

Chapitre 2 : Propriétés Thermodynamiques des Substances Pures

Diagrammes thermodynamiques : Diagrammes d'Etat : diagrammes d'équilibre

un corps pur peut se présenter sous différentes **phases** suivant la température ou la pression.

à pression atmosphérique, l'eau se présente sous forme solide (la glace) à basse température, puis sous forme liquide (entre 0°C et 100°C, soit entre 273,15 K et 373,15 K) et enfin sous forme gazeuse au dessus de 100°C.

De manière générale, il faut préciser dans quelle phase se trouve un corps pur pour des conditions thermodynamiques données. Cette information est résumée dans un diagramme de phase ou diagramme d'état.

En premier lieu, il faut comprendre combien de paramètres indépendants seront nécessaires pour construire le diagramme d'état de ce corps pur. Rappelons que l'état d'équilibre naturel d'un corps pur simple est décrit par deux variables indépendantes (comme T, p).

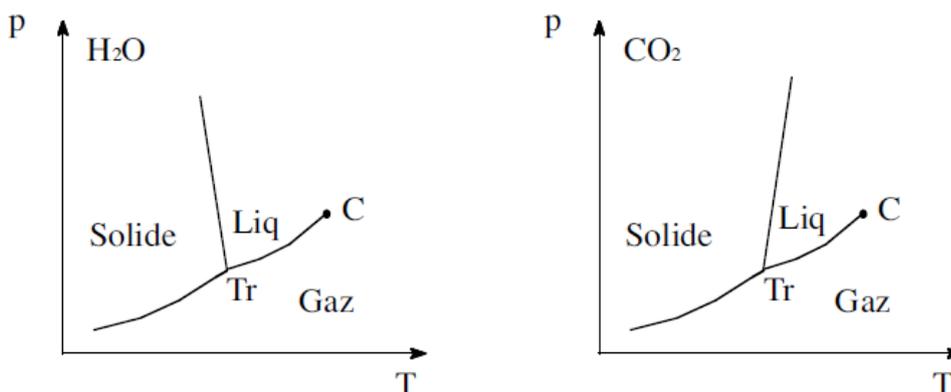
l'état d'équilibre de l'eau est complètement défini par la donnée de T et de p et un diagramme (T, p) constitue une représentation possible du diagramme d'état de l'eau ou d'un autre corps pur simple.

diagrammes thermodynamiques les plus fréquemment employés sont les suivants :

- diagramme $P-v$ (ou de Watt)
- diagramme $P-v$ (ou de Clapeyron)
- diagramme $T-s$ (ou entropique)
- diagramme $h-s$ (ou de Mollier)
- diagramme $\ln T-s$ (ou polytropique)
- diagramme $\ln P-h$ (ou des frigoristes)

Exemples de diagrammes d'état en représentation (T, p) :

La représentation la plus courante du diagramme d'état d'un corps pur est certainement la représentation dans le plan (T, p). La figure ci-dessous donne l'allure schématique de ce diagramme dans le cas de l'eau ou du dioxyde de carbone (CO₂).



Chacun de ces diagrammes présente trois phases (solide, liquide et gaz). Celles-ci sont séparées par des lignes, dites lignes de **transition de phases** ou de **changement d'état**. Ces lignes se rencontrent en un point Tr appelé **point triple**.

I : Le diagramme de Clapeyron (ou diagramme P-v).

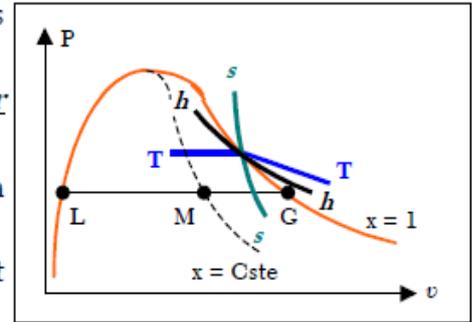
La figure ci-contre rappelle les allures des principales transformations du corps pur en coordonnées de Clapeyron.

On notera qu'une **isotherme est aussi une isobare pour un mélange biphasé** (liquide - vapeur).

La pente d'une **isentropique** est **toujours supérieure** (en valeur absolue) à celle d'une **isotherme**.

Le taux de vapeur saturante x_v d'un mélange liquide-vapeur est

donné par **la règle des moments chimiques** : $x_v = \frac{LM}{LG}$.



II : Le diagramme entropique (ou diagramme T-S).

1°) Allure générale:

isotherme: droites horizontales : (\forall la nature du fluide).

isentropique: droites verticales : (\forall la nature du fluide).

isobare :

- **cas d'un fluide homogène à c_p constante:**

On obtient des arcs d'exponentielles \nearrow .

- **cas d'un mélange biphasé, les isobares sont aussi des isothermes**, représentées par des droites horizontales.

- **cas du gaz parfait.**

Les isobares se déduisent les unes des autres par des **translations // à l'axe des abscisses**.

isochore:

- **cas du fluide homogène à c_v constante:** on obtient des arcs d'exponentielles \nearrow , la pente de l'isochore étant **supérieure** à celle de l'isobare passant par le point considéré.

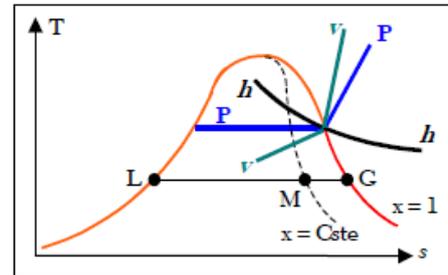
Courbes isotitres.

Soit un mélange liquide - vapeur représenté par le point M, à la température T, de titre en va-

peur x_v . Dans le diagramme entropique, on a (comme dans le diagramme (P,v): $x_v = \frac{LM}{LG}$).

La construction des lignes isotitres est alors évidente:

1. on trace la courbe de saturation (rosée + ébullition).
2. Pour différentes températures, on trace les différents paliers LG
3. x_v étant donné, on cherche la position du point M sur [L,G] divisant LG dans un rapport donné.



2°) Calculs de chaleurs échangées.

Chaleur reçue lors d'un processus M_1M_2 .

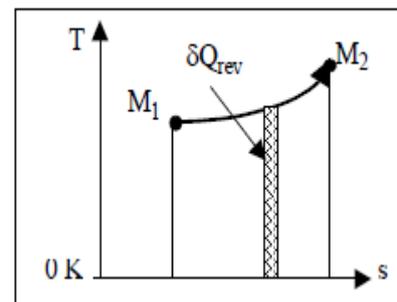
Pour une transformation élémentaire réversible:

$$\delta Q_{rev} = Tds = \text{aire de la partie hachurée.}$$

Pour la transformation finie $M_1 \rightarrow M_2$:

$$|Q_{1 \rightarrow 2}| = \text{Aire sous la courbe.}$$

$$Q > 0 \text{ si } S \nearrow \text{ et } Q < 0 \text{ si } S \searrow$$

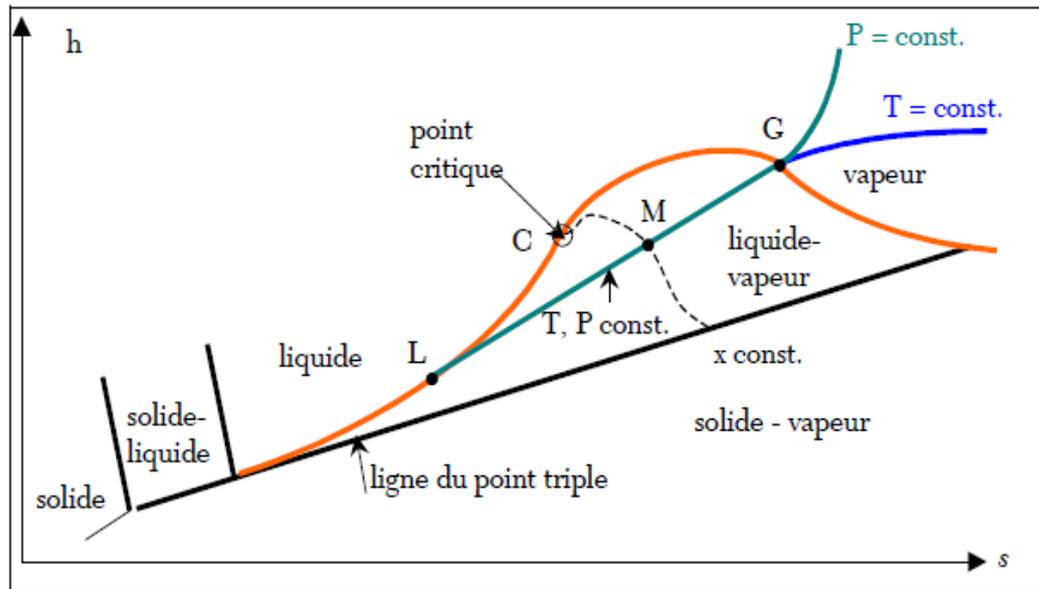


III : Le diagramme enthalpie-entropie (ou diagramme de Mollier).

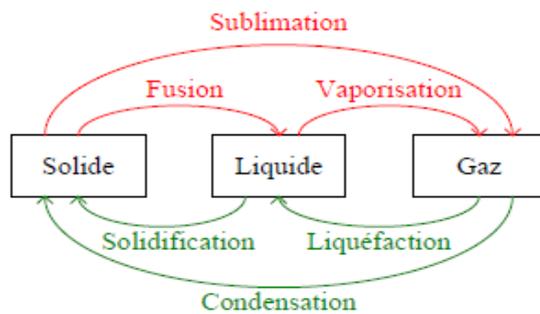
C'est au savant allemand MOLLIER qu'on doit la construction (vers 1904) de ce type de diagramme H-S biphasé pour l'eau.

L'origine du diagramme de Mollier ($s = 0$ et $h = 0$) pour l'eau a été fixée arbitrairement pour l'eau liquide à la température du point triple ($\theta = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les isobares ont toujours une pente positive dans le diagramme H-S, égale à T.



Dans le domaine biphasé, les isobares sont des segments de droites, de pente égale à T.



B) Variance – règle des phases

Phase : système caractérisé par la continuité des paramètres intensifs T, P, μ, s, \dots

Phase homogène : les paramètres intensifs sont uniformes dans tout le système (ils ne dépendent pas de la position dans le système)

Définition : la variance d'un système est le nombre de paramètres intensifs indépendants.

Exemples :

- Pour un gaz, $v = 2$ (P et T peuvent varier indépendamment)
- Pour un mélange eau(l) – eau(g), $v = 1$ (si P est fixé, par exemple 1Atm, T est parfaitement déterminé, ici 0°C)
- Pour un mélange de deux gaz : P_1, P_2, T sont indépendants ; $v = 3$

Règle des phases : $v = c + 2 - \varphi$

(φ est le nombre de phases distinctes, c le nombre de corps purs)