

# Le corps pur

## I Phases

Une grandeur d'état est soit **intensive** ou **extensive**.

- ⊖ Une grandeur **intensive** ( ex : T, P, C,  $\alpha$ , ... ) ne **dépend pas de la quantité de matière** constituant le système mais **seulement de son état**. Les grandeurs intensives ont la **même valeur dans tous les points du système**.
- ⊖ Les grandeurs **extensives** ( ex : V, m, E ... ) sont **proportionnelles à la quantité de matière**.

Une phase homogène **définit un système** ou un sous-système où **chaque grandeur interne a la même valeur en tout point**.

Une phase pure est **définies par deux variables d'état** que l'on peut choisir parmi la pression, le volume ou la température.

Le corps pur peut être sous 3 formes : gaz, liquide ou solide. À l'état solide, le corps peut se présenter sous différentes variétés allotropiques.

Un corps pur peut faire l'objet de transformations physiques telles que la fusion, l'ébullition, la sublimation, des transformations allotropiques ...

### A. Variation d'entropie associée à l'échauffement d'un corps pur sans changement de phase

Soit la réaction : corps pur (  $T_i, P_i$  ) à corps pur (  $T_f, P_f = P_i$  )

$$dS = \hat{O}Q_{rev} / T$$

à  $P = cte$ , on a :  $\hat{O}Q_{rev} = dH_P = C_P * dT_P$

D'où  $\int S = \int_{T_i}^{T_f} C_P * dT / T$

à Si  $C_P$  ne dépend pas de la température ( cas d'un gaz parfait ) :

$$\int S = C_P \int_{T_i}^{T_f} dT / T = C_P * \ln( T_f / T_i )$$

### B. Variation d'entropie associée à un changement de phase

Pour une pression  $P$  donnée, l'équilibre entre deux phases n'est possible qu'à la **température de transition  $T_t$** .

$$dS = \hat{O}Q_{rev} / T = \hat{O}Q_{rev} / T_t \text{ à } T = T_t = cte$$

$$\int S = \int_i^f \hat{O}Q_{rev} / T = 1/T_t * \int_i^f \hat{O}Q_{rev} = Q_{rev} / T_t = \int H_t / T_t \text{ car } P = cte$$

$\int H_P$  est l'enthalpie de la transformation.

### C. Entropie d'un corps pur à la température T

Calcul d'entropie d'un corps pur, sous une pression  $P$ , la température  $T$  à partir de  $T = 0$  :

à Considérons un corps pur qui serait gazeux à la température T et qui n'existerait que sous une seule variété allotropique à l'état solide.

Schéma de l'évolution thermodynamique du système



$$S_P(T) = S_P(0) + \int_0^{T_f} C_P \cdot dT/T + \zeta H_f / T_f + \int_0^{T_{eb}} C_P \cdot dT/T + \zeta H_{eb} / T_{eb} + \int_0^T C_P \cdot dT/T$$

$T_f$  et  $T_{eb}$  sont les températures d'ébullition et de fusion  
 $\zeta H_f$  et  $\zeta H_{eb}$  sont les enthalpies de fusion et d'ébullition

## II Troisième principe de la thermodynamique

Ou principe de Nernst : "L'entropie des corps purs qui cristallisent dans une structure parfaite est nulle au 0 absolu."

è Pour de tels substituants,  $S_P(0) = 0$

### A. États de référence du corps pur

Les fonctions thermodynamiques associées aux corps purs dans leur état de référence à la température T et sous la pression P sont notées avec l'exposant \*.

L'état de référence correspond au corps pur solide, liquide ou gazeux suivant l'état physique considéré. L'état de référence de l'état gazeux est le gaz parfait.

Un état de référence particulier correspond à la pression 1 bar ( 1013 HPa ), il s'agit de l'état standard repéré par <sup>0</sup>.

è  $f^*(T, P = 1 \text{ bar} ) = f^0(T)$

### B. Grandeurs molaires associées au corps pur

$$u = U / n ; h = H / n ; s = S / n ; f = F / n ; \ddot{U} = G / n$$

La grandeur molaire associée à l'enthalpie libre G est le potentiel chimique  $\ddot{U}$ .

Comme on considère que les gaz sont des gaz parfaits, toutes ces fonctions s'écrivent  $u^*, h^*, s^*, f^*, \ddot{U}^*$ . Elles sont appelées fonctions propres.

### C. Changement d'état du corps pur

La nombre maximal de phases pouvant coexister pour un corps pur est égal à 3.

#### 1) Corps pur sous une phase

L'état thermodynamique du corps pur sous une seule phase peut être décrite par la température et la pression. On désigne la phase par  $\tilde{N}$  par exemple et on aurait pour le potentiel chimique :

$$\ddot{U}_{\tilde{N}}^* = \ddot{U}_{\tilde{N}}^*( T, P )$$

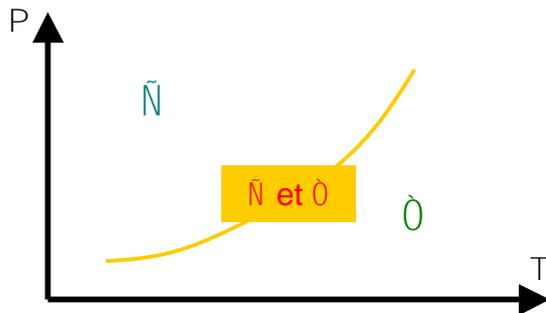
#### 2) Corps purs sous deux phases

L'équilibre entre deux phases ne peut avoir lieu que pour une seule température sous une pression donnée. La température et la pression sont liées.

Quand il y a équilibre entre deux phases, les potentiels chimiques du corps pur pour les deux phases sont  $\tilde{N} = \tilde{O}$  :

$$\tilde{U}_N^* = \tilde{U}_O^*$$

Exemple : Si  $\tilde{N}$  désigne l'état liquide et  $\tilde{O}$  l'état solide :



La pente de cette courbe est donnée par l'équation de Clapeyron :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\tilde{N}_O} = \frac{\zeta_t H^*_{\tilde{N}_O}}{T \zeta V^*_{\tilde{N}_O}}$$

On fera l'approximation généralement très bonne que  $\zeta_t H^* = \zeta_t H^0$  où  $\zeta_t H^0$  est l'enthalpie molaire standard associée à la transformation.

Ainsi, pour la vaporisation (l ó g) :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\zeta_{vap} H^0}{T \zeta V^*}$$

où  $v_g^* \gg v_l^*$  Ainsi  $\zeta V^* \approx v_g^* = RT / P$  (loi des gaz parfaits)

J'insère le terme dans l'équation et je fais son intégrale de  $i$  à  $f$  :

$$\ln\left(\frac{P_i^*}{P_f^*}\right) = \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right) * \zeta_{vap} H^0 / R$$

à C'est la relation de Clausius-Clapeyron

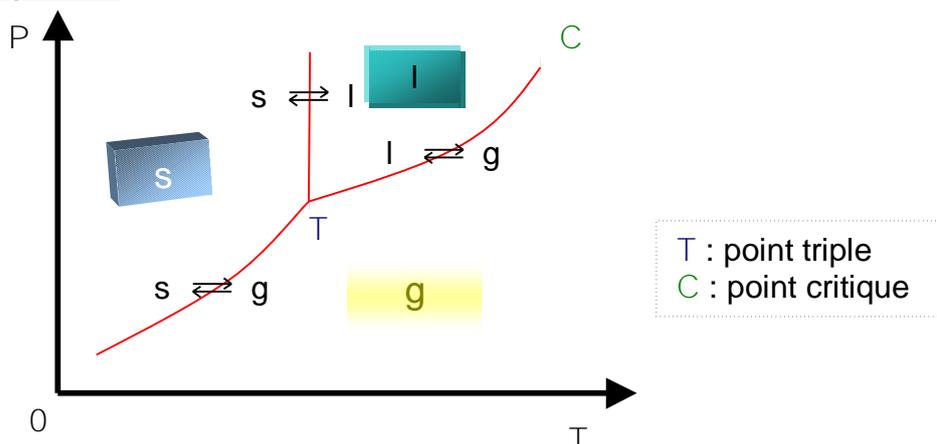
$P^*(T)$  est la pression de vapeur saturante du liquide (équilibre l ó g) ou du solide (équilibre s ó g) à la température T.

### 3) Corps pur sous trois phases

Un corps pur ne peut exister sous phases simultanément pour un couple (T,P) donné. Il s'agit du point triple.

## D. Diagramme d'état du corps pur

Cas général :



## E. Le gaz réel pur

Le gaz parfait n'est qu'un modèle qui représente le comportement des gaz pour lesquels il n'y a pas d'interactions entre atomes ou molécules.

Avec un tel comportement idéal, on ne peut pas expliquer la liquéfaction des gaz par exemple.

Pour décrire le gaz réel, un grand nombre d'équations d'état sont proposés. Une des plus courantes est celle de Van der Waals :

$$P + (v + b) * a / t^2 = RT$$

$a / t^2$  est la pression interne

$b$  est le volume