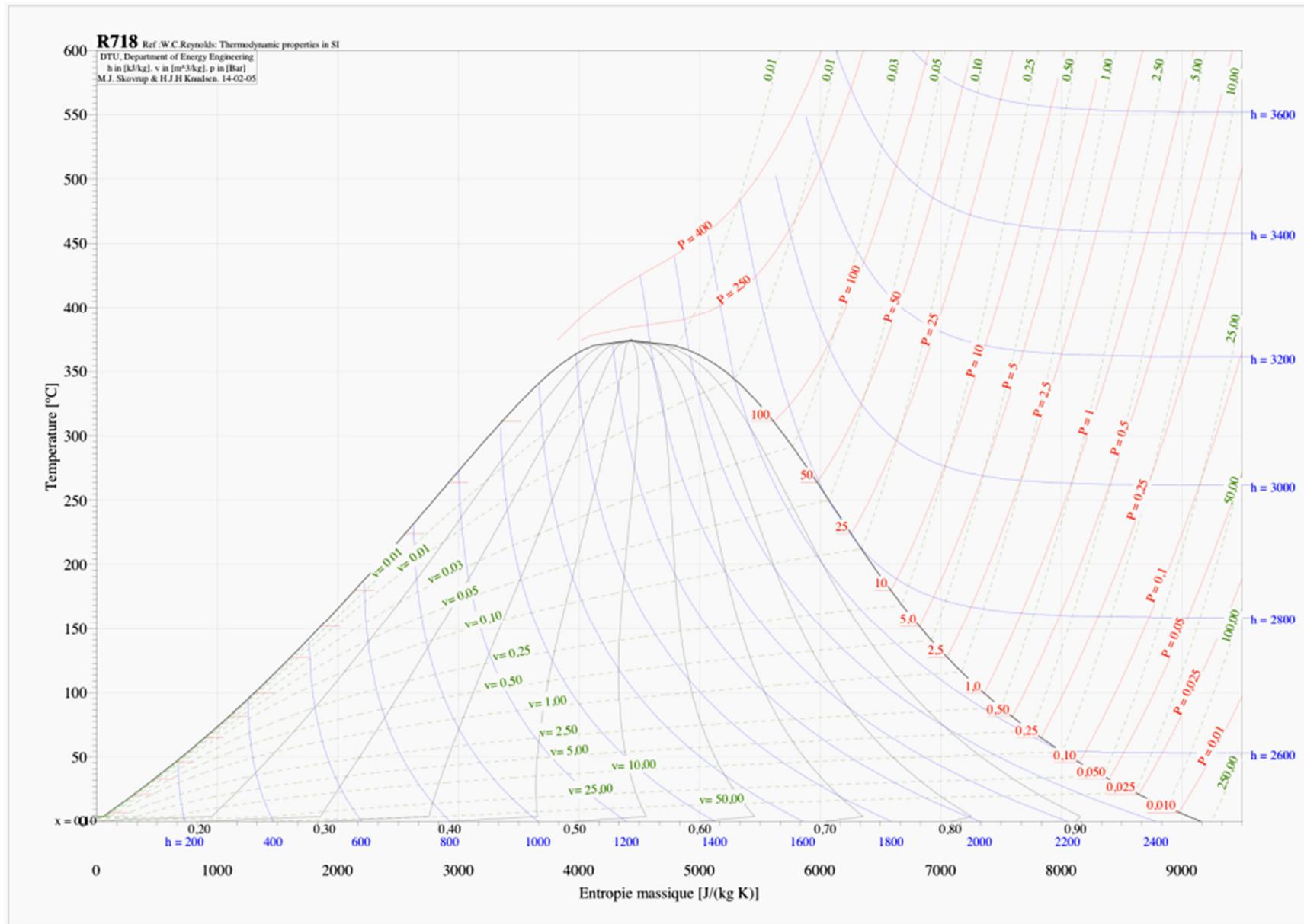
# III- Diagrammes thermodynamiques

## 1- Diagramme entropique (T,s)

Voici deux versions du diagramme entropique de l'eau : les deux diagrammes sont bien sûr équivalents.

Le premier est plus facile à lire pour débiter car en couleur, le second est plus précis, notamment dans le domaine supercritique.

# III- Diagrammes thermodynamiques



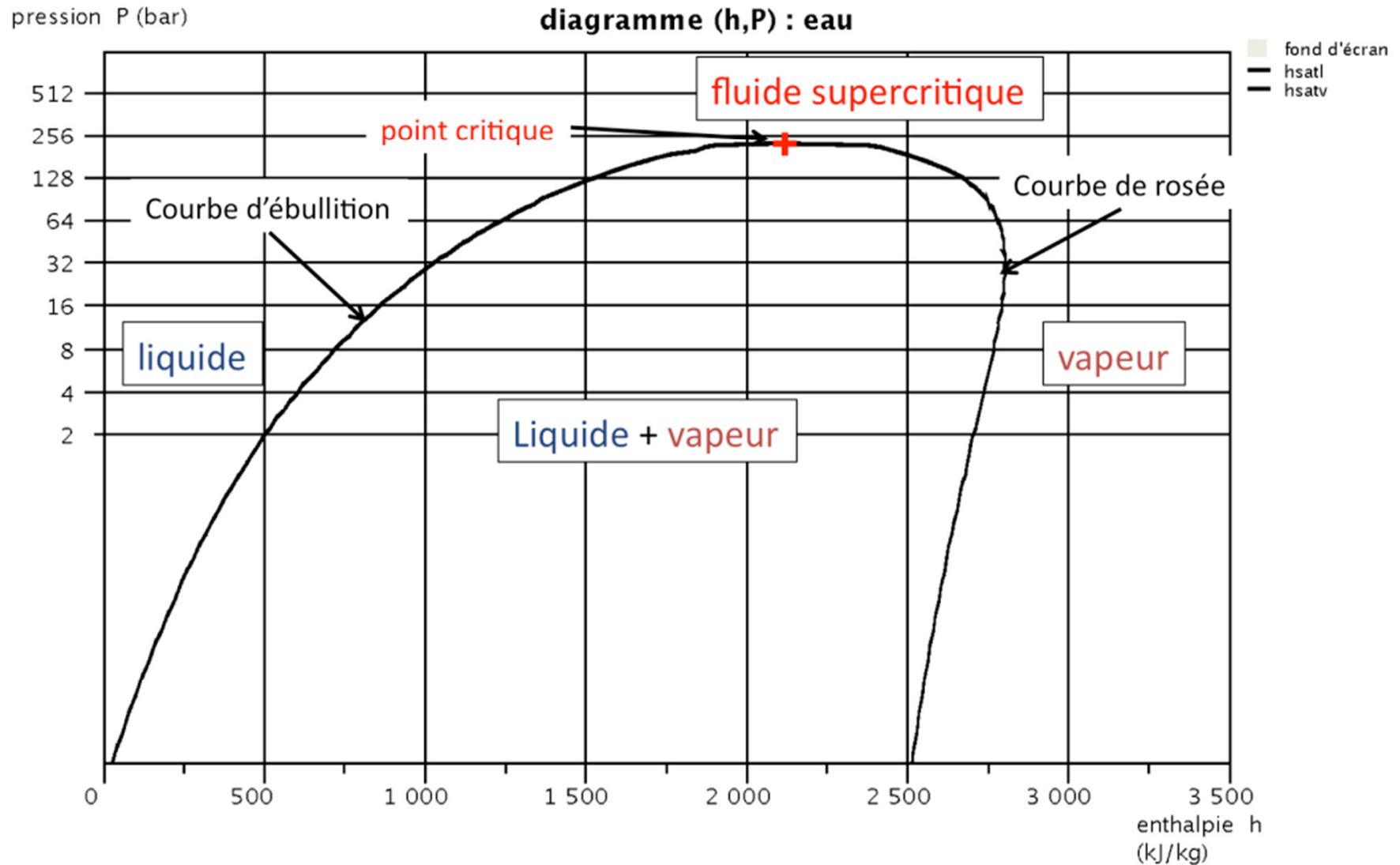


# III- Diagrammes thermodynamiques

## 2- Diagramme enthalpique (P,h)

- Le diagramme, dit des frigoristes, représente l'enthalpie massique en abscisse, et la pression en ordonnée.
- Afin d'en faciliter la lecture, la pression est représentée en échelle logarithmique.
- Les courbes d'ébullition et de rosée partagent comme extremum le point critique ( $P_c$ ,  $T_c$ ).
- L'espace liquide se trouve à gauche de la courbe d'ébullition (enthalpies faibles)
- L'espace vapeur se trouve à droite de la courbe de rosée
- Au delà de ( $P_c$ ,  $T_c$ ), le fluide est supercritique.

# III- Diagrammes thermodynamiques



# III- Diagrammes thermodynamiques

## 2- Diagramme enthalpique (P,h)

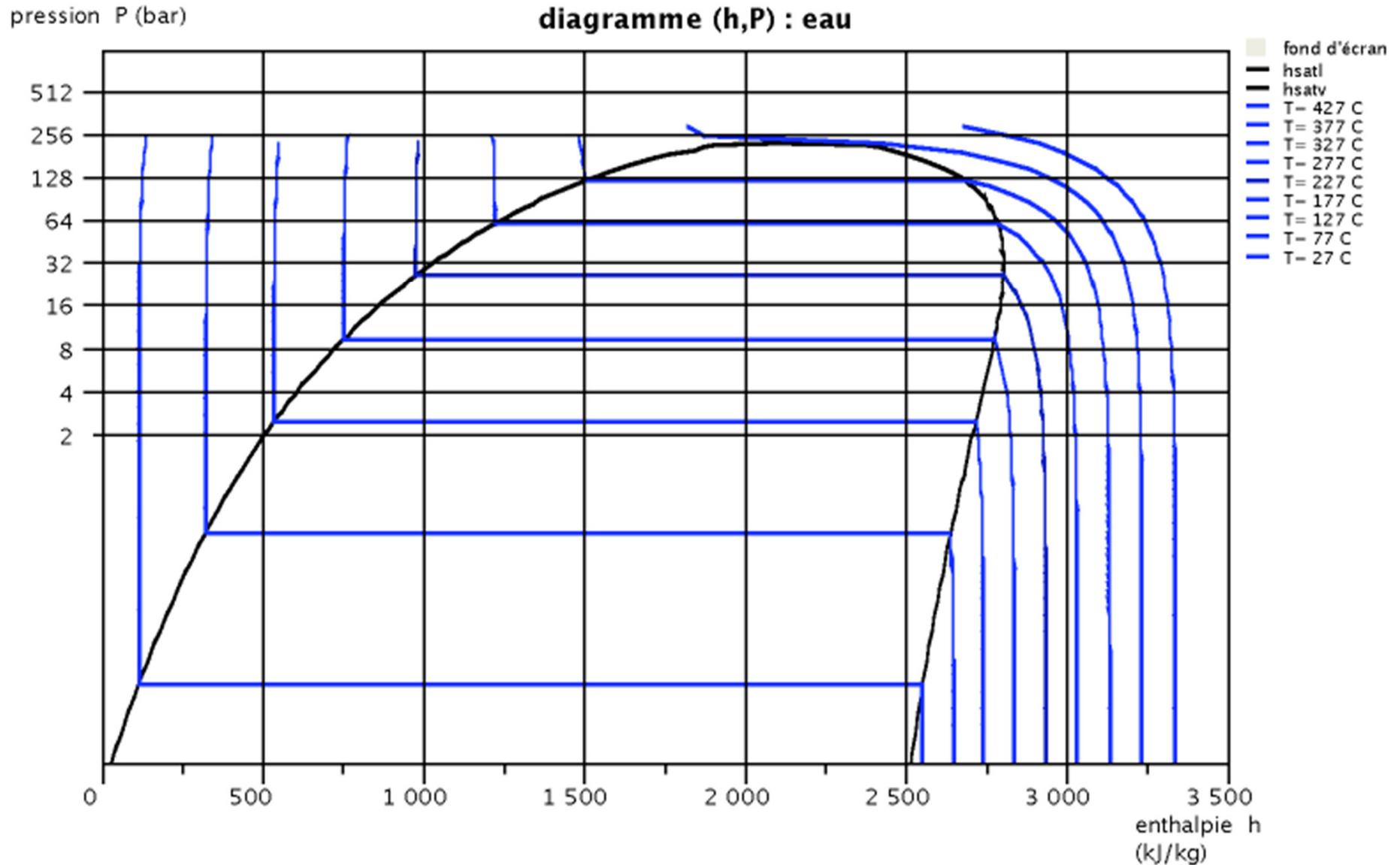
- Les courbes isothermes sont tracées en bleu.
- À l'état liquide les isothermes sont presque verticales :
- l'enthalpie d'un liquide est indépendante de sa pression.
- Bien souvent sur les diagrammes enthalpiques, les isothermes ne sont pas totalement tracées à l'état liquide, mais seulement amorcées à proximité de la courbe d'ébullition : on peut les prolonger verticalement.
- À l'état liquide-vapeur les isothermes se confondent avec les isobares. (le système est monovariant)

# III- Diagrammes thermodynamiques

## 2- Diagramme enthalpique (P,h)

- La longueur du palier de changement de phase est égale à la chaleur latente de vaporisation  $L_v$ .
- À l'état vapeur les isothermes sont décroissantes, et tendent vers des asymptotes verticales à basse pression : la vapeur se comporte alors comme un gaz parfait, pour lequel l'enthalpie ne dépend que de la température (avec  $c_p$  constant).

# III- Diagrammes thermodynamiques

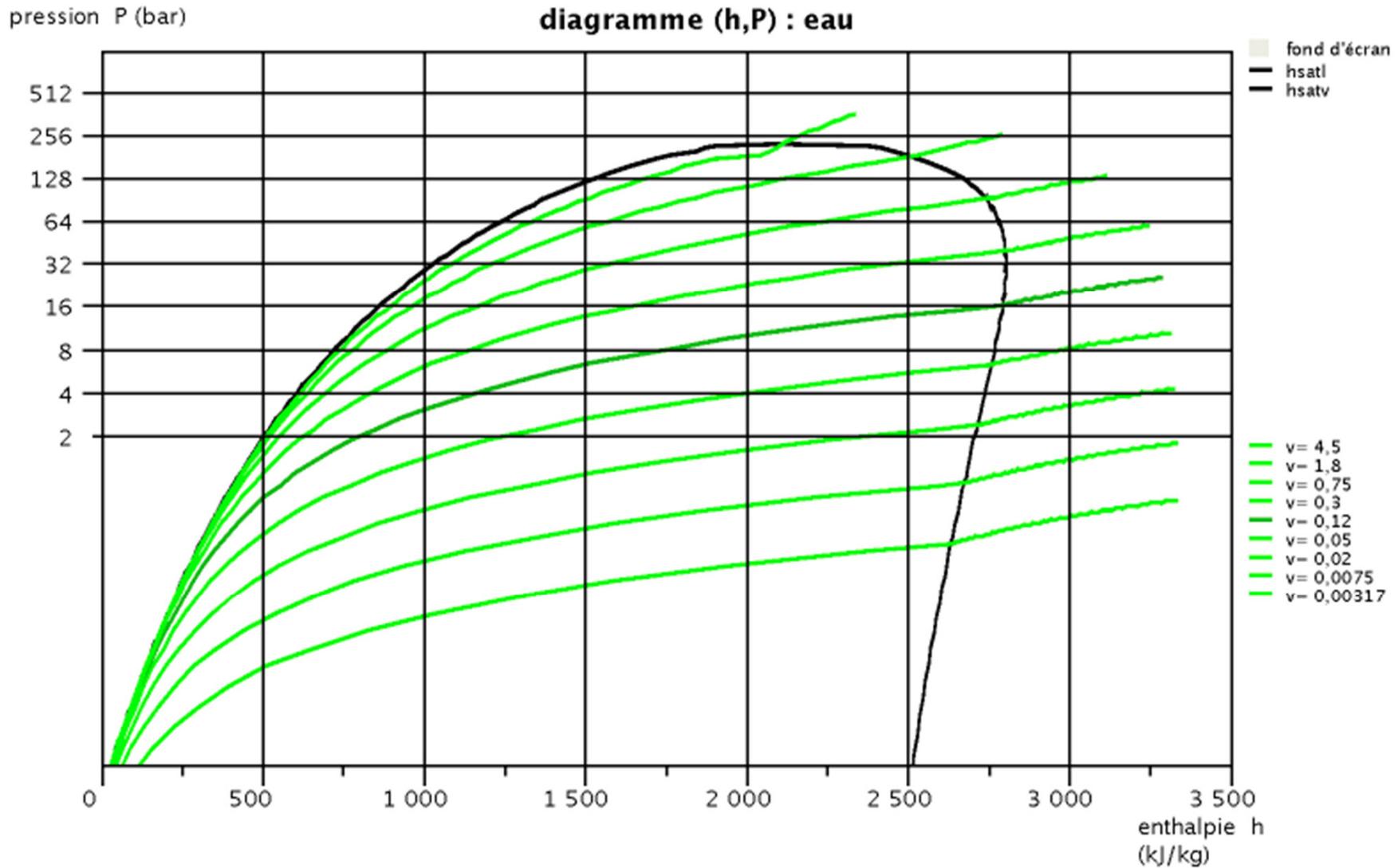


# III- Diagrammes thermodynamiques

## 2- Diagramme enthalpique (P,h)

- Les courbes isochores sont tracées en vert :
- À l'état diphasique elles sont croissantes : si on apporte de la chaleur à un mélange liquide-vapeur à volume constant ( $dh > 0$ ), sa pression augmente.
- Les isothermes présentent une rupture de pente sur la courbe de rosée : si on apporte de la chaleur sous forme sensible à la vapeur sèche, sa pression augmente plus vite puisqu'il n'y a plus de liquide à vaporiser.

# III- Diagrammes thermodynamiques



# III- Diagrammes thermodynamiques

## 2- Diagramme enthalpique (P,h)

Les courbes isotitres (en rose) représentent les états pour lesquels la teneur massique en vapeur est la même.

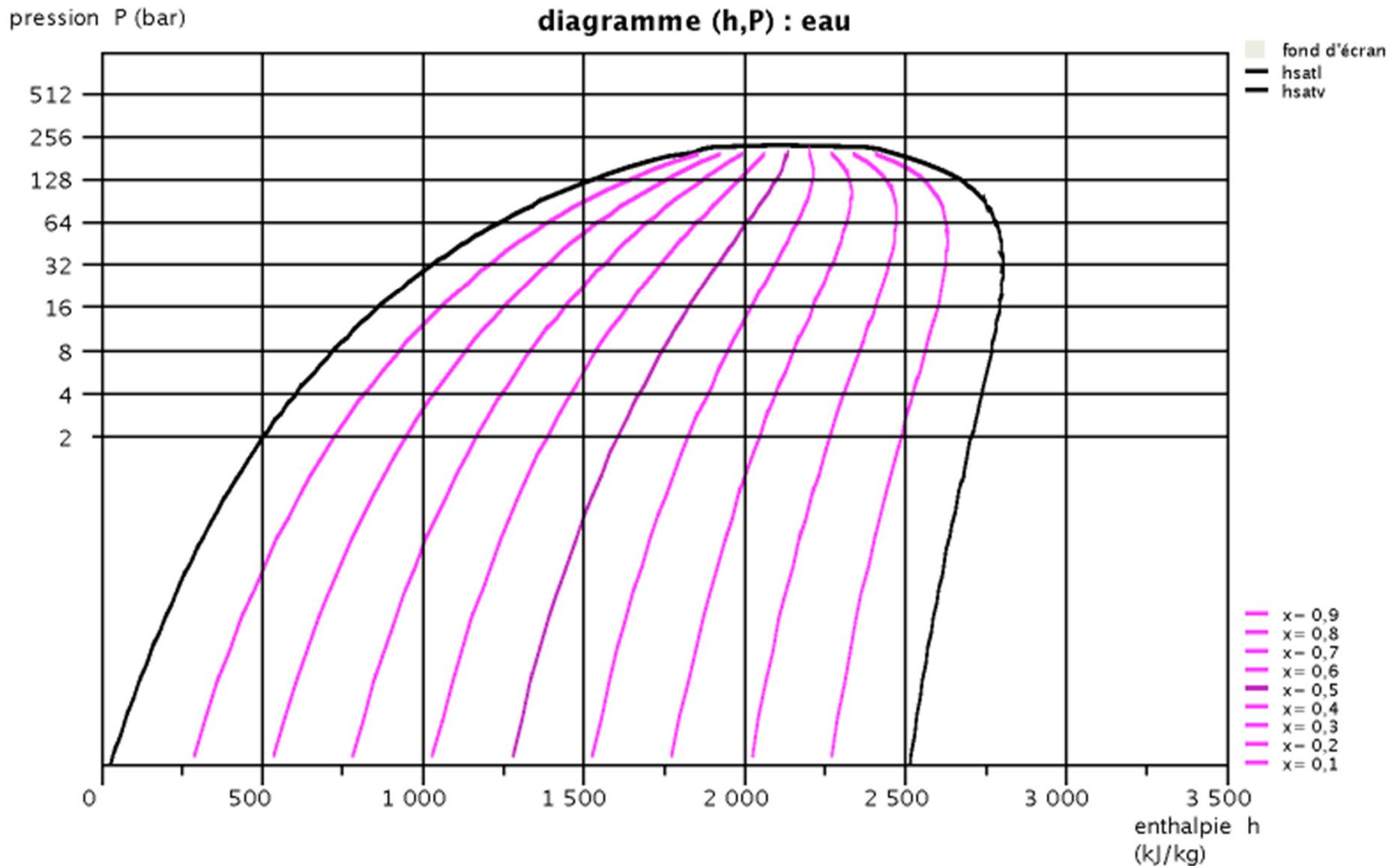
Sachons que le titre peut se calculer par :

$$x = (h-h_l)/(h_v - h_l)$$

$$x = (h-h_l)/L_v$$

il est possible d'appliquer la règle des segments inverses, (ou "bras de levier") pour déterminer plus précisément le titre d'un état d'équilibre donné.

# III- Diagrammes thermodynamiques



# III- Diagrammes thermodynamiques

## 2- Diagramme enthalpique (P,h)

Les isentropiques sont croissantes :

lors d'une compression adiabatique réversible ( $s = \text{cste}$ ), le fluide voit sa pression et son enthalpie augmenter.

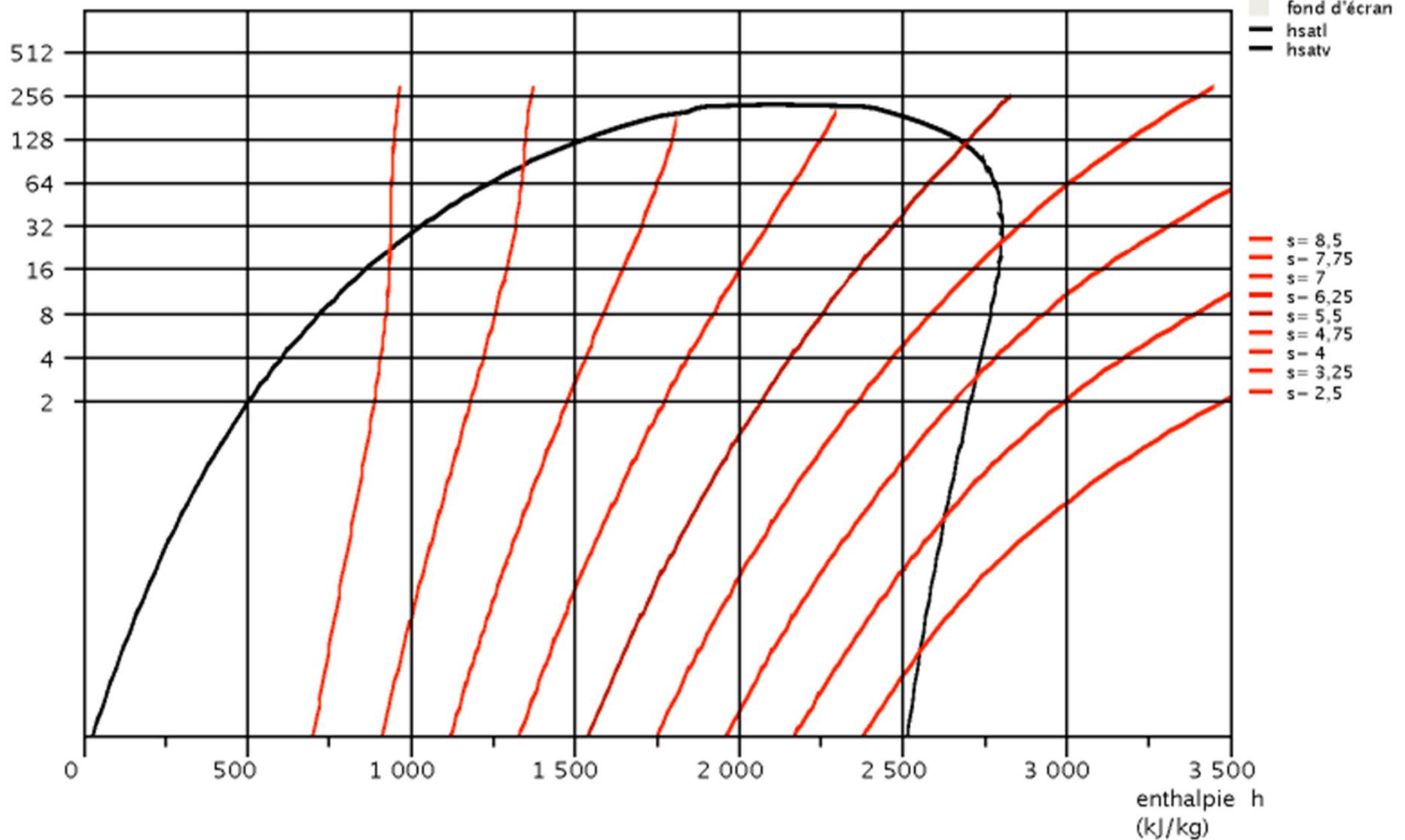
Leur pente diminue pour les vapeurs sèches :

la compressibilité augmentant, une compression à  $\Delta P$  identique exigera plus d'énergie pour une vapeur que pour un liquide.

# III- Diagrammes thermodynamiques

pression P (bar)

diagramme (h,P) : eau

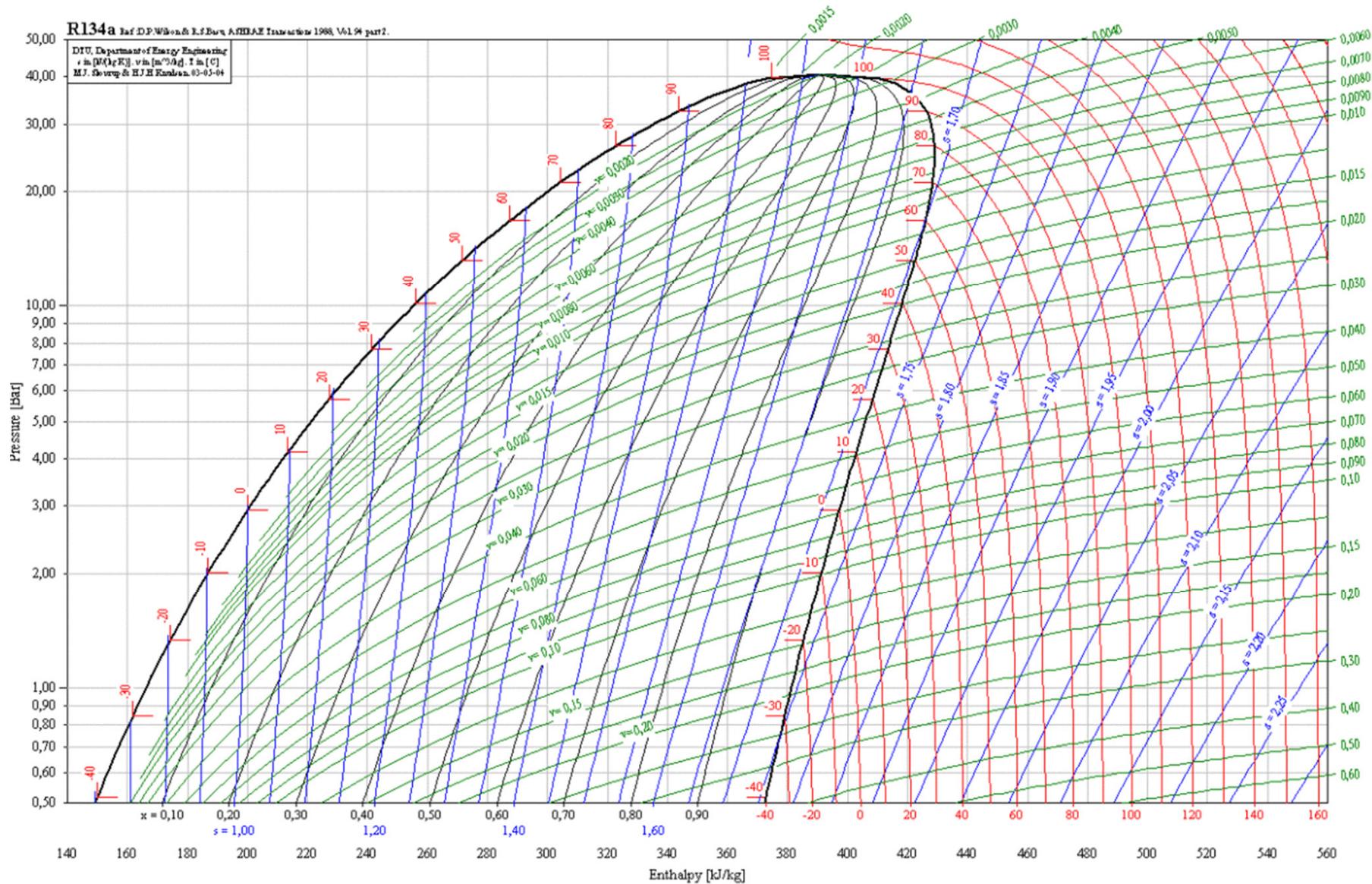


# III- Diagrammes thermodynamiques

## 2- Diagramme enthalpique (P,h)

-Pour le diagramme enthalpique du réfrigérant R134a :  
Il s'agit d'un des réfrigérants les plus utilisés actuellement dans les applications de réfrigération et climatisation courantes, même si la réglementation tend vers sa disparition progressive.

# III- Diagrammes thermodynamiques

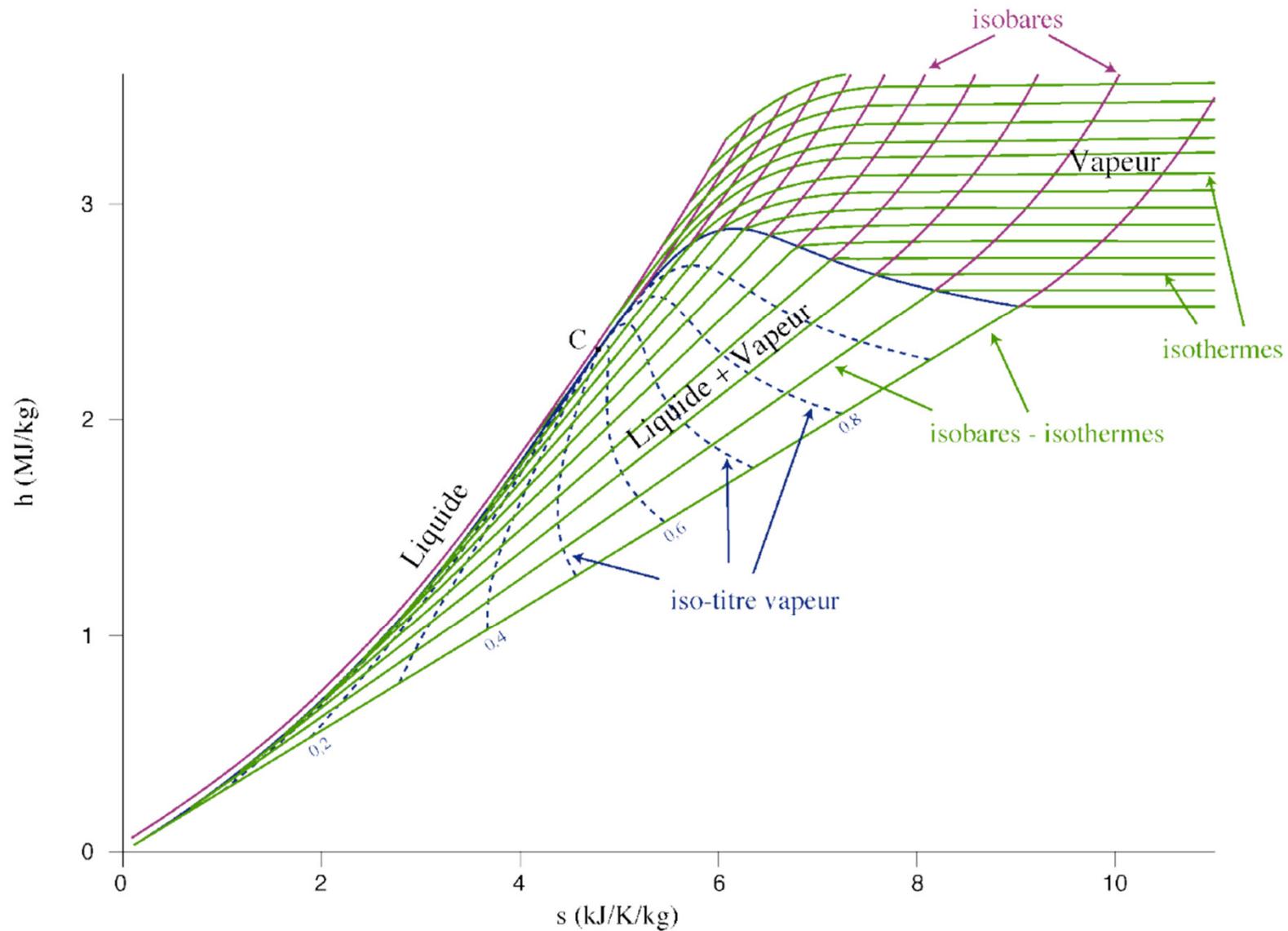


# III- Diagrammes thermodynamiques

## 3- Diagramme de Mollier (hs)

- Dans le diagramme de Mollier on porte en abscisse l'entropie, et en ordonnée l'enthalpie.
- L'intérêt est que l'on peut mesurer directement sur l'axe des ordonnées les enthalpies mises en jeu.
- Sur ce diagramme, le point critique  $C$  ne se trouve plus au maximum de la courbe de vaporisation, mais à sa gauche.

# III- Diagrammes thermodynamiques



# III- Diagrammes thermodynamiques

## 3- Diagramme de Mollier (hs)

- **Dans la zone mixte**, la pression et la température étant liées par la loi de pression saturante, les isobares sont des segments de droite de pente  $T$
- **Dans la zone liquide**, elles sont pratiquement confondues avec la branche OC de la courbe de vaporisation.
- **Dans la zone gazeuse**, les isobares s'échappent et se rapprochent progressivement de l'exponentielle correspondant aux gaz parfaits.

# III- Diagrammes thermodynamiques

## 3- Diagramme de Mollier (hs)

- **Dans la zone mixte**, les isothermes sont confondues avec les isobares.
- Elles représentent ensuite une brusque diminution de pente pour tendre progressivement vers des horizontales puisque, pour le gaz idéal, les enthalpies ne dépendent que de la température.
- **Dans la zone vapeur**, il s'ensuit que les isobares et les isothermes se coupent avec des angles appréciables, ce qui permet d'obtenir une bonne précision de lecture.

# IV- Variables indépendantes Pour une substance pure

# IV- Variables indépendantes

## 1- Pour une substance pure

- L'état thermodynamique d'une substance pure simplement compressible est défini par deux variables indépendantes si elle se présente sous une seule phase.

- Si la substance est dans un état de saturation (mélange liquide +vapeur) son état est défini par une seule variable.

Ainsi donc, pour déterminer complètement l'état thermodynamique d'une substance pure existant sous une seule phase, il faut utiliser une relation appelée *équation d'état* qui se présente sous la forme:

$$f(P, V, T)=0$$

# IV- Variables indépendantes

## 1- Pour une substance pure

- Pour la phase vapeur et sous certaines conditions, on peut utiliser l'équation d'état des gaz parfait:  $PV=nRT$ . Cette équation représente assez bien l'état thermodynamique des substances pures lorsqu'elles ont une faible masse volumique.
- Pour les substances pures à l'état gaz dont l'état est tel que la masse volumique n'est pas faible, on peut utiliser des équations d'état plus adaptés (exemple: celle de Van der Waals). Cependant ces équations sont valables uniquement pour une phase vapeur et sont souvent trop compliquées.

# IV- Variables indépendantes

## 1- Pour une substance pure

- l'alternative est d'utiliser des tables ou des abaques obtenus à partir des données expérimentales. Généralement les abaques sont utilisés pour des calculs rapides.
- Dans ce cours nous utiliserons essentiellement les tables pour déterminer l'état thermodynamique des substances pures étudiées.
- Nous nous intéresserons particulièrement à l'eau comme substance pure. Les tables de cette substance sont dites "*tables de la vapeur d'eau*".

# V- Tables thermodynamiques

# V- Tables thermodynamiques

## 1- Tables de la vapeur d'eau

Les tables de la vapeur d'eau sont au nombre de 3 :

- La table de la vapeur saturée: tables A.1 et A.2
- La table de la vapeur surchauffée: table A.3
- La table du liquide comprimé: table A.4

La table de la vapeur saturée (A.1 et A.2) correspond à l'eau sous la forme d'un mélange liquide et vapeur. Elle englobe tous les états thermodynamiques sous la courbe de saturation.

# V- Tables thermodynamiques

## 1- Tables de la vapeur d'eau

Dans cette table:

- $T$  est la température de saturation,
- $P$  est la pression de saturation,
- $v_f$  (volume fluide) est le volume massique ( $=1/\rho$ ) du liquide saturé,  $v_g$  (volume gaz) est le volume massique ( $=1/\rho$ ) de la vapeur saturée,

$v_{fg} = v_g - v_f$  représente l'augmentation du volume massique lorsqu'il y a passage du liquide saturé à la vapeur saturée.

Les indices  $f$  et  $g$  sont aussi utilisés pour les autres variables thermodynamiques  $u$ ,  $h$  et  $s$ .

# V- Tables thermodynamiques

## 1- Tables de la vapeur d'eau

Connaissant les volumes massiques des phases liquide  $v_f$  et vapeur  $v_g$ , on peut calculer le volume massique du mélange en utilisant le titre  $x$ , soit:

$$v = v_f + x \cdot v_{fg}$$

Cette relation est aussi valable pour les autres variables thermodynamiques extensives. On peut ainsi écrire:

$$u = u_f + x \cdot u_{fg}$$

$$h = h_f + x \cdot h_{fg}$$

$$s = s_f + x \cdot s_{fg}$$

# V- Tables thermodynamiques

## 1- Tables de la vapeur d'eau

\* Les tables A.1 et A.2 sont analogues. On utilise la table A.1 (table de la température) si on connaît  $T_{SAT}$  et la table A.2 (table de la pression) si on connaît  $P_{SAT}$ .

\* La table de la vapeur surchauffée (A.3) correspond à l'eau sous la phase de vapeur surchauffée. Cette table comporte 2 entrées étant donné que pour connaître l'état thermodynamique de la vapeur surchauffée il faut connaître 2 variables soit  $P$  et  $T$  par exemple.

# V- Tables thermodynamiques

## 1- Tables de la vapeur d'eau

\* La table du liquide comprimé (A.4) correspond à l'eau sous la phase de liquide comprimé. Comme la table (A.3), cette table comporte 2 entrées étant donné que pour connaître l'état thermodynamique du liquide comprimé il faut connaître 2 variables thermodynamiques soit  $P$  et  $T$  par exemple.

# V- Tables thermodynamiques

## 2- Utilisation des tables de la vapeur d'eau

Pour utiliser ces tables, on procède en 2 étapes:

- Etape 1: on détermine la ou les phases de l'état étudié.

Pour cela, selon le cas, on lit la valeur de  $T_{SAT}$  sur la table A.1 ou de  $P_{SAT}$  sur la table A.2.

- Etape 2: selon la ou les phases déterminées, choisir la table appropriée et lire les valeurs des différentes variables thermodynamiques.