

# Corps pur

## I Calcul de l'entropie d'un corps pur

À pression constante, en faisant varier la température, le corps subit différentes transformations. Il est alors possible de calculer son entropie.

### A. Échauffement d'un corps pur

À pression constante, on a  $\delta Q = C_P dT$ . En calculant donc l'entropie :

$$dS = \int_i^f (\delta Q_{\text{rév}} / T)_P = \int_i^f (C_P / T) dT$$

### B. Changement de phase

À pression constante, on a  $\delta Q = dH$ . De plus, le changement de phase se fait à une température précise  $T_t$ . En calculant donc l'entropie :

$$dS = \int_i^f (\delta Q_{\text{rév}} / T)_P = \int_i^f (dH / T)_P = 1/T \times \int_i^f dH_t = \Delta H_t / T_t$$

### C. Entropie à partir du zéro absolu

Soit un corps pur gazeux. Pour passer de 0 à la température T, le corps pur passe par plusieurs phases.



On calcule alors son entropie :

$$S_P(T) = S_P(0) + \int_0^{T_f} (C_P^{\text{solide}} / T) dT + \Delta H_f / T_f + \int_{T_f}^{T_{\text{eb}}} (C_P^{\text{liquide}} / T) dT + \Delta H_{\text{eb}} / T_{\text{eb}} + \int_{T_{\text{eb}}}^T (C_P^{\text{gaz}} / T) dT$$

## II Principe de l'entropie au zéro absolu

### A. Troisième principe de thermodynamique

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

→ On a donc :  $S_P(0) = 0$

### B. Notations et conventions

#### 1) État de référence du corps pur

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. 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 \*.

Un état de référence particulier correspond à la pression 1 bar (  $10^5$  Pa  $\approx$  1 atm ), il s'agit de **l'état standard** repéré par  $^0$ .

## 2) Fonctions d'état molaires

Pour un corps pur, on utilise communément les **fonctions d'état molaires**, qui s'écrivent :  $u = U / n$  ;  $h = H / n$  ;  $s = S / n$  ;  $f = F / n$  ;  $\mu = G / n$ .

→ La grandeur molaire associée à l'enthalpie libre G est le **potentiel chimique  $\mu$** . Cette grandeur représente la capacité à réagir du corps.

## C. Fonctions d'état molaires de référence d'un gaz parfait

### 1) Potentiel chimique de référence

→ Pour un gaz parfait soumis à une température constante :

$$\begin{aligned} dU = VdP - SdT \rightarrow d\mu_T^* = v^*dP \rightarrow \mu_T^*(P_f) - \mu_T^*(P_i) &= \int_{P_i}^{P_f} (RT / P) dP \\ &= RT \int_{P_i}^{P_f} (dP / P) \\ &= RT \ln ( P_f / P_i ) \end{aligned}$$

Ainsi si  $P_f = P$  et  $P_i = P^0$ , on a :

$$\mu_T^* = \mu_T^0 + RT \ln ( P / P^0 )$$

### 2) Entropie molaire de référence

On a  $d\mu^* = v^*dP - s^*dT \rightarrow s_p^* = - d\mu^* / dT$

$$\begin{aligned} - \left( \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_P &= - \left( \frac{\partial \mu_T^0}{\partial T} \right)_P - \left[ \frac{\partial \left( RT \times \ln \frac{P}{P^0} \right)}{\partial T} \right]_P \\ &= - d\mu^0 / dT - R \ln ( P / P^0 ) \end{aligned}$$

Soit  $s^0(T) = - d\mu^0 / dT$ , alors on a :

$$s^*(T,P) = s^0(T) - R \ln ( P / P^0 )$$

## D. Gaz réels

### 1) Comportement d'un gaz réel

Dans le cas des gaz réels, les interactions entre molécules ne sont pas nulles. On observe une interaction répulsive, due aux "chocs" entre molécules donc de courte portée, et une interaction attractive, de portée moyenne.

On étudie alors le comportement des gaz réels grâce à l'**équation de Van der Waals** :

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

Où  $a/v^2$  est la **pression interne**, qui corrige la pression théorique

Et **b** est le **co-volume**, étant le volume incompressible du gaz ( volume des molécules )

### 2) Potentiel d'un gaz réel

Le potentiel chimique d'un gaz réel s'obtient par :

$$\mu(T,P) = \mu^0(T) + RT \ln ( f / P^0 )$$

Où **f** est la **fugacité**, qui s'obtient par  $f = \gamma \times P$

→ Ainsi  $\mu(T,P) = \mu^0(T) + RT \ln ( P / P^0 ) + RT \ln \gamma$

L'écart entre le gaz parfait et le gaz réel est  $RT \ln \gamma$ .  $\mu^0(T)$  correspond au potentiel chimique d'un gaz parfait équivalent. Cet état peut être atteint expérimentalement, en faisant tendre la *pression vers 0*. Le gaz tend alors vers un gaz parfait.

### III Corps pur sous deux phases

#### A. Équation de Clapeyron

Pour une transition d'un état i à un état f, on a :

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{i \rightarrow f} = \frac{\Delta_{t \rightarrow f} H^0}{T \Delta v^*}$$

  $\Delta_{t \rightarrow f} H^0$  est l'enthalpie **molaire** de la transition

#### B. Équation de Clausius-Clapeyron

Cette équation est pour les transformations faisant intervenir l'état gazeux.

Le volume molaire d'un liquide ou d'un solide est beaucoup plus faible que celui d'un gaz. Ainsi on peut écrire :  $\Delta v^* = v_g^* - v_{l \text{ ou } s}^* \simeq v_g^*$  ( $v_g^* \gg v_{l \text{ ou } s}^*$ ).

$v_g^*$  est le volume molaire du gaz dans l'état idéal, c'est donc le volume molaire d'un gaz parfait, on peut appliquer la loi des gaz parfaits :  $v_g^* = RT / P$ .

En l'insérant dans l'équation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_t H^0}{RT^2} \times P \Leftrightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_t H^0}{RT^2} \times dT$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P^*(T_2)}{P^*(T_1)} = - \frac{\Delta_t H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

On appelle  **$P^*(T)$**  la **pression de vapeur saturante** à la température T, qui est la pression maximale sous laquelle le corps pur est entièrement gazeux.