

# THERMODYNAMIQUE

J. SEBILLEAU



Thermodynamics is the only physical theory of universal content which, within the framework of the applicability of its basic concepts, I am convinced will never be overthrown.

**Albert Einstein**

Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you anymore.

**Arnold Sommerfeld**

-Je ne suis pas sûr que j'y comprendrai quelque chose.  
-Foutaises. Tout le monde comprend un peu, et personne ne comprend tout.  
C'est tout le charme de la physique.

**Søren et Lotte Hammer**  
dans *Morte la bête*

Lisa viens voir papa... Das cette maison, on respecte les lois de la thermodynamique !

**Les Simpsons épisode 21, saison 6**  
*Il faut Bart le fer tant qu'il est chaud*



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>10</b>
La température absolue dans l'approche classique . . . . .	11
La température absolue dans l'approche statistique . . . . .	14
<b>I Travail, chaleur, système et état d'équilibre</b>	<b>18</b>
I.1 Quelques caractéristiques des grandeurs thermodynamiques . . . . .	18
I.1-a Extensivité : . . . . .	18
I.1-b Intensivité : . . . . .	18
I.1-c Objectivité : . . . . .	19
I.1-d Conservativité : . . . . .	19
I.2 Travail et chaleur . . . . .	19
I.2-a Travail : . . . . .	19
I.2-b Chaleur : . . . . .	20
I.3 système thermodynamique . . . . .	20
I.3-a Définition : . . . . .	20
I.3-b Les types de paroi : . . . . .	20
I.3-c Les types de système et quelques exemples : . . . . .	21
I.4 Equilibre et Principe 0 . . . . .	24
I.4-a Etat d'équilibre : . . . . .	24
I.4-b Principe 0 de la thermodynamique : . . . . .	25
I.4-c Transformation thermodynamique : . . . . .	25
<b>II Premier Principe de la thermodynamique</b>	<b>28</b>
II.1 Lois de conservation : . . . . .	28
II.1-a Conservation de la masse : . . . . .	28
II.1-b Conservation de la quantité de mouvement : . . . . .	29
II.1-c Théorème de l'énergie cinétique : . . . . .	29
II.1-d Energie potentielle : . . . . .	30
II.2 Premier Principe : . . . . .	31
II.2-a Conservation de l'énergie : . . . . .	31
II.2-b Premier principe : . . . . .	33
II.3 Le premier principe pour les systèmes fermés : . . . . .	33
II.3-a Application du premier principe à un système fermé : . . . . .	33
II.3-b Un premier exemple : le lâcher de balle . . . . .	36
II.3-c Un second exemple : la descente d'un poids sur une rampe . . . . .	38
II.4 Le premier principe pour les systèmes ouverts : . . . . .	41
II.4-a Premier principe pour un système ouvert . . . . .	41
II.4-b Un premier exemple : le théorème de Bernoulli : . . . . .	44
II.4-c Un second exemple : remplissage d'un réservoir d'air comprimé . . . . .	45

<b>III</b>	<b>Second principe-Relation fondamentale</b>	<b>48</b>
III.1	Second Principe de la thermodynamique : . . . . .	48
III.2	Relations de Gibbs, d'Euler et de Gibbs-Duhem : . . . . .	49
III.3	Etats d'équilibre : . . . . .	50
III.4	Réversibilité et irréversibilité : . . . . .	51
III.4-a	Echanges réversibles : . . . . .	51
III.4-b	Echanges irréversibles : . . . . .	52
III.4-c	Cas général : . . . . .	52
III.4-d	Le cas du cycle monotherme : . . . . .	52
III.5	Stabilité de l'équilibre thermodynamique : . . . . .	53
III.5-a	Stabilité de l'équilibre thermique : . . . . .	54
III.5-b	Stabilité de l'équilibre mécanique : . . . . .	55
III.6	La version statistique de l'entropie : . . . . .	55
<b>IV</b>	<b>Potentiels et coefficients thermodynamiques</b>	<b>58</b>
IV.1	Potentiels thermodynamiques : . . . . .	58
IV.1-a	Energie libre $F$ : . . . . .	58
IV.1-b	Enthalpie libre $G$ : . . . . .	59
IV.1-c	Enthalpie $H$ : . . . . .	60
IV.1-d	Autres potentiels thermodynamiques : . . . . .	61
IV.1-e	Relations de Maxwell : . . . . .	61
IV.2	Coefficients thermodynamiques : . . . . .	62
IV.2-a	Les chaleurs massiques : . . . . .	62
IV.2-b	Les coefficients de compressibilité : . . . . .	63
IV.2-c	Les coefficients mixtes : . . . . .	63
IV.3	Relations entre les coefficients thermodynamiques : . . . . .	64
IV.3-a	Propriétés mathématiques des fonctions de variables dépendantes : . . . . .	64
IV.3-b	Exposant isentropique $\gamma$ : . . . . .	65
IV.3-c	Coefficients de dilatation : . . . . .	65
IV.3-d	Relation de Mayer : . . . . .	65
IV.4	Equations d'état : . . . . .	66
IV.4-a	Définition : . . . . .	66
IV.4-b	Expressions avec les coefficients thermodynamiques : . . . . .	66
<b>V</b>	<b>Quelques modèles de systèmes mono-constituants :</b>	<b>68</b>
V.1	Modèles de solide et de liquide : . . . . .	68
V.2	Modèles de gaz : . . . . .	69
V.2-a	Le gaz parfait : . . . . .	69
V.2-b	Le gaz de Van der Waals : . . . . .	71
V.2-c	Le gaz de Berthelot . . . . .	74
V.2-d	Le développement du viriel : . . . . .	74

<b>VI</b>	<b>Transformations modèles : compression et détente</b>	<b>76</b>
VI.1	Transformations modèles : . . . . .	76
VI.1-a	Transformation polytropicque : . . . . .	76
VI.1-b	Transformations usuelles considérées comme polytropicque réversible : . . . . .	77
VI.2	Exemple du gaz parfait : . . . . .	78
VI.2-a	Evolution polytropicque réversible : . . . . .	78
VI.2-b	Transformations usuelles pour un gaz parfait : . . . . .	79
VI.3	Les transformations et leurs représentations dans les diagrammes : . . . . .	80
VI.3-a	Le diagramme entropique (T,s) : . . . . .	80
VI.3-b	Le diagramme enthalpique (h,s) : . . . . .	84
VI.4	Compression, détente et rendement : . . . . .	85
VI.4-a	Compression : . . . . .	85
VI.4-b	Detente : . . . . .	86
<b>VII</b>	<b>Les cycles thermodynamiques</b>	<b>87</b>
VII.1	Les cycles monothermes : . . . . .	88
VII.1-a	Le cycle monotherme réversible : . . . . .	88
VII.1-b	Le cycle monotherme irréversible : . . . . .	90
VII.2	Les cycles dithermes : . . . . .	91
VII.2-a	Le cycle de Carnot : . . . . .	91
VII.2-b	Les cycles dithermes irréversibles : . . . . .	94
VII.3	Les turbines à gaz : . . . . .	96
VII.3-a	Le cycle de Brayton idéalisé : . . . . .	97
VII.3-b	Le cycle de Brayton réel : . . . . .	98
<b>VIII</b>	<b>Equilibre entre phases d'un corps pur</b>	<b>99</b>
VIII.1	Conditions d'équilibre entre phases : . . . . .	99
VIII.2	Stabilité des phases et diagrammes de coexistence : . . . . .	100
VIII.3	Enthalpie de transition de phase et relation de Clapeyron : . . . . .	102
VIII.4	Palier de vaporisation et courbe de saturation : . . . . .	105
VIII.5	Le cycle à vapeur de base : . . . . .	109
VIII.5-a	Le cycle de Carnot : . . . . .	109
VIII.5-b	Le cycle de Rankine : . . . . .	110
<b>IX</b>	<b>L'air humide</b>	<b>112</b>
IX.1	Composition de l'air humide : . . . . .	112
IX.1-a	Mélange idéal de gaz : . . . . .	112
IX.1-b	Enthalpie massique de l'air humide : . . . . .	112
IX.2	Caractérisation de l'air humide : . . . . .	113
IX.2-a	Humidité absolue : . . . . .	113
IX.2-b	Humidité relative : . . . . .	114

IX.2-c	Volume massique de l'air humide : . . . . .	115
IX.2-d	Enthalpie par unité de masse d'air sec : . . . . .	115
IX.3	Mesure de l'humidité : . . . . .	116
IX.4	Diagramme (h, x) de l'air humide : . . . . .	118





## Introduction

La thermodynamique est une science récente qui s'est principalement développée à partir du XIX<sup>ème</sup> siècle, pendant la révolution industrielle anglaise, avec l'avènement des premières machines à vapeur qui transformaient l'énergie thermique produite par la combustion du charbon en travail mécanique. Les physiciens de l'époque se sont donc efforcés de comprendre les phénomènes mis en jeu lors du fonctionnement de ces machines ce qui les a poussés à s'intéresser aux concepts de chaleur et de température qui n'avaient pas été correctement étudiés jusque là. On retrouve ainsi l'étymologie du mot thermodynamique (du grec *thermos* : chaud) qui serait donc la partie de la physique qui traite des relations entre phénomènes mécaniques et calorifiques. Cette définition est néanmoins très réductrice au vue du large champ d'application de la thermodynamique. En effet, par thermodynamique, il faut sous entendre tous les domaines où interviennent des phénomènes de transfert liés à la structure de la matière tels que la thermochimie, la thermoélectricité, etc...

Afin d'illustrer pourquoi il a été nécessaire d'introduire la thermodynamique, considérons un système simple composé d'un litre d'air dans les conditions normales de température et de pression (c'est à dire  $T=0^\circ\text{C}$  et  $P=1,013 \cdot 10^5$  Pa). Dans ces conditions, le volume contient environ  $N=2 \cdot 10^{22}$  molécules qui se heurtent et changent de directions toutes les  $10^{-10}$  secondes à peu près. Si l'on souhaite décrire l'évolution de ce système à l'aide des lois de la mécanique, on peut, au plus simple, considérer les molécules comme des points matériels qui n'interagissent entre eux que par des chocs élastiques. Si on suppose que l'on peut se contenter de résoudre uniquement les équations de chocs pour décrire le système<sup>1</sup>, Il faudra donc faire  $3 \cdot 10^{22}$  ( $10^{22}$  équations de choc soit  $3 \cdot 10^{22}$  opérations après projection dans le trois directions de l'espace.) pour prédire l'état du système après un choc soit sur une durée de  $10^{-10}$  s. Ainsi pour prédire l'évolution de ce volume d'air sur une durée d'une seconde, il conviendrait de réaliser  $3 \cdot 10^{32}$  opérations. Si l'on dispose du ordinateur le plus puissant du monde (la machine chinoise Tianhe-2), on peut réaliser  $3,386 \cdot 10^{16}$  opérations par seconde et il faudra  $3 \cdot 10^8$  ans pour décrire notre volume d'air pendant une seconde! Il apparaît donc déraisonnable (même de nos jours) de tenter une description purement mécanique de ce type de système au vu du très grand nombre de molécules le constituant. Cependant ce très grand nombre de molécules va permettre, via un traitement statistique, de dégager un petit nombre de grandeurs pertinentes (dont les fluctuations statistiques sont très faibles) qui permettront de décrire le système. C'est là toute l'essence de la thermodynamique. Si on introduit ces grandeurs de manière empirique, on fait de la thermodynamique classique. Dans ce cas, la théorie restera fille de l'expérience et certaines lois sembleront mystérieuses (notamment le second principe). Si à contrario, on tente d'axiomatiser le comportement statistique des molécules, on fait de la thermodynamique statistique. Dans ce cas, les concepts introduits auront plus de sens mais la comparaison

---

1. ce qui bien sur ne donnera qu'une limite basse du nombre d'équations à résoudre

avec l'expérience deviendra plus ardue. Pour illustrer la complémentarité de ces deux approches, on va s'intéresser à l'échelle de température absolue dite échelle de température du gaz parfait.

## La température absolue dans l'approche classique :

Bien que la sensation de chaud et de froid soit innée, l'introduction du concept de température et sa distinction avec la chaleur sont bien plus récentes. Pour Aristote, le chaud et le froid, tout comme le sec et l'humide constituaient les qualités caractéristiques des éléments de notre monde. Néanmoins, même si les grecs n'ont pas été de bons théoriciens de la température et de la chaleur, ils ont tout de même élaborés de bonnes techniques de comparaison de température. Ainsi Philon de Byzance (vers l'an -250) et de Héron d'Alexandrie (vers l'an 100) ont élaborés des thermoscopes<sup>2</sup>, schématisés figure 1, dont le fonctionnement reposait sur la dilatation d'une certaine quantité d'air, qui provoquait le déplacement d'une certaine quantité d'eau. Néanmoins, ces appareils ne permettaient pas à proprement parler de mesurer une température d'une part par manque de graduations et d'autre part car leurs concepteurs n'avaient pas d'idée précise de la grandeur susceptible d'être mesurée.

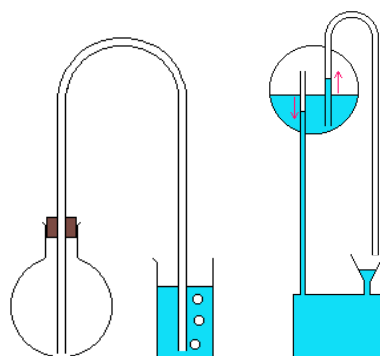


FIGURE 1 – Schéma de principe des thermoscopes de Philon de Byzance (à gauche) et de Héron d'Alexandrie (à droite)

Il a fallu ensuite attendre le XVII<sup>ème</sup> siècle pour que le médecin italien Santorio Santorio modifie le thermoscope d'Héron d'Alexandrie afin de mesurer les degrés de chaleur<sup>3</sup>. Son appareil, décrit dans une publication de 1612 et qui schématisé figure 2, n'est néanmoins pas un thermomètre car il est soumis aux variations de pression atmosphérique et ne donne donc pas une échelle constante de température.

---

2. Un thermoscope permet de mesurer une variation de température mais ne permet de mesurer une température absolue contrairement à un thermomètre

3. thermoscope qui a donné lieu au thermomètre de Galilée, injustement attribué à Galilée

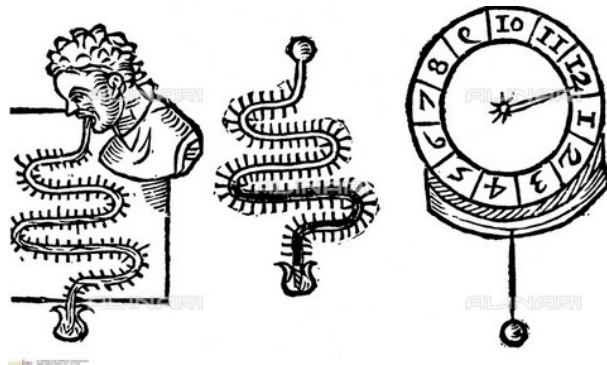


FIGURE 2 – Schéma de principe du thermoscope de Santorio

C'est en 1654 que Ferdinand II de Médicis crée le premier thermomètre (dont une photo est donnée figure 3) en emprisonnant de l'alcool dans une tube hermétique (s'affranchissant ainsi du problème de variation de la pression atmosphérique). Bien que permettant une mesure reproductible de la température, ce thermomètre restait limité à des températures comprises entre la température de fusion et la température d'ébullition de l'alcool et nécessitait la définition d'une échelle de température.

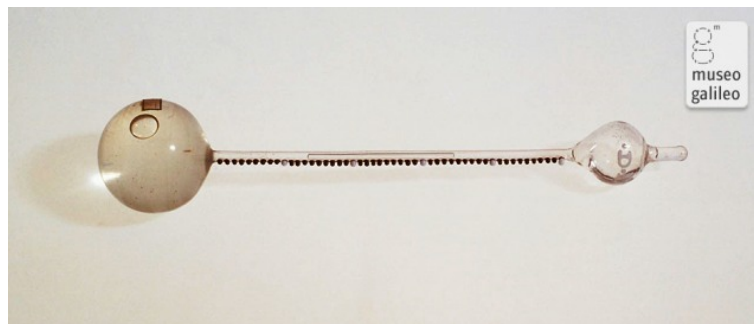


FIGURE 3 – Photographie du thermomètre de Ferdinand II de Médicis

Par la suite, de nombreux thermomètres basés sur ce principe furent introduit ainsi que de nombreuses échelles de température permettant de les graduer. On peut notamment citer les échelles de Fahrenheit et de Celsius qui sont encore utilisées de nos jours. En 1717, Daniel Fahrenheit a inventé un thermomètre au mercure avec pour échelle 32°F pour la glace fondante et 96°F pour la température normale du sang, une photo de ce thermomètre est donnée figure 4. En 1741, Anders Celsius crée un thermomètre au mercure avec pour échelle 0°C pour l'eau bouillante et 100°C pour la glace fondante (cette échelle a été depuis inversée pour donner le degré Celsius que nous utilisons). Ainsi au milieu du XVIII<sup>ème</sup> siècle, on savait mesurer une température (pourvu qu'elle soit située entre la température de fusion et de vaporisation du liquide utilisé dans le thermomètre). Une difficulté restait

cependant présente : les liquides utilisés dans les différents thermomètres ne se dilataient pas de la même façon en fonction de la température. Etait possible dès lors de définir de façon absolue une échelle de température ?



FIGURE 4 – Photographie du thermomètre de Fahrenheit

Cette échelle absolue (le Kelvin) a été introduite en 1848 par William Thomson anobli en 1892 sous le nom de lord Kelvin of Largs<sup>4</sup>, notamment grâce aux travaux alors réalisés sur les évolutions des gaz avec la température. Ces études sur le comportement des gaz avec la température ont été conduites parallèlement aux avancées sur la thermométrie. Les physiciens Robert Boyle en 1662 et Edmé Mariotte en 1676 montrent que le produit de la pression d'un gaz par son volume reste constant à degré de chaleur constant<sup>5</sup>. En 1878 Jacques Charles étudie la variation de la pression d'un gaz avec la température à volume constant, suivi par Louis Joseph Gay Lussac en 1802 qui s'intéresse aux variations de volume d'un gaz avec la température à pression constante. Ces deux études confirment que le produit pression par volume d'un gaz reste constant à température constante et montrent qu'aux basses pressions ce produit varie de façon approximativement affine avec les thermomètres existants<sup>6</sup>. En 1811 Amédéo Avogadro découvre que deux volumes égaux de gaz différents, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent un nombre identique de molécules. Cela permet donc d'introduire la quantité de matière (ou nombre de mole) et on obtient finalement que pour un gaz :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV}{n} = RT$$

où P est la pression du gaz, V son volume et n le nombre de moles présentes dans le gaz et R la constante des gaz parfaits donnée par  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette dernière

---

4. Il faut noter que l'idée d'un zéro absolu avait été postulée par Guillaume Amontons en 1702 puis par Sidi Carnot en 1824

5. il faut noter qu'ils ne disposaient pas encore de thermomètre

6. Ils observent notamment une pente de  $1/273$  en utilisant l'échelle de Celsius, valeur qui conduira Lord Kelvin à décaler l'échelle de Celsius de  $-273^\circ$  introduisant de facto la notion de zéro absolu.

relation fixe l'échelle de température absolue dite des gaz parfaits qui présente l'avantage de ne pas dépendre du gaz choisi. L'unité de cette échelle est le degré Kelvin dont la variation est identique à celle du degré Celsius avec  $T \text{ (K)} = T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$ . Si on étend cette relation au delà des basses pressions, on obtient la loi du gaz parfait (ou loi de Boyle-Mariotte) :

$$PV = nRT$$

Il est intéressant de noter que cette approche empirique permet de définir une échelle de température absolue et un moyen de la mesurer mais qu'elle ne donne aucune information sur la nature physique de cette température. Ainsi bien qu'on ait introduit une grandeur qui permet de suivre l'évolution du système, cette grandeur reste quelque peu mystérieuse. Afin de mieux comprendre à quoi correspond cette température, on peut utiliser le point de vue de la thermodynamique statistique.

### La température absolue dans l'approche statistique :

On va considérer un volume  $V$  de gaz monoatomique contenant  $N$  atomes de masse  $m$ . Ces atomes seront considérés comme ponctuels et interagissant uniquement via des chocs élastiques<sup>7</sup>. Chaque atome sera repéré par un indice  $i$  et on notera  $\vec{r}_i$  son vecteur position et  $\vec{p}_i = m\vec{u}_i$  sa quantité de mouvement. Si on considère le gaz comme homogène et au repos, on a :

$$\langle \vec{u}_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{u}_i = 0$$

c'est à dire que bien qu'on autorise les atomes à avoir des vitesses non nulles, il faut assurer que leur moyenne statistique reste nulle ce qui correspond bien à un état de repos macroscopique. On va s'intéresser à la quantité  $\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i$ . Si on considère un sous élément de volume  $dV$  choisi suffisamment petit pour que l'on puisse considérer que tous les atomes contenus dans  $dV$  ont le même vecteur position  $\vec{r}$  mais suffisamment grand pour contenir un nombre d'atomes  $\delta N$  représentatifs de la distribution des vitesses, on a sur  $dV$  :

$$\sum_{i=1}^{\delta N} \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i \simeq \vec{r} \cdot \sum_{i=1}^{\delta N} m\vec{u}_i = 0$$

Ainsi par sommation sur tous les petits volumes  $dV$  constituant notre volume d'étude  $V$ , on obtient :

$$\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i = 0$$

---

7. il est justifié de négliger les interactions autres que le choc dans la limite des faibles pressions où les atomes constituant le gaz sont suffisamment éloignés les uns des autres.

On en déduit<sup>8</sup> :

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i \right) = 0 = \sum_{i=1}^N \frac{d\vec{r}_i}{dt} \cdot \vec{p}_i + \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \frac{d\vec{p}_i}{dt}$$

En appliquant la seconde loi de Newton et en notant  $\vec{F}_i$  la force s'exerçant sur l'atome  $i$ , il vient :

$$0 = \sum_{i=1}^N m \vec{u}_i^2 + \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i = Nm \langle \vec{u}_i^2 \rangle + \mathcal{V}$$

où  $\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i$  est appelé viriel des forces. Reste maintenant à calculer la valeur de ce viriel. Pour cela, il suffit de regarder quels sont les états possibles pour les atomes contenus dans notre volume :

- l'atome  $i$  est isolé et ne subit donc pas de choc et n'est pas en contact avec la paroi. Dans ce cas on a  $\vec{F}_i = 0$  et donc  $\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i = 0$ .
- l'atome  $i$  est en choc élastique avec l'atome  $j$ . Dans ce cas les atomes  $i$  et  $j$  ont le même vecteur position  $\vec{r}_i$  et selon la troisième loi de Newton (principe d'action/réaction) les forces qu'ils exercent l'un sur l'autre sont de même amplitude et de signes opposés ce qui implique  $\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i + \vec{r}_j \cdot \vec{F}_j = 0$ .
- l'atome  $i$  est en contact avec la paroi.

Les seuls atomes contribuant au viriel des forces  $\mathcal{V}$  sont donc ceux qui se trouvent en contact avec la paroi. Pour calculer leurs contributions, on va regrouper les atomes en contact avec la paroi sur des petits éléments de surface  $dS$  de centre  $M$  comme illustré sur la figure 5.

On choisit l'élément  $dS$  suffisamment petit pour que tous les vecteurs positions des atomes sur l'élément  $dS$  puissent être considérés identiques et égaux à la distance  $OM$ . D'après la troisième loi de Newton, la somme des forces exercées par les atomes contenus sur l'élément  $dS$  est l'opposée de la force de pression  $P$  sur la paroi et on a donc :

$$\mathcal{V} = -P \oint \vec{OM} \cdot \vec{dS}$$

Pour déterminer la valeur de l'intégrale, il suffit de remarquer que  $\vec{OM} \cdot \vec{dS}$  est le volume du cylindre gauche (en biais) de génératrice  $OM$  et de section  $dS$ . Ce volume est trois

---

8. sous l'hypothèse d'ergodicité c'est à dire sous l'hypothèse que l'on puisse assimiler moyenne statistique et moyenne temporelle

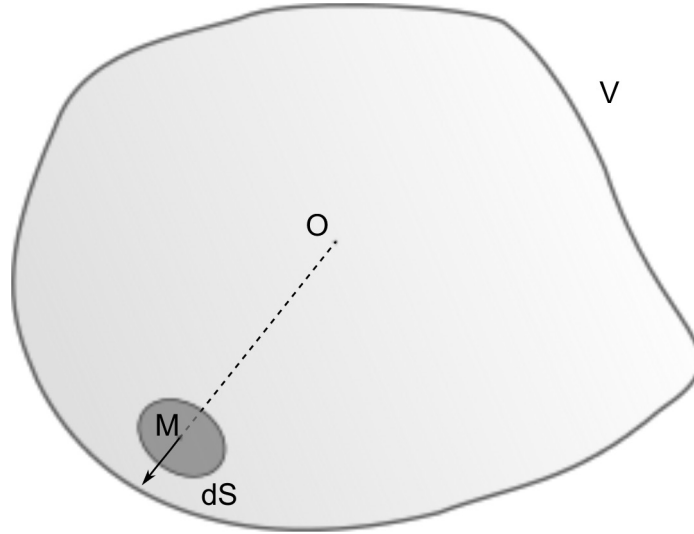


FIGURE 5 – Schéma du volume de gaz considéré et du découpage en éléments de surface  $dS$

fois celui du cône de base  $dS$  et de sommet  $O$  et comme la somme de tous ces cônes n'est autre que le volume il vient  $\mathcal{V} = - 3PV$  que l'on peut alors injecter dans l'équation ( ) ce qui donne :

$$PV = \frac{Nm}{3} \langle \vec{u}_i^2 \rangle$$

On peut tout suite noter une similitude entre cette dernière équation est similaire à la loi des gaz parfait. Or cette dernière étant valide expérimentalement, on peut donc déduire la définition suivante de la température pour un gaz parfait monoatomique<sup>9</sup> :

$$T = \frac{Nm \langle \vec{u}_i^2 \rangle}{3nR} = \frac{m \langle \vec{u}_i^2 \rangle}{3k_B}$$

où l'on utilisée les relations  $n = N/\mathcal{N}_A$  avec  $\mathcal{N}_A = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$  le nombre d'Avogadro et  $R = k_B\mathcal{N}_A$  avec  $k_B=1.38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  la constante de Boltzmann. L'approche statistique permet de relier la température absolue (obtenue empiriquement) à l'énergie cinétique microscopique des atomes constituant le gaz. Cela traduit le fait que même si d'un point de vue macroscopique le gaz paraît au repos, au niveau moléculaire les atomes sont soumis à un état permanent d'agitation d'autant plus important que la température est élevée.

9. ce résultat n'est valide que dans le cas d'un gaz monoatomique où la température est uniquement lié à l'énergie cinétique microscopique des atomes. Pour des gaz polyatomiques, il faudra prendre en compte les énergies liés au rotations des atomes constituant les molécules et à leur oscillations



On voit donc à travers cet exemple, que les deux approches, classique et statistique, sont complémentaires. La première basée sur l'expérience a permis d'introduire la température comme une grandeur mesurable et représentative de l'évolution d'un système (une certaine masse de gaz) quand la seconde a permis de relier cette température à l'énergie stockée à l'échelle microscopique par l'agitation des atomes. Dans la suite de ce cours on développera l'approche classique de la thermodynamique, en faisant quelques détours par l'approche statistique pour clarifier la signification des grandeurs introduites.

# I Travail, chaleur, système et état d'équilibre

Dans cette partie, on va définir les notions de système thermodynamique et d'état d'équilibre. Comme on le verra, cela nécessite de bien définir au préalable les modes possibles de transfert d'énergie (travail et chaleur) ainsi que les caractéristiques des grandeurs thermodynamiques utiles à la description du système.

## I.1 Quelques caractéristiques des grandeurs thermodynamiques

### I.1-a Extensivité :

De manière générale, on dit d'une grandeur qu'elle est extensive si elle possède la propriété d'additivité d'espace. Plus précisément, si on considère deux systèmes disjoints  $\{S_1\}$  et  $\{S_2\}$  et la réunion des deux systèmes  $\{S_1 \cup S_2\}$ , une grandeur extensive  $G$  vérifiera :

$$G(\{S_1 \cup S_2\}) = G(\{S_1\}) + G(\{S_2\})$$

En thermodynamique, les grandeurs extensives sont proportionnelles au nombre de molécules du système étudié. On peut citer comme exemples de grandeurs extensives la masse  $m$  du système, son volume  $V$ , sa quantité de matière (nombre de mole)  $n$ , son énergie cinétique macroscopique  $E_c = \frac{mV^2}{2}$ , ...

### I.1-b Intensivité :

Contrairement à une grandeur extensive, une grandeur intensive est indépendante de la taille du système (i.e. du nombre de molécules le constituant). Plus précisément, pour toute sous partie  $\{S_k\}$  d'un système homogène  $\{S\}$ , une grandeur intensive  $G$  vérifiera :

$$\forall k, \quad G(\{S_k\}) = G(\{S\})$$

On peut citer comme exemple de grandeurs intensives la température  $T$ , la pression  $P$ , la masse volumique  $\rho$ , l'indice de refraction, ...

### Remarques :

- On peut trouver des variables qui ne sont ni extensives ni intensives, c'est par exemple le cas de la masse au carré  $m^2$ .
- le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive, par exemple la masse volumique  $\rho = m/V$ .

### I.1-c Objectivité :

Une grandeur est objective si elle est indépendante du référentiel choisi, c'est le cas de la température  $T$ , de la pression  $P$ , de l'énergie interne  $E$ ,... A contrario la vitesse  $\vec{U}$ , l'énergie cinétique  $E_c$  ne sont pas objectives

### I.1-d Conservativité :

Une grandeur est conservative si sa variation entre deux états dépend uniquement des apports extérieurs. En d'autre terme une grandeur est conservative s'il n'y a pas de production (ou de perte) interne au système. La masse  $m$ , la quantité de mouvement  $\vec{p} = m\vec{U}$ , la charge totale sont des grandeurs conservatives.

## I.2 Travail et chaleur

Le travail et la chaleur sont des modes de transfert d'énergie. Ce sont donc des notions clés en thermodynamiques.

### I.2-a Travail :

Le travail est défini comme l'échange d'énergie lié au déplacement macroscopique des points d'applications de forces extérieures au système. Néanmoins, par extension, on qualifie aussi de travail tout apport/retrait d'énergie qui peut être intégralement (aux frottements près) transformé en travail mécanique. Ainsi on parle par exemple du travail de charge d'une batterie. Le travail  $W$  s'exprime en Joule (J) et est toujours le produit d'une grandeur intensive par une grandeur extensive.

Quelques exemples :

-Pour une force  $\vec{F}$  qui induit un déplacement  $\vec{dl}$  le travail est donné par  $\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl}$ . Si on considère la chute libre d'une masse  $m=1$  kg sur une hauteur  $h=10$  m le travail correspondant sera  $W=mgh=98.1$  J.

-Pour une surface  $S$  de normale  $\vec{n}$  soumise à une pression extérieure  $P_{ext}$  et qui subit un déplacement  $\vec{dl}$ , le travail est  $W = -P_{ext} S \vec{n} \cdot \vec{dl}$ <sup>10</sup> soit en remarquant que la variation de volume du système  $dV = S \vec{n} \cdot \vec{dl}$ , on retrouve la formule classique  $W = -P_{ext} dV$ .

---

10. Les forces de pression s'exercent toujours dans la direction opposée à la normale extérieure à la surface ce qui explique le signe -.

-Si on considère un système ayant une charge électrique  $q$  et soumis à un potentiel électrique  $\Phi$ , le travail associé est  $W = \Phi dq$ .

### I.2-b Chaleur :

L'énergie échangée peut aussi être accumulée à l'échelle microscopique sans qu'il n'y ait de travail à l'échelle macroscopique. Cette énergie se stocke dans le grand nombre d'interactions possibles à l'échelle microscopique. Un tel mode d'échange sera qualifié de chaleur. Il est important de remarquer à ce stade que, même si c'est le plus souvent cas, un transfert de chaleur peut se faire sans variation de température. C'est notamment le cas des changements de phase et c'est par leur étude que la distinction entre chaleur et température a été clairement faite par Joseph Black en 1761.

## I.3 système thermodynamique

### I.3-a Définition :

Un système thermodynamique  $\{S\}$  est un corps (ou une réunion de corps) à l'état solide, liquide ou gazeux, séparé(s) du milieu extérieur par des parois et pouvant subir des évolutions mécaniques, physiques ou chimiques.

Dans cette définition corps pur désigne un corps chimiquement pur ou un mélange homogène de corps purs. Les parois sont des surfaces réelles ou fictives qui délimitent le système. Par évolution mécanique, on entend un déplacement dans un champ de force et/ou un déplacement relatif des parois sous l'effet de contraintes. L'évolution mécanique est donc liée à la notion de travail. Par évolution physique, on entend un changement de phase et/ou un flux de chaleur ou de masse. Enfin par évolution chimique, on entend l'effet d'une réaction chimique.

### I.3-b Les types de paroi :

Un système thermodynamique peut donc échanger via ses parois de la masse ou de l'énergie sous forme de travail et/ou de chaleur comme schématisé figure 6. Il est donc naturel de classer les différents types de paroi afin de définir les types d'échanges que les systèmes peuvent subir. On a déjà vu qu'une paroi peut être matérielle (réelle) ou fictive, de plus une paroi sera dite :

- **adiabatique** si elle empêche les transferts de chaleur. Au contraire elle sera qualifié de **diathermane**.
- **rigide** si elle empêche le transfert de travail (non lié au déplacement dans un champ

de force<sup>11</sup>). Au contraire elle sera dite **déformable**.

- **impermeable** si elle empêche le transfert de masse. Au contraire elle sera dite **perméable**. Enfin dans le cas où une paroi est perméable à certains constituants elle sera qualifiée de **semi-perméable**.

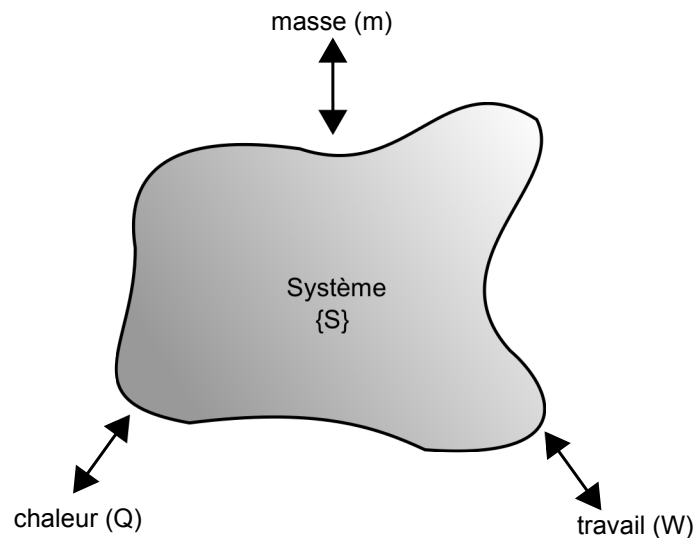


FIGURE 6 – Le système  $\{S\}$  échange de la masse, du travail et de la chaleur à travers ces parois.

### I.3-c Les types de système et quelques exemples :

Si l'on connaît les types de paroi d'un système, on connaît donc les types d'échanges qu'il est susceptible de faire avec le milieu. On peut ainsi définir les grands types de systèmes thermodynamiques en connaissant les propriétés de leurs parois. Un système sera qualifié de :

- **isolé** s'il n'échange pas de masse, de chaleur et de travail avec le milieu extérieur. Un tel système a donc des parois rigides adiabatiques et imperméables. Ce type de système est bien entendu un système modèle et le seul système que l'on considère comme isolé est l'univers pris dans son ensemble .
- **fermé** s'il ne peut échanger de masse avec le milieu extérieur. Un système fermé peut néanmoins échanger de l'énergie sous forme de chaleur et/ou de travail avec le

---

11. En effet si on considère un système de masse  $m$  aux parois rigides qui subit une chute libre d'une hauteur  $h$ , il recevra un travail  $W = mgh$  du fait de la force de gravitation. De même, un système aux parois rigides peut recevoir un travail électrique.

milieu extérieur. Un système fermé a donc nécessairement des parois imperméables.

- **ouvert** s'il échange de la masse avec le milieu extérieur. Comme pour un système fermé cela n'impose aucune restriction sur les échanges d'énergie avec le milieu extérieur
- **simple** s'il ne possède pas de parois internes.

Enfin on qualifiera de phase, toute partie d'un système sans paroi matérielle interne dans laquelle on n'observera pas de discontinuité macroscopique. Ainsi dans le cas d'un système ou l'on a un mélange liquide-gaz, on aura (à minima) deux phases, une liquide et l'autre gazeuse.

**Quelques exemples de systèmes :**



le système {canette de bière} est un système fermé, diathermane et déformable (néanmoins si on n'applique que des pressions faibles on peut considérer ce système comme rigide).



le système {chope de bière} est un système ouvert, diathermane et déformable (le verre en lui même est rigide mais la surface libre de la bière est elle déformable).



le système {conduite calorifugée} est un système ouvert, rigide et adiabatique (même s'il ne l'est pas parfaitement, tout a été fait pour pouvoir négliger les transferts de chaleur).



le système {amortisseur} est un système fermé, déformable et diathermane.



le système {turbine} est un système ouvert, diathermane et mobile (c'est à dire que bien que ces parois soient rigides il est capable d'échanger du travail via la rotation de la turbine).

## I.4 Equilibre et Principe 0

### I.4-a Etat d'équilibre :

Un système est à l'équilibre thermodynamique s'il est en équilibre mécanique (c'est à dire immobile vis à vis de l'observateur) et si toutes ces grandeurs macroscopiques pertinentes sont, au sein de chaque phase, constantes, homogènes et isotropes.

Ainsi un système à l'équilibre est entièrement décrit par un certain nombre de grandeurs macroscopiques objectives, extensives et dérivables que l'on appellera variables d'état<sup>12</sup>. Ces variables d'état décrivent entièrement l'état du système et doivent donc être indépendante du référentiel d'étude d'où leur objectivité. De plus elles doivent être représentatives de la taille du système et par conséquent extensives.

### Retour sur l'exemple du gaz parfait :

Si l'on revient sur l'exemple du gaz parfait monoatomique, on a vu dans l'introduction qu'il suivait la loi de Boyle-Mariotte  $PV = nRT = Nk_B T$ . Il suit aussi la loi de Joule  $E = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}Nk_B T$  qui donne l'évolution de son énergie interne  $E$ <sup>13</sup>. On peut donc qualifier totalement ce système à l'aide des trois variables d'états suivantes : son énergie interne  $E$ , son volume  $V$  et sa masse  $m$  (qui est proportionnelle au nombre de molécules  $N$ , ou au nombre de moles  $n$ ).

### Remarques :

- dans le cas de liquides, on sait que la pression n'est pas uniforme notamment à cause des effets de la gravité (pression hydrostatique), il peut en être de même pour la température et on sera dans ce cas obligé de considérer des équilibres locaux.
- les variables d'états sont extensives et dérivables ce qui en fait, mathématiquement, des fonctions homogènes du premier ordre.

---

12. On parle aussi de fonction d'état. La nuance entre variable et fonction d'état est assez subtile. En effet on qualifie généralement de variable d'état une grandeur mesurable (Volume, masse) et de fonction d'état une grandeur déduite des mesures (énergie interne, entropie). Dans la suite de ce cours on parlera uniquement de variables d'état.

13. Cette énergie et sa signification physique seront introduites dans le prochain chapitre.



#### I.4-b Principe 0 de la thermodynamique :

On vient de définir la notion d'équilibre thermodynamique et on a constaté qu'à l'équilibre thermodynamique, il suffisait d'un petit nombre de variables d'état (trois pour un système simple) pour déterminer complètement l'état du système. Néanmoins, encore faut-il qu'il existe des états d'équilibre ! L'existence de ces états d'équilibre et le fait qu'il suffise d'un petit nombre de variables d'état pour les décrire n'est pas démontrable mais résulte de l'étude de nombreuses situations concrètes. On va donc y associer un principe<sup>14</sup> que l'on appelle principe zéro de la thermodynamique (ou principe des états d'équilibre).

PRINCIPE 0 DE LA THERMODYNAMIQUE :

Il existe des états d'équilibre. Pour des systèmes simples ces états sont complètement définis au niveau macroscopique par  $2+k$  (où  $k$  est le nombre de constituants du système) variables d'état seulement : leur énergie interne  $E$ , leur volume  $V$  et leur composition : masse  $m_i$  de chacun des constituants (ou nombre de moles  $n_i$  ou nombre de molécules  $N_i$ ).

#### I.4-c Transformation thermodynamique :

Après avoir défini la notion d'équilibre thermodynamique il va falloir décrire comment on passe de l'un de ces états à un autre. Ce changement se fera via une transformation thermodynamique.

**Une transformation thermodynamique** est l'ensemble des processus mécaniques et physico-chimiques qui font passer un système d'un état d'équilibre à un autre.

Il existe différents types de transformations thermodynamiques et une transformation thermodynamique sera dite :

- **isotherme** si elle se fait à température constante.
- **isochore** si elle se fait à volume constant.
- **isobare** si elle se fait à pression constante.
- **réversible** si tous les états intermédiaires sont des états d'équilibre.

---

14. c'est à dire une loi qu'on admet faute de pouvoir la démontrer.

- **quasi statique** si tous les états intermédiaires sont très proches d'être des états d'équilibre.



## II Premier Principe de la thermodynamique

### II.1 Lois de conservation :

Avant d'énoncer le premier principe pour un système fermé puis de l'étendre au cas d'un système ouvert, on va rappeler quelques lois de conservation importantes.

#### II.1-a Conservation de la masse :

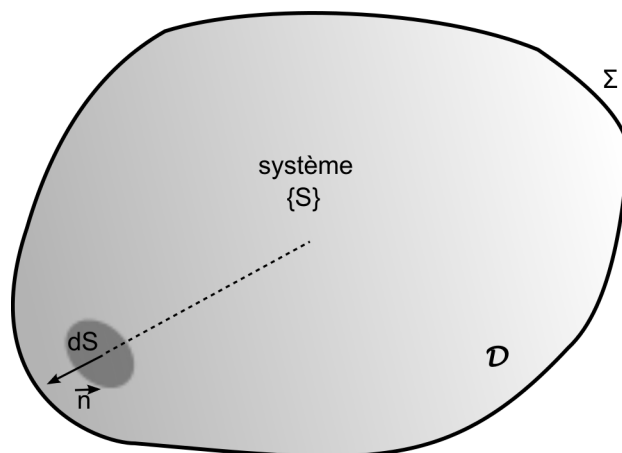


FIGURE 7 – Le système  $\{S\}$  contenu dans un domaine  $\mathcal{D}$  de surface  $\Sigma$  où l'on note  $dS$  un petit élément de surface.

Considérons un système  $\{S\}$  contenu dans un domaine  $\mathcal{D}$  de surface  $\Sigma$  comme représenté figure 7. On notera  $dS$  un petit élément de surface de normale  $\vec{n}$  orientée vers l'extérieur du domaine. La masse  $m$  du système  $\{S\}$  est donnée par :

$$m = \iiint_{\mathcal{D}} \rho dV$$

où  $\rho$  est la masse volumique du système considéré.

Dans le cas d'un système fermé, on a pas d'échange de masse et on a donc :

$$\frac{dm}{dt} = 0$$

Dans la cas d'un système ouvert, en notant  $\vec{U}$  la vitesse à l'intérieur du système et  $\vec{U}_{\Sigma}$  la vitesse de la frontière du domaine  $\mathcal{D}$  délimitant notre système, il vient :

$$\frac{dm}{dt} = - \oint_{\Sigma} \rho (\vec{U} - \vec{U}_{\Sigma}) \cdot dS \vec{n}$$

Le second membre de cette équation n'est autre que le flux à travers la surface  $\Sigma$  et on obtient donc que la variation de masse du système est l'opposée du flux de masse à travers la surface.

### II.1-b Conservation de la quantité de mouvement :

En conservant les mêmes notations que pour la conservation de la masse, la quantité de mouvement  $\vec{p}$  du système {S} est donnée par :

$$\vec{p} = \iiint_{\mathcal{D}} \rho \vec{U} dV$$

Dans le cas d'un système isolé (et donc sans aucune interaction avec le milieu extérieur), on a :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = 0$$

Dans le cas d'un système en interaction avec le milieu extérieur, la seconde loi de Newton nous donne :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \sum \vec{F}_{ext}$$

où  $\sum \vec{F}_{ext}$  est l'ensemble des forces extérieures qui agissent sur le système {S}.

### II.1-c Théorème de l'énergie cinétique :

Ce théorème est une conséquence directe de la conservation de la quantité de mouvement. Il s'exprime sous la forme :

$$dE_c = d \left( \frac{1}{2} \iiint_{\mathcal{D}} \rho U^2 dV \right) = \delta W_{ext} + \delta W_{int}$$

Le terme  $\delta W_{ext}$  correspond au travail des forces extérieures au système alors que  $\delta W_{int}$  correspond au travail des forces intérieures (le frottement interne par exemple). Par conséquent on a production interne de travail ( $\delta W_{int}$ ) ce qui implique que **l'énergie cinétique n'est pas une grandeur conservative**. On peut aussi remarquer que l'on a noté une petite variation d'énergie cinétique  $dE_c$  alors qu'une petite variation de travail a été notée  $\delta W$ . La notation «  $d$  » signifie que l'on considère une différentielle (qui ne dépend que des états initial et final) alors que la notation «  $\delta$  » signifie que l'on considère une forme différentiable c'est à dire que sa valeur va dépendre non seulement des états initial et final mais aussi du chemin suivi.

### II.1-d Energie potentielle :

On vient de voir que de manière générale, le calcul du travail d'une force nécessitait non seulement de connaître les états initial et final du système mais aussi chemin suivi pour passer de l'état initial et final. On a traduit cet état de fait en notant une petite variation de travail  $\delta W$ . Cependant, il existe certaines forces qui dérivent d'un potentiel c'est à dire qu'il existe une fonction  $\Phi$  telle que :

$$\vec{F} = \overrightarrow{grad}\Phi$$

Dans ce cas, le travail d'une telle force s'écrit entre deux états séparés d'une distance  $d\vec{r}$  :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r} = \overrightarrow{grad}\Phi \cdot d\vec{r} = d\Phi$$

Dans ce cas, on peut définir une énergie potentielle associée à la force :

$$d(E_p) = -\delta W = -d\Phi$$

Si on applique ce concept d'énergie potentielle, au théorème de l'énergie cinétique il vient :

$$d(E_c) = \delta W_{ext} + \delta W_{int} \Leftrightarrow d(E_c + E_p) = \delta W_{ext,np} + \delta W_{int,np}$$

où  $\delta W_{ext,np}$  et  $\delta W_{int,np}$  sont les travaux des forces non potentielles (extérieure et intérieure).

#### Exemple :

L'exemple classique de force potentiel est la force de pesanteur  $\vec{F} = m\vec{g}$  qui s'applique sur un système de masse  $m$ . Si on note  $z$  la direction verticale (orientée en sens inverse de la gravité  $\vec{g}$ ) le travail de la pesanteur est :

$$\delta W = m\vec{g} \cdot d\vec{z} = -mgz$$

ce travail est alors associé à l'énergie potentielle de pesanteur :

$$d(E_p) = mgz = -\delta W$$

## II.2 Premier Principe :

### II.2-a Conservation de l'énergie :

Considérons un système fermé  $\{S\}$  qui se déplace à la vitesse  $\vec{U}_m$  en étant soumis à une force extérieure  $\vec{F}_e$ . Le système est constitué de  $N$  molécules que l'on considérera comme des points matériels  $M_i$ , de masse  $m$ , repérés par leur vecteur position  $\vec{OM}_i$ . Ces molécules interagissent entre elles selon des forces  $\vec{F}_{ij} = \vec{F}_{j \rightarrow i}$ <sup>15</sup>. Du fait de l'agitation thermique, chaque molécule va avoir sa propre vitesse  $\vec{U}_i$  et être soumise à une force extérieure  $\vec{F}_{ei}$ . Néanmoins, l'ensemble des forces appliquées aux molécules et l'ensemble des vitesses des molécules doivent vérifier :

$$\vec{F}_{ei} = \vec{F}_e + \vec{f}_i, \quad \text{où} \quad \langle \vec{f}_i \rangle = 0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{f}_i$$

$$\vec{U}_i = \vec{U}_m + \vec{u}_i, \quad \text{où} \quad \langle \vec{u}_i \rangle = 0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{u}_i$$

Si on applique le théorème de l'énergie cinétique à la  $i^{\text{ème}}$  molécule on obtient :

$$d\left(\frac{1}{2}mU_i^2\right) = \sum_{j=1, j \neq i}^N \vec{F}_{ij} \cdot d\vec{OM}_i + \vec{F}_{ei} \cdot d\vec{OM}_i$$

On a donc pour l'ensemble des molécules :

$$d\left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2}mU_i^2\right) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \vec{F}_{ij} \cdot d\vec{OM}_i + \sum_{i=1}^N \vec{F}_{ei} \cdot d\vec{OM}_i$$

Si on s'intéresse aux interactions entre molécules (1er terme du membre de droite), on peut, en appliquant le principe d'action-réaction, le réécrire sous la forme :

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \vec{F}_{ij} \cdot d\vec{OM}_i = \sum_{i=1, j > i}^N \vec{F}_{ij} \cdot d\vec{M}_j \vec{M}_i$$

Comme les forces d'interaction entre molécules dépendent essentiellement de la distance  $r_{ij}$  entre molécules et dérivent donc d'un potentiel, on a donc :

$$\sum_{i=1, j > i}^N \vec{F}_{ij} \cdot d\vec{M}_j \vec{M}_i = -d\left(\sum_{i=1, j > i}^N E_{p,\text{int}}(r_{ij})\right)$$

---

15. du fait du principe d'action-réaction on a  $\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}$

On a donc :

$$d \left( \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m U_i^2 + \sum_{i=1, j>i}^N E_{p,\text{int}}(r_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N \vec{F}_{ei} \cdot \vec{U}_i dt$$

$$d \left( \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (U_m + u_i)^2 + \sum_{i=1, j>i}^N E_{p,\text{int}}(r_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N (\vec{F}_e + \vec{f}_i) \cdot (\vec{U}_m + \vec{u}_i) dt$$

$$d \left( \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m U_m^2 + m \vec{U}_m \cdot \sum_{i=1}^N \vec{u}_i + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m u_i^2 + \sum_{i=1, j>i}^N E_{p,\text{int}}(r_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N \vec{F}_e \cdot \vec{U}_m dt + \vec{F}_e \cdot \sum_{i=1}^N \vec{u}_i dt$$

$$+ \vec{U}_m \cdot \sum_{i=1}^N \vec{f}_i dt + \sum_{i=1}^N \vec{f}_i \cdot \vec{u}_i dt$$

Et comme les fluctuations de force  $\vec{f}_i$  et de vitesse  $\vec{u}_i$  sont de moyennes nulles, il vient :

$$d \left( \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m U_m^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m u_i^2 + \sum_{i=1, j>i}^N E_{p,\text{int}}(r_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N \vec{F}_e \cdot \vec{U}_m dt + \sum_{i=1}^N \vec{f}_i \cdot \vec{u}_i dt$$

$$d \left( \frac{N}{2} m U_m^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m u_i^2 + \sum_{i=1, j>i}^N E_{p,\text{int}}(r_{ij}) \right) = N \vec{F}_e \cdot \vec{U}_m dt + \sum_{i=1}^N \vec{f}_i \cdot \vec{u}_i dt$$

Dans cette dernière équation, on peut facilement reconnaître l'énergie cinétique macroscopique  $E_c$  et le travail de la force extérieure  $\delta W_{ext}$  :

$$E_c = \frac{N}{2} m U_m^2 \quad \text{et} \quad \delta W_{ext} = N \vec{F}_e \cdot \vec{U}_m dt$$

On introduit ensuite l'énergie interne du système  $E$  qui n'est autre que la somme des énergies cinétique et potentielle microscopiques et la chaleur  $\delta Q$  qui est, par définition, l'énergie échangée de manière microscopique :

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m u_i^2 + \sum_{i=1, j>i}^N E_{p,\text{int}}(r_{ij}) \quad \text{et} \quad \delta Q = \sum_{i=1}^N \vec{f}_i \cdot \vec{u}_i dt$$

On obtient finalement :

$$d(E_c + E) = \delta W_{ext} + \delta Q$$

Cette dernière équation traduit simplement la conservation de l'énergie et est souvent, à tort, présenté comme le premier principe de la thermodynamique. Néanmoins comme on vient d'en donner une démonstration, ce bilan d'énergie n'est clairement pas un principe.



## II.2-b Premier principe :

Nous allons maintenant introduire le premier principe de la thermodynamique :

PRINCIPE 1 DE LA THERMODYNAMIQUE :  
L'énergie interne  $E$  celle qui vérifie, pour un système fermé,  $\Delta(E_c + E) = W_{ext} + Q$  est une variable d'état.

L'énergie interne est dérivable, extensive puisque dépendante du nombre  $N$  de molécules et objective (les éventuels problèmes de changement de référentiel étant liés à l'énergie cinétique macroscopique). Par contre, le fait que ce soit une variable d'état et, par la même, caractéristique des états d'équilibre du système n'est pas démontrable et c'est en cela que réside le premier principe.

## II.3 Le premier principe pour les systèmes fermés :

### II.3-a Application du premier principe à un système fermé :

Pour un système fermé  $\{S\}$ , la conservation de l'énergie nous a montré que la somme de l'énergie cinétique macroscopique  $E_c$  et de l'énergie interne  $E$  est conservative. Comme de plus, l'énergie interne  $E$  est une variable d'état, on a donc pour un système fermé  $\{S\}$  qui peut échanger de l'énergie sous forme de chaleur et de travail :

$$\Delta(E_c + E) = W_{ext} + Q$$

Cette dernière équation est souvent qualifiée de premier principe pour un système fermé <sup>16</sup>

### Remarques :

- par convention un travail (ou une chaleur) positif signifiera qu'il sera apporté au système par le milieu extérieur.
- le terme de chaleur  $Q$  est lié au produit des fluctuations de vitesse par les fluctuations de force. On pourrait donc penser en première approximation qu'il est négligeable devant le terme de travail  $W_{ext}$ . Cette approximation n'est en fait acceptable que si l'on considère l'évolution d'un système sur un temps suffisamment court. C'est d'ailleurs ce que l'on fait en mécanique et de manière générale on peut dire que les échanges thermiques (la chaleur) sont plus lents que les échanges mécaniques (travail).

---

16. bien qu'on ait vu que ce n'était pas le premier principe, on utilisera cette appellation dans la suite de ce cours.

Si on considère un système  $\{S\}$  en évolution quasi-statique ou réversible, on peut réécrire le premier principe sous la forme :

$$d(E_c + E) = \delta W_{ext} + \delta Q$$

Hors comme le théorème de l'énergie cinétique nous donne  $dE_c = \delta W_{ext} + \delta W_{int}$ , on en déduit donc aisément que :

$$dE = \delta Q - \delta W_{int}.$$

On peut toujours isoler le travail des forces de frottement  $W_f$  (qui sera nécessairement négatif) dans le travail des forces intérieures :

$$\delta W_{int} = \delta W_p - |\delta W_f|$$

On obtient alors :

$$dE = \delta Q - \delta W_p + |\delta W_f|$$

qui montre que le travail des forces de frottements est un terme source pour l'énergie interne  $E$ . Ainsi l'énergie interne  $E$  n'est pas une grandeur conservative.

Comme le premier principe s'applique à un système fermé  $\{S\}$  de masse  $m$  et contenant  $n$  moles, on peut la réécrire sous forme massique c'est à dire par unité de masse ou sous forme molaire (par unité de quantité de matière). On notera pour une grandeur extensive  $X$ ,  $x = X/m$  la grandeur massique correspondante et  $x^* = X/n$  la grandeur molaire correspondante. Ainsi sous forme massique, le premier principe s'écrit :

$$\Delta(e_c + e) = w + q$$

et sous forme molaire :

$$\Delta(e_c^* + e^*) = w^* + q^*$$

La plupart des systèmes thermodynamiques que l'on sera amené à étudier sont sur terre et subissent donc l'action de la gravité qui dérive d'un potentiel. Ainsi, si la gravité est la seule force macroscopique volumique (ou si les autres forces volumiques dérivent aussi d'un potentiel), il est possible de séparer les contributions volumique  $W_V$  et surfacique  $W_S$  du travail des forces extérieures  $W_{ext}$ . On peut donc écrire :

$$\Delta(E_c + E) = W_{ext} + Q = W_V + W_S + Q$$

et comme la contribution volumique dérive d'un potentiel, on a donc :

$$\Delta(E_c + E + E_p) = W_S + Q$$

### Cas d'un cycle thermodynamique :

Considérons un cycle thermodynamique c'est à dire une suite de transformations qui font passer un système  $\{S\}$  d'un état A à un état B puis le font revenir à son état initial l'état. Un tel cycle est schématisé figure 8.

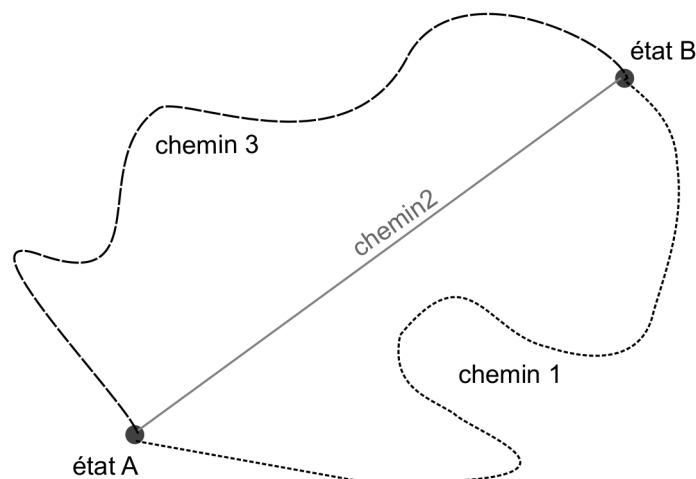


FIGURE 8 – Un cycle thermodynamique et différents chemins de transformation.

Si on applique le premier principe sur l'ensemble du cycle il vient :

$$\Delta(E_c + E) = \oint d(E_c + E) = \oint (\delta W_{ext} + \delta Q) = 0$$

On en déduit donc que sur un cycle :

$$\oint \delta W_{ext} = - \oint \delta Q \quad (\neq 0 \text{ en général})$$

Cette égalité implique l'impossibilité du mouvement perpétuel de 1<sup>ère</sup> espèce :

*Il est impossible de concevoir une machine qui, repassant périodiquement par le même état, produirait du travail sans rien recevoir en échange du milieu extérieur*

De manière générale, au cours d'un cycle les échanges de travail et de chaleur se compensent :

$$\oint \delta W_{ext} = - \oint \delta Q \Leftrightarrow \int_A^B \delta W_{ext} + \int_B^A \delta W_{ext} = - \int_A^B \delta Q - \int_B^A \delta Q$$

Si on considère que le passage de l'état A à l'état B se fait selon le chemin 1 et que le passage de l'état B à l'état A se fait selon le chemin 2 ou le chemin 3, il vient :

$$\begin{cases} W_{ext\ 1} + W_{ext\ 2} = Q_1 + Q_2 \\ W_{ext\ 1} + W_{ext\ 3} = Q_1 + Q_3 \end{cases}$$

dont on déduit :

$$W_{ext\ 2} + Q_2 = W_{ext\ 3} + Q_3 = \Delta_{B \rightarrow A}(E_c + E)$$

On en conclut que LA VARIATION D'ÉNERGIE ENTRE DEUX ÉTATS EST INDÉPENDANTE DU CHEMIN CHOISI. Cette constatation va grandement simplifier les calculs de variation d'énergie au cours d'une transformation puisque l'ON POURRA TOUJOURS CHOISIR LE CHEMIN DE TRANSFORMATION.

### II.3-b Un premier exemple : le lâcher de balle

On lâche une balle de 4 cm ayant une masse  $m = 50$  g d'une hauteur de 20m dans un tube où l'on a préalablement fait le vide. Elle rebondit puis remonte d'une hauteur de 15 m (où sa vitesse s'annule). L'ensemble des différents états de ce système {balle} est schématisé figure 9. On souhaite réaliser un bilan thermodynamique sur la balle au cours de ces transformations et on admet que la balle a une énergie interne qui vérifie<sup>17</sup> :

$$E = E_0 + mC_v(T - T_0) \quad \text{avec } C_v = 1,7 \text{kJ.kg}^{-1}$$

Comme la balle chute dans le vide, elle ne subit comme force extérieure que la gravité. On va donc raisonner avec l'énergie potentielle associée  $E_p = mgz$  (on choisit l'axe vertical orienté en sens contraire de la gravité et on prend le sol comme origine).

#### Etat initial :

La balle est à une hauteur  $h$  du sol et possède une vitesse nulle. Ses énergies potentielle et cinétique valent donc  $E_p = mgh = 9,81$  J et  $E_c = \frac{mV^2}{2} = 0$  J. Elle a de plus une énergie interne  $E$  que l'on prendra comme référence i.e.  $E = E_0$ .

#### Etat avant rebond :

La balle a fait une chute libre d'une hauteur  $h$ . L'application du premier principe entre l'état initial et cet état avant rebond donne :

$$\Delta(E_c + E_p + E) = 0$$

Comme la chute se fait sans frottements, sans déformation de la balle et sans échange de chaleur, l'énergie interne  $E$  de la balle ne varie pas. On en déduit que la balle avant rebond est caractérisée par  $E_p = 0$  J,  $E_c = 9,81$  J et  $E = E_0$ .

---

17. cette forme d'énergie interne sera justifié plus tard dans ce cours

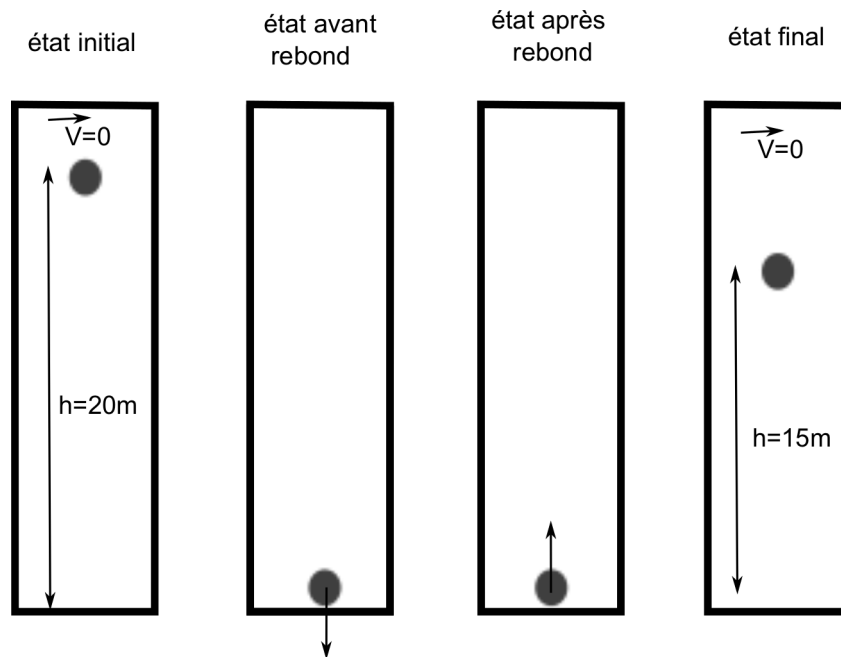


FIGURE 9 – Les différents états durant le lâcher de balle

**Etat final et état après rebond :**

A l'état final, la balle a une énergie potentielle  $E_p = 7,36 \text{ J}$  et une énergie cinétique nulle  $E_c = 0 \text{ J}$ . Afin de calculer l'énergie interne on applique le premier principe entre l'état initial et l'état final dont on tire  $\Delta E = 2,45 \text{ J}$ .

Le passage de l'état après rebond à l'état final, correspond à une conversion d'énergie cinétique en énergie potentielle. On a donc après rebond  $E_p = 0 \text{ J}$ ,  $E_c = 7,36 \text{ J}$  et  $E = E_0 + 2,45 \text{ J}$ .

On constate donc que lors du rebond, l'énergie interne de la balle a augmentée. Cette augmentation d'énergie interne correspond à une élévation de température de la balle donnée par :

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{mC_v} = 0,03\text{K}$$

### II.3-c Un second exemple : la descente d'un poids sur une rampe

Dans ce second exemple, on va illustrer l'importance de bien définir le système d'étude. Pour ce faire, on va considérer un poids susceptible de descendre le long d'une rampe comme illustré sur la figure 10. Initialement (état A), le poids de masse  $m$  se trouve à une hauteur  $h$  sans vitesse. On le laisse glisser jusqu'en bas de la rampe où il s'arrête sous l'effet des frottements. Pendant la descente, il y a échauffement du poids et de la rampe mais au bout d'un certain temps le poids et la rampe reviennent à leur température initiale (état B). On peut alors rammener le poids dans sa position initiale (sans le faire frotter sur la rampe) ce qui permet de réaliser un cycle thermodynamique constitué de deux transformations :

- A  $\rightarrow$  B : le poids descend d'une hauteur  $h$  et, après un échauffement temporaire, retrouve sa température initiale
- B  $\rightarrow$  A : le poids est déplacé par un opérateur (sans frottement)

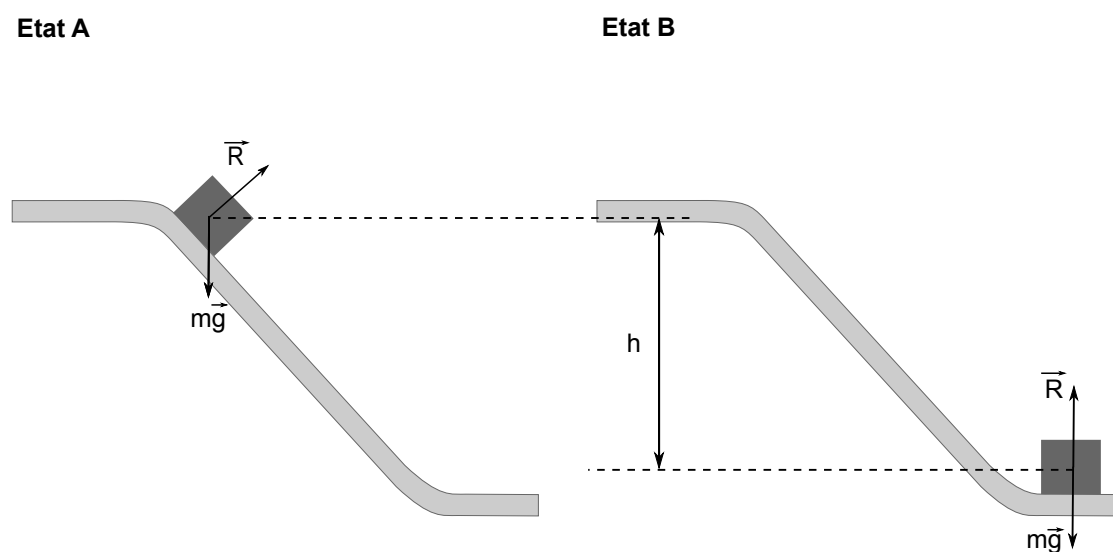


FIGURE 10 – Les deux états du problème de la descente d'un poids sur une rampe

On va considérer comme un premier système  $\{S_1\}=\{\text{Rampe}+\text{Poids}\}$ . Pour ce système la gravité (qui est exercée par le centre de la terre) est une force extérieure. Dans la première transformation A  $\rightarrow$  B, le système  $\{S_1\}$  échange de la chaleur  $Q$  et du travail  $W_{ext}$  avec le milieu extérieur. De plus le travail étant lié au travail de la force de pesanteur on a  $W_{ext}=mgh$ . Au cours de la seconde transformation B  $\rightarrow$  A, la force gravité travaille mais ce travail est apporté par l'opérateur qui est extérieur au système et on a donc aucun

échange d'énergie entre le système  $\{S_1\}$  et l'extérieur. Si on applique le premier principe à l'ensemble du cycle on obtient :

$$\Delta(E) = 0 = W_{ext} + Q \quad \Leftrightarrow \quad Q = -W_{ext} = -mgh$$

Pour le système  $\{S_1\}$ , les échanges d'énergie avec l'extérieur ont lieu lors de la première transformation  $A \rightarrow B$  : le système récupère le travail de la force de gravité qu'il transforme en chaleur qu'il cède au milieu extérieur. Il n'y a donc pas de variation d'énergie interne au cours de cette transformation et donc au cours du cycle.

On va maintenant considérer comme système d'étude  $\{S_2\}=\{\text{Rampe}+\text{Poids}+\text{Terre}\}$  le milieu extérieur étant constitué par l'air ambiant. Pour ce système la gravité est donc une force intérieure. Dans la première transformation  $A \rightarrow B$ , le système  $\{S_2\}$  échange de la chaleur  $Q$  avec le milieu extérieur mais pas de travail puisque la gravité est une force intérieure. Au cours de la seconde transformation  $B \rightarrow A$ , l'opérateur apporte l'énergie nécessaire à la remontée du poids soit le travail  $W_{ext}=mgh$ <sup>18</sup>. Si on applique le premier principe à l'ensemble du cycle on obtient :

$$\Delta(E) = 0 = W_{ext} + Q \quad \Leftrightarrow \quad Q = -W_{ext} = -mgh$$

Le système  $\{S_2\}$  échange donc de la chaleur au cours de la première transformation puis du travail au cours de la seconde transformation. Si on s'intéresse uniquement à la première transformation le premier principe implique qu'on a eu une diminution de l'énergie interne du système  $\{S_2\}$  donnée par :  $\Delta_{A \rightarrow B}(E) = -mgh$ .

On peut finalement considérer comme système  $\{S_3\}=\{\text{Poids}\}$ . Dans ce cas, la gravité est une force extérieure au système mais il faut aussi comptabiliser comme force extérieure le frottement du poids contre la rampe (composante tangentielle de la réaction du support  $\vec{R}$ ) dont on notera le travail  $W_f$ . Dans la première transformation  $A \rightarrow B$ , le système  $\{S_3\}$  échange du travail  $W_{ext}$  avec le milieu extérieur via les frottements et la force de pesanteur. On a donc  $W_{ext} = W_f + mgh$ . Au cours de la seconde transformation  $B \rightarrow A$ , la force gravité travaille mais ce travail est apporté par l'opérateur qui est extérieur au système et on a donc aucun échange d'énergie entre le système  $\{S_3\}$  et l'extérieur. Si on applique le premier principe à l'ensemble du cycle on obtient :

$$\Delta(E) = 0 = W_{ext} = W_f + mgh \quad \Leftrightarrow \quad W_f = -mgh$$

De l'étude de ce dernier système, on déduit que la chaleur cédée à l'extérieur est liée au frottements de la masse sur la rampe.

---

18. L'observateur doit apporté de l'énergie au système pour soulever le poids donc le travail apporté au système est nécessairement positif

Ce que l'on peut conclure de l'étude de ces trois systèmes, c'est que bien que les résultats obtenus avec les différents systèmes soient cohérents entre eux, l'interprétation physique n'est pas la même. Par exemple, seul le système  $\{S_2\}$  présente une variation d'énergie interne au cours de la première transformation. On peut donc conclure qu' IL EST PRIMORDIAL DE BIEN DÉFINIR LE SYSTÈME D'ÉTUDE AFIN DE NE PAS COMMETTRE D'ERREUR D'INTERPRÉTATION.



## II.4 Le premier principe pour les systèmes ouverts :

On a vu que le premier principe associé à la conservation de l'énergie permettait de caractériser les systèmes fermés. Néanmoins de nombreux systèmes échangent de la masse avec le milieu extérieur. C'est notamment le cas de la plupart des machines thermiques (turbine, compresseur, échangeur de chaleur, ...). On va donc chercher à trouver une formulation qui permette d'appliquer le premier principe à un système ouvert.

### II.4-a Premier principe pour un système ouvert

On va considérer le système ouvert schématisé sur la figure 11.

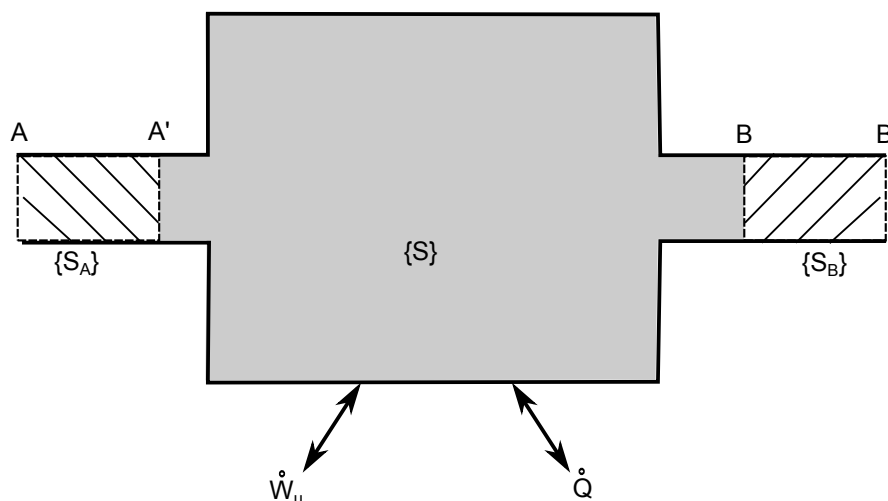


FIGURE 11 – Le système ouvert considéré

C'est un système ouvert qui peut échanger de la masse via ses sections situés en A et B, le reste des parois étant imperméables. Ce système reçoit un travail utile  $W_u$  et une chaleur  $Q$  donnés par :

$$\delta W_u = \dot{W}_u dt \quad \text{et} \quad \delta Q = \dot{Q} dt$$

Considérons le fluide contenu entre les sections A et B à l'instant  $t$ . A l'instant  $t + dt$ , ce fluide s'est déplacé entre les sections A' et B', mais il contient exactement les mêmes molécules qu'à l'instant  $t$ . C'est donc un système fermé que l'on notera  $\{D\}$  et auquel on peut appliquer le premier principe (sous l'hypothèse d'états d'équilibre locaux). On a, en utilisant les notations de la figure 11 :

$$\{D\}_t = \{S_A\} + \{S\}_t \quad \text{et} \quad \{D\}_{t+dt} = \{S\}_{t+dt} + \{S_B\}$$

#### Bilan de masse :

On va dans un premier temps procéder à un bilan de masse pour notre système  $\{D\}$ .

On note  $m_{\mathcal{D}}$  la masse du système  $\{\mathcal{D}\}$ ,  $m$  celle du système  $\{S\}$  et  $m_A$  et  $m_B$  celle des systèmes  $\{S_A\}$  et  $\{S_B\}$ . Comme le système  $\{\mathcal{D}\}$  est fermé sa masse est constante et on a :

$$m_{\mathcal{D}} = m_t + m_A = m_{t+dt} + m_B$$

En définissant les débits massiques d'entrée et de sortie  $\overset{\circ}{m}_A$  et  $\overset{\circ}{m}_B$  comme :

$$m_A = \overset{\circ}{m}_A dt \quad \text{et} \quad m_B = \overset{\circ}{m}_B dt$$

il vient :

$$\frac{dm}{dt} = (\overset{\circ}{m}_A - \overset{\circ}{m}_B)$$

Cette équation traduit que la variation de masse dans le système ouvert  $\{S\}$  est égale à la différence des débits massiques d'entrée et de sortie.

### Bilan d'énergie :

On va maintenant procéder à un bilan d'énergie. On notera  $E_T$  l'énergie totale définie comme :

$$E_T = E + E_c + E_p = E + \frac{1}{2}mU^2 + mgz$$

On note  $E_{T,\mathcal{D}}$ ,  $E_T$ ,  $E_{T,A}$  et  $E_{T,B}$  les énergies totales respectives des systèmes  $\{\mathcal{D}\}$ ,  $\{S\}$ ,  $\{S_A\}$  et  $\{S_B\}$ . On a alors :

$$\begin{aligned} E_{T,\mathcal{D}_t} &= E_{T_t} + E_{T,A} \\ E_{T,\mathcal{D}_{t+dt}} &= E_{T_{t+dt}} + E_{T,B} \end{aligned}$$

L'application du premier principe sur le système fermé  $\{\mathcal{D}\}$  donne :

$$dE_{T,\mathcal{D}} = E_{T_{t+dt}} - E_{T_t} + E_{T,B} - E_{T,A} = \delta W + \delta Q$$

Il est impératif de noter que le travail  $\delta W$  ne se réduit pas au travail utile  $\delta W_u$  du fait des forces de pression qui s'exercent sur les parois mobiles du système  $\{\mathcal{D}\}$ . En effet, on a :

$$\delta W = \delta W_u + \delta W_{AB}$$

où  $\delta W_{AB}$  est le travail des forces de pressions sur les parois mobiles. Comme  $dt$  est un écart de temps infinitésimal, on peut assimiler les conditions en A' à celle en A et celle en B' à celle en B et on a donc :

$$\delta W_{AB} = -P_A S_A \vec{n}_A \cdot d\vec{l}_A - P_B S_B \vec{n}_B \cdot d\vec{l}_B$$

Et comme on a :

$$S_A \vec{n}_A \cdot d\vec{l}_A = -V_A \quad \text{et} \quad S_B \vec{n}_B \cdot d\vec{l}_B = V_B$$

il vient :

$$\delta W_{AB} = P_A V_A - P_B V_B$$

Le premier principe appliqué au système  $\{\mathcal{D}\}$  s'écrit donc :

$$E_{T_{t+dt}} - E_{T_t} + E_{T,B} + P_B V_B - E_{T,A} - P_A V_A = \delta W_u + \delta Q$$

Si on introduit les volumes massiques et les énergies totales massiques, cette équation se réécrit :

$$dE_T + m_B (e_{T,B} + P_B v_B) - m_A (e_{T,A} + P_A v_A) = \delta W_u + \delta Q$$

et en utilisant les débits massiques, on obtient :

$$\frac{dE_T}{dt} + \dot{m}_B (e_{T,B} + P_B v_B) - \dot{m}_A (e_{T,A} + P_A v_A) = \dot{W}_u + \dot{Q}$$

On introduit alors l'enthalpie massique  $h$  et l'enthalpie massique totale :

$$h = e + P v \quad \text{et} \quad h_T = e + e_c + e_p + P v$$

et on obtient **le premier principe pour le système ouvert  $\{S\}$**  :

$$\frac{dE_T}{dt} + \dot{m}_B h_{T,B} - \dot{m}_A h_{T,A} = \dot{W}_u + \dot{Q}$$

Cette équation traduit que la somme des variations d'énergie totale du système  $\{S\}$  et du débit d'enthalpie totale à travers  $\{S\}$  est égale à la somme du flux de chaleur et du flux de travail utile que reçoit le système.

### Cas des systèmes en régime permanent :

En régime permanent, la vitesse relative locale ainsi que l'état thermodynamique local du système  $\{S\}$  sont indépendants du temps. On a donc :

$$\frac{dE_T}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dm}{dt} = 0$$

Comme la variation de masse dans le système  $\{S\}$  est nulle on a :

$$\dot{m}_A = \dot{m}_B = \dot{m}$$

et le premier principe pour le système ouvert  $\{S\}$  donne :

$$\dot{m}_B (h_{T,B} - h_{T,A}) = \dot{W}_u + \dot{Q}$$

ce qui traduit qu'en cas de régime permanent, l'évolution du système se résume à des variations d'enthalpie totale entre l'entrée et la sortie. Pour résumer dans le cas d'un système ouvert en régime permanent, le premier principe s'écrit sous forme extensive :

$$\begin{aligned} \dot{m} (h_s - h_e) + \dot{m} (e_{c_s} - e_{c_e}) + \dot{m} g (z_s - z_e) &= \dot{m} w_u + \dot{m} q \\ \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c + \Delta \dot{E}_p &= \dot{W}_u + \dot{Q} \end{aligned}$$

On peut aussi l'exprimer sous forme massique :

$$\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p = w_u + q$$

Ainsi que sous forme massique différentielle (pour des évolutions réversibles ou quasi statiques) :

$$dh + de_c + de_p = \delta w_u + \delta q$$

#### II.4-b Un premier exemple : le théorème de Bernoulli :

On considère un fluide en écoulement permanent qui n'échange ni travail ni chaleur avec le milieu extérieur. L'application du premier principe à ce système ouvert sous forme différentielle donne :

$$dh + de_c + de_p = 0 = h + d\left(\frac{U^2}{2}\right) + gdz$$

On a donc

$$h + \frac{U^2}{2} + gz = C^{te} = e + Pv + \frac{U^2}{2} + gz$$

Si en plus on considère que le fluide est parfait et donc qu'il n'y a pas de frottement visqueux, on doit alors avoir une énergie interne massique  $e$  constante et ainsi le premier principe donne :

$$Pv + \frac{U^2}{2} + gz = C^{te} \Leftrightarrow P + \rho \frac{U^2}{2} + \rho gz = C^{te}$$

qui n'est rien d'autre que le théorème de Bernoulli pour un fluide parfait.

### II.4-c Un second exemple : remplissage d'un réservoir d'air comprimé

On considère un réservoir rigide schématisé sur la figure 12 qui contient de l'air (masse  $M$ , pression  $P$  et température  $T$ ) qui est alimenté par un débit massique  $\dot{m}$  d'air à la pression  $P_A$  et à la température  $T_A$ . L'air est considéré comme un gaz parfait et suit donc les lois<sup>19</sup> :

$$\begin{cases} E = MC_v T \\ h = C_p T \end{cases}$$

Le réservoir étant rigide, il échange uniquement de la chaleur avec le milieu extérieur en

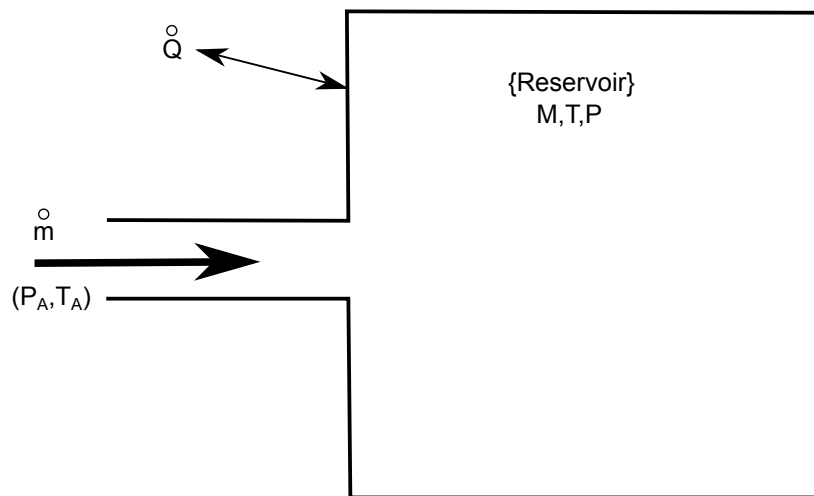


FIGURE 12 – Le réservoir d'air en cours de remplissage

échauffant ses parois. On va noter  $M_m$  la masse de paroi qui va s'échauffer au cours du remplissage et admettre que l'échange de chaleur se fait selon la loi :

$$\dot{Q} = -M_m C_m \frac{dT}{dt}$$

On peut ainsi appliquer le premier principe au système {Reservoir} qui n'est autre que l'air contenu dans le réservoir en cours de remplissage. Il vient :

$$\frac{dE_T}{dt} - \dot{m} h_T = \dot{Q}$$

On va négliger les variations d'énergies cinétique et potentielle et on a donc :

$$\frac{dE}{dt} - \dot{m} h = \dot{Q} \Rightarrow \frac{d}{dt} (MC_v T) - \dot{m} C_p T_A = -M_m C_m \frac{dT}{dt}$$

19. qui seront justifiées ultérieurement

De plus la conservation de la masse implique :

$$\frac{dM}{dt} = \dot{m} \Rightarrow M = M_0 + \dot{m} t$$

On a alors :

$$\begin{aligned} \dot{m} C_v T + (M_0 + \dot{m} t) C_v \frac{dT}{dt} &= \dot{m} C_p T_A - M_m C_m \frac{dT}{dt} \\ T + \left( \frac{M_0}{\dot{m}} + t \right) \frac{dT}{dt} &= \frac{C_p}{C_v} T_A - \frac{M_m C_m}{\dot{m} C_v} \frac{dT}{dt} \\ \frac{T}{T_A} + \left( \frac{M_0 + M_m C_m / C_v}{\dot{m}} + t \right) \frac{d}{dt} \left( \frac{T}{T_A} \right) &= \frac{C_p}{C_v} = \gamma \end{aligned}$$

On pose alors  $T^* = T/T_A$ ,  $t^* = t/t_{ref}$  avec  $t_{ref} = (M_0 + M_m C_m / C_v) / (\dot{m})$  ce qui donne :

$$T^* + (1 + t^*) \frac{dT^*}{dt} = \gamma \Rightarrow T^* = \frac{1 + \gamma t^*}{1 + t^*}$$

Comme l'air du réservoir est supposé être un gaz parfait, il vérifie la loi de Boyle-Mariotte :

$$PV = nRT = \frac{m}{\mathcal{M}_{air}} RT$$

et comme le volume de l'enceinte est constant, on en déduit :

$$\frac{P}{P_A} = \left( 1 + \frac{\dot{m} t}{M_0} \right) \frac{T}{T_A} = \left( 1 + \frac{\dot{m} t}{M_0} \right) \frac{1 + \gamma t^*}{1 + t^*}$$

Le réservoir considéré a un volume  $V=2 \text{ m}^3$  et est alimenté par de l'air ( $P_A=1\text{bar}$  et  $T_A=20^\circ\text{C}$ ) avec un débit massique  $\dot{m}=0,012 \text{ kg.s}^{-1}$ . A  $20^\circ\text{C}$  et  $1 \text{ bar}$  on a  $\rho_{air}=1,2 \text{ kg.m}^{-3}$  et donc  $M_0 = \rho_{air}V=2,4 \text{ kg}$ , de plus  $C_v=718 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $\gamma=1,4$ . Enfin les parois du réservoir sont en acier avec  $M_m=30 \text{ kg}$  et  $C_m=460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Si l'on souhaite stocker l'air à une pression de  $10 \text{ bar}$ , il faut attendre  $1493,5 \text{ s}$  et on aura une augmentation de température du gaz de  $53^\circ\text{C}$ . On voit donc que la compression de l'air dans ce réservoir induit une assez forte élévation de la température.



### III Second principe-Relation fondamentale

On vient d'énoncer le premier principe de la thermodynamique et on a vu qu'il permettait de caractériser les échanges d'énergie au sein d'un système entre deux états d'équilibre. Cependant, il ne nous renseigne aucunement sur le sens d'évolution naturel du système. Pour illustrer ce fait, considérons deux masses d'eau égales à des températures respectives de 10° et 20°C et mélangeons les. On sait d'expérience que l'on va obtenir au bout d'un certain temps deux kilogramme d'eau à la même température d'environ 15°C. Pourtant le premier principe ne nous interdit pas d'avoir deux masses d'un kilogramme d'eau l'une à 25°C et l'autre à 5°C par exemple. De même, il n'interdit pas d'évoluer en sens inverse, c'est à dire d'obtenir, à partir de deux kilogrammes d'eau à 15°C, un kilogramme d'eau à 10°C et l'autre à 20°C, hors cela n'arrive jamais! Pour traduire l'irréversibilité des transformations (i.e. leur sens naturel d'évolution), il faut introduire une nouvelle variable d'état, l'entropie  $S$  qui permettra de distinguer les différents états qui correspondent à un certain jeu de variables d'états et donc de connaître l'évolution naturelle du système. C'est en cela que consiste le second principe de la thermodynamique.

#### III.1 Second Principe de la thermodynamique :

PRINCIPE 2 DE LA THERMODYNAMIQUE :

Soit un système isolé, composé de  $k$  sous systèmes simples, il existe une fonction des variables extensives du système, définie pour tous les états d'équilibre, appelée entropie  $S=S(E_1, V_1, m_1, \dots, E_k, V_k, m_k)$  telle que les valeurs prises par les variables non contraintes la maximise.

L'entropie  $S$  est une variable d'état et est donc extensive, continue et dérivable. De plus c'est une fonction monotone croissante avec l'énergie interne  $E$  :

$$\frac{\partial S}{\partial E} > 0$$

Remarques :

- $S$  est extensive ce qui assure que  $S = \sum S_i(E_i, V_i, m_i)$ .
- pour un système simple  $S(E, V, m)$  est une fonction des variables d'état du système et sa connaissance donne donc une **relation fondamentale** qui contient toute l'information pour la description du système.
- $S$  est extensive et on peut donc définir une entropie massique  $s = S/m$  et une entropie molaire  $s^* = S/n$ .



- Comme on a  $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$ , on peut écrire  $E = E(S, V, m)$  qui est la formulation énergétique de la relation fondamentale.

### III.2 Relations de Gibbs, d'Euler et de Gibbs-Duhem :

On considère un système isolé {S} dont on connaît la relation fondamentale sous forme énergétique  $E = E(S, V, m_i)$ . On a :

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, m_i} dS + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, m_i} dV + \sum_i \left. \frac{\partial E}{\partial m_i} \right|_{S, V, m_j \neq m_i} dm_i$$

On peut alors définir :

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, m_i} \quad \text{la température thermodynamique en K} \\ P = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, m_i} \quad \text{la pression thermodynamique en Pa} \\ \mu_i = \left. \frac{\partial E}{\partial m_i} \right|_{S, V, m_j \neq m_i} \quad \text{le potentiel chimique massique en J.kg}^{-1} \end{array} \right.$$

dont on déduit **la relation de Gibbs** :  $dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dm_i$

**Remarques :**

- On a  $\frac{\partial S}{\partial E} > 0 \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial S} > 0$ , on voit donc que **la température  $T$  est toujours positive.**
- La pression  $P$  par contre peut être négative.
- Le potentiel chimique  $\mu_i$  va être particulièrement utile pour décrire les mélanges d'espèces. Sa forme molaire est notamment très utilisée en thermochimie.

De plus, comme l'énergie interne  $E$  est une variable d'état, elle est extensive, continue et dérivable. C'est donc une fonction homogène de premier ordre qui vérifie le théorème d'Euler. On a alors :

$$E = S \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, m_i} + V \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, m_i} + \sum_i m_i \left. \frac{\partial E}{\partial m_i} \right|_{S, V, m_j \neq m_i}$$

dont on déduit **la relation d'Euler** :  $E = TS - PV + \sum_i m_i \mu_i$

Si on différencie la relation d'Euler et qu'on y retranche la relation de Gibbs,

on obtient **la relation de Gibbs-Duhem** :  $SdT - VdP + \sum_i m_i d\mu_i = 0$

### III.3 Etats d'équilibre :

Afin de voir comment l'entropie permet de caractériser l'état d'équilibre atteint par un système, on va considérer l'exemple illustré figure 13. Il s'agit d'un système isolé constitué de deux sous systèmes simples  $\{S_1\}$  et  $\{S_2\}$  initialement séparés par une paroi imperméable. A l'instant initial, on va retirer cette paroi imperméable et laisser le système évoluer vers un état d'équilibre.

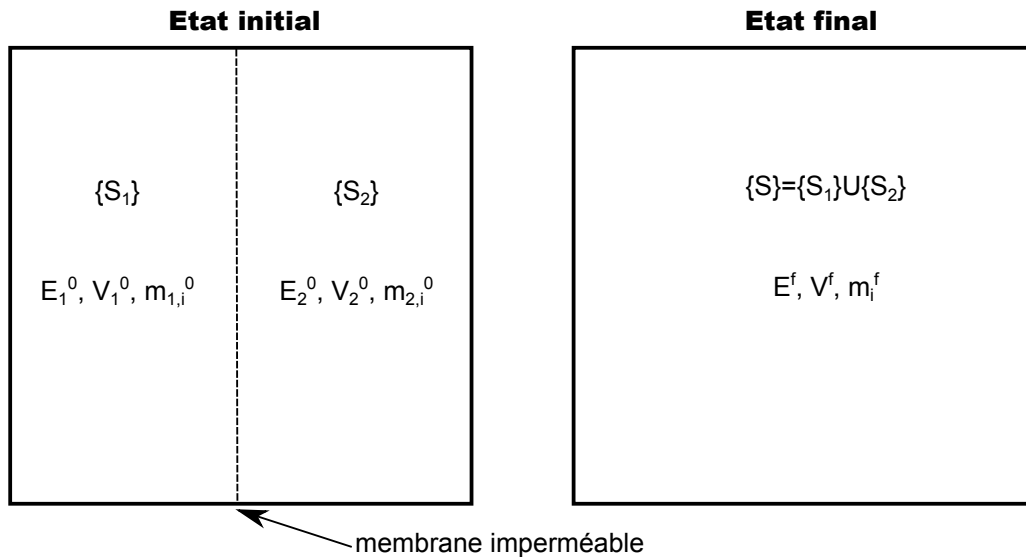


FIGURE 13 – Le système d'étude constitué de deux sous systèmes simples  $\{S_1\}$  et  $\{S_2\}$  initialement séparés par une paroi imperméable.

A l'instant initial, les deux sous systèmes simples  $\{S_1\}$  et  $\{S_2\}$  sont à l'équilibre et donc complètement définis par leurs relations fondamentales  $S_1 = S_1(E_1^0, V_1^0, m_{1,i}^0)$  et  $S_2 = S_2(E_2^0, V_2^0, m_{2,i}^0)$ . Après retrait de la paroi, les deux sous systèmes simples vont évoluer vers un état d'équilibre et comme le système  $\{S\}$  est isolé (et donc fermé à parois rigides

et adiabatiques) on a :

$$\begin{cases} E^0 = E_1^0 + E_2^0 = E_1^f + E_2^f = E^f \\ V^0 = V_1^0 + V_2^0 = V_1^f + V_2^f = V^f \\ m_i^0 = m_{1,i}^0 + m_{2,i}^0 = m_{1,i}^f + m_{2,i}^f = m_i^f \end{cases}$$

De plus comme l'entropie est extensive on a :

$$S = S_1 + S_2 \quad \text{et} \quad dS = dS_1 + dS_2$$

On en déduit :

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \sum_i \frac{\partial S_1}{\partial m_{1,i}} dm_{1,i} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 + \sum_i \frac{\partial S_2}{\partial m_{2,i}} dm_{2,i}$$

Et comme  $dE = 0 = dE_1 + dE_2$ ,  $dV = 0 = dV_1 + dV_2$  et  $dm_i = 0 = dm_{1,i} + dm_{2,i}$  :

$$dS = \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1 + \sum_i \left( \frac{\partial S_1}{\partial m_{1,i}} - \frac{\partial S_2}{\partial m_{2,i}} \right) dm_{1,i}$$

$$dS = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 - \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 + \sum_i \left( \frac{\mu_{1,i}}{T_1} - \frac{\mu_{2,i}}{T_2} \right) dm_{1,i}$$

A l'équilibre l'entropie de notre système {S} doit être maximale et on a donc  $dS = 0$  dont on déduit les conditions d'équilibre :

$$\begin{cases} T_1 = T_2 & \text{qui traduit l'équilibre thermique} \\ P_1 = P_2 & \text{qui traduit l'équilibre mécanique} \\ \mu_{1,i} = \mu_{2,i} & \text{qui traduit l'équilibre chimique} \end{cases}$$

### Remarque :

Ces relations d'équilibre ne sont pas toujours valides et peuvent dépendre des systèmes. Notamment, pour l'équilibre des pressions qui peut dépendre des surfaces des parois (cf. TD2) ou pour l'équilibre chimique dans le cas de parois semi-perméables.

## III.4 Réversibilité et irréversibilité :

### III.4-a Echanges réversibles :

Considérons un système {S} à un seul constituant qui est simple, fermé et au repos mécanique qui subit une transformation réversible (i.e. dont tous les états intermédiaires

sont des états d'équilibre). Le premier principe permet d'écrire :

$$dE = \delta W + \delta Q$$

D'après la relation de Gibbs, on a :

$$dE = TdS - PdV$$

Enfin comme le système est au repos mécanique, le travail des forces extérieures est égal au travail des forces de pression et on a donc :

$$\delta W = -P_{ext}dV = -PdV$$

la dernière égalité étant liée au caractère réversible de la transformation (i.e. comme tous les états intermédiaires sont des états d'équilibre ils vérifient tous la relation  $P_{ext} = P$ ). On en déduit donc que :

<b>dans le cas d'une transformation réversible, <math>\delta Q = TdS</math></b>
---

#### III.4-b Echanges irréversibles :

Considérons un système {S} isolé subissant une transformation irréversible. D'après le second principe son entropie va croître  $dS > 0$ . Hors, comme le système est isolé, il ne reçoit pas de chaleur de l'extérieur et on a donc  $\delta Q = 0$ . On en déduit que :

<b>dans le cas d'une transformation irréversible, <math>TdS &gt; \delta Q</math></b>
--

#### III.4-c Cas général :

De manière générale, pour une transformation quelconque on a :

$$TdS = \delta Q + \delta\Psi$$

où  $\delta\Psi = TdS_i \geq 0$  est lié à l'irréversibilité. Cette relation aussi appelée loi de Jouguet implique que :

$$TdS \geq \delta Q$$

l'égalité correspondant à une transformation réversible.

#### III.4-d Le cas du cycle monotherme :

Considérons un système fermé qui échange du travail avec le milieu extérieur et de la chaleur avec une source de chaleur de température constante  $T_0$  comme illustré sur la figure 14 selon un cycle thermodynamique. Au cour d'un cycle, le système {S} revient

dans son état thermodynamique initial et a donc la même énergie interne  $E$  et la même entropie  $S$ . On a donc au cour d'un cycle :

$$\Delta E = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S = 0$$

Si on applique le premier principe au système  $\{S\}$  au cour d'un cycle il vient :

$$\Delta E = 0 = W + Q = W_{rev} + Q_{rev}$$

en effet, puisque le bilan d'énergie est indépendant du chemin thermodynamique choisi, on peut, en toute généralité, considérer une transformation réversible. Dans ce cas on a de plus :

$$\delta Q_{rev} = TdS = T_0dS \Rightarrow Q_{rev} = T_0\Delta S = 0$$

De manière plus générale (i.e. transformation quelconque), on doit avoir  $\Delta S \geq Q/T_0$  et comme  $\Delta S = 0$ , on en déduit que la chaleur échangée vérifie  $Q \leq 0$ . On retrouve l'énoncé de Thomson du second principe :

“Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur.”

**William Thomson, 1852**

Cet énoncé traduit l'impossibilité du mouvement perpétuel de seconde espèce : *il n'est pas possible de concevoir une machine fournissant du travail sans autre dépense que la chaleur puisée au milieu extérieur.*

### III.5 Stabilité de l'équilibre thermodynamique :

Considérons un système fermé  $\{S\}$  au repos mécanique (i.e. seul le travail dû au changement de volume est à prendre en compte) et chimique. Le second principe nous as-

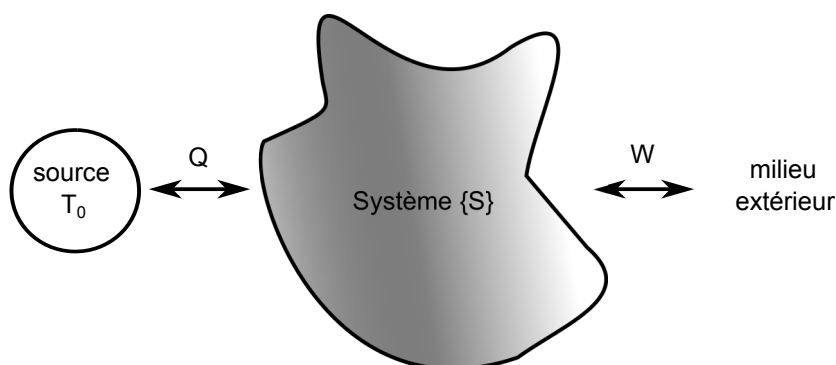


FIGURE 14 – Le système  $\{S\}$  échange du travail avec le milieu extérieur et de la chaleur avec une source de chaleur.

sure :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

De plus, en supposant l'évolution quasi-statique, on a :

$$dE = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{ext}dV$$

On en déduit :

$$dE + P_{ext}dV - TdS \leq 0$$

Et comme on travaille entre deux états d'équilibre, on a égalité entre la pression extérieure  $P_{ext}$  et la pression  $P$  du système quand on est à l'équilibre ce qui assure :

$$dE + PdV - TdS \leq 0$$

avec égalité dans le cas d'une transformation réversible. Ainsi pour une évolution à entropie constante et à volume constant, le système  $\{S\}$  va évoluer vers un minimum d'énergie interne  $E$  :

$$(dE)_{S,V} \leq 0$$

On va maintenant étudier l'implication la stabilité de l'équilibre sur les variables thermodynamiques.

### III.5-a Stabilité de l'équilibre thermique :

Considérons un système simple  $\{S\}$  à l'équilibre et donc défini par ses variables d'états  $S$ ,  $V$  et  $m_i$  et d'énergie interne  $E_0 = E(S, V, m_i)$ . On sépare ce système en deux sous systèmes égaux ( $\{S_A\}$  et  $\{S_B\}$ ) à l'aide d'une paroi rigide, imperméable et diathermane. Les deux sous systèmes ont donc une énergie interne :

$$\frac{E_0}{2} = E\left(\frac{S}{2}, \frac{V}{2}, \frac{m_i}{2}\right)$$

Imposons à chaque sous système une variation d'énergie interne liée à une variation d'entropie telle que  $\delta S_A = -\delta S_B$ . On a alors :

$$E_A = \frac{1}{2} \left( E_0 + \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, m_i} \delta S_A + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right|_{V, m_i} \delta S_A^2 + \dots \right)$$

$$E_B = \frac{1}{2} \left( E_0 - \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, m_i} \delta S_A + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right|_{V, m_i} \delta S_A^2 + \dots \right)$$

On a donc pour le système  $\{S\}$  une variation d'énergie interne :

$$E - E_0 = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right|_{V, m_i} \delta S_A^2$$

Pour que  $E_0$  soit un minimum, il faut que :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \Big|_{V, m_i} \geq 0 \Leftrightarrow \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_{V, m_i} \geq 0$$

On en déduit que :

$$\left( T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V, m_i} \right) \geq 0$$

et donc dans le cas d'une transformation réversible que :

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \Big|_{V, m_i} \right) \geq 0$$

Cela implique donc que si on fournit de la chaleur à un système fermé dont le volume est maintenu constant alors sa température augmente. De plus si le système reçoit de la chaleur ( $\delta Q > 0$ ) alors sa température augmente ( $dT > 0$ ). Les échanges de chaleur se font donc toujours depuis la température la plus chaude vers la température la plus froide. On retrouve ainsi la loi de Fourier.

### III.5-b Stabilité de l'équilibre mécanique :

Considérons le même système que pour la stabilité de l'équilibre thermique. De même séparons le en deux sous systèmes mais cette fois avec une paroi adiabatique, imperméable et mobile et supposons une variation d'énergie interne pour chaque sous système liée à une variation de volume telle que  $\delta V_A = -\delta V_B$ . Un calcul similaire donne pour la variation d'énergie interne du système {S} :

$$E - E_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \Big|_{S, m_i} \delta V_A^2$$

Le système est donc stable si :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \Big|_{S, m_i} \geq 0 \Leftrightarrow \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{S, m_i} \leq 0$$

Cela implique que si on diminue le volume d'un système fermé à entropie constante sa pression doit augmenter, ce que l'on retrouve expérimentalement.

### III.6 La version statistique de l'entropie :

On vient d'introduire l'entropie et on a vu qu'elle permet de caractériser l'évolution d'un système isolé vers son état d'équilibre. Cependant cette grandeur peut sembler

mystérieuse. Afin de préciser ce concept il est intéressant de faire un détour par l'approche statistique de la même façon que l'on a fait, en introduction, pour la température. Pour ce faire, considérons un système simple et isolé, son énergie interne  $E(V, m)$  définit complètement l'état macroscopique du système. Notre système est composé de  $N$  éléments et on note  $e_k$  l'énergie du  $k^{\text{ème}}$  élément. Cette énergie  $e_k$  appartient à un ensemble dénombrable de valeur  $e_{k,i}$ , le caractère dénombrable étant lié à la loi d'incertitude d'Heisenberg ( $\vec{p} \cdot \vec{r} > \frac{h}{4\pi}$ ). On doit vérifier  $E = \sum_{k=1}^N e_{k,i}$ , et chaque combinaison possible est appelée micro-état accessible. On note alors  $\Omega(E, V)$  le nombre de micro-états accessibles et  $p_i$  la probabilité d'être dans le micro-état  $i$ . Sous ces hypothèses on peut introduire l'entropie statistique :

$$S = -k_B \langle \ln(p_i) \rangle = -k_B \sum_i p_i \ln(p_i)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et où le signe - est lié à l'utilisation du logarithme ( $p_i \leq 1$ ). Si on suppose de plus que tous les micro-états sont équiprobables (hypothèse microcanonique) on a :

$$p_i = \frac{1}{\Omega(E, V)} \Rightarrow S = -k_B \sum_i \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right)$$

Dont on tire :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

Cette dernière forme est l'entropie de Boltzmann. Ainsi l'état d'équilibre macroscopique (i.e. celui qui maximise l'entropie) est l'état le plus probable donc celui qui est réalisé par le plus grand nombre de micro-états. C'est ce constat qui est responsable de la notion « désordre » que l'on associe à l'entropie. On peut aussi constater que plus l'énergie interne  $E$  est élevée plus on va avoir d'états accessibles, on retrouve bien  $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$ . De plus, plus la température augmente plus on va rendre des micro-états de haute énergie accessibles. Ainsi si on met en contact, une source chaude avec une source froide le transfert de chaleur se fera nécessairement depuis la chaude vers la froide car il sera moins coûteux énergiquement de rendre accessible les micro-états de la source froide. On retrouve bien la loi de Fourier. Enfin, si on considère deux systèmes isolés  $\{S_1\}$  et  $\{S_2\}$  dont les entropies respectives sont  $S_1 = k_B \ln(\Omega_1)$  et  $S_2 = k_B \ln(\Omega_2)$ . On note  $\{S\}$  le système isolé qui est formé par l'union des systèmes  $\{S_1\}$  et  $\{S_2\}$ . Si on note  $\Omega$  le nombre de micro-états du système  $\{S\}$ , on a  $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$ <sup>20</sup> et on a donc :

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = k_B \ln(\Omega_1) + k_B \ln(\Omega_2) = S_1 + S_2$$

on retrouve bien que l'entropie est extensive.

---

20. pour chaque micro-états de  $\{S_2\}$ , on a  $\Omega_1$  micro-états possibles pour  $\{S_1\}$



**Remarque :**

la forme d'entropie proposée  $S = -k_B \sum_i p_i \ln(p_i)$  est aussi utilisée (à la constante  $k_b$ ) dans théorie de l'information de Shannon. Elle permet de quantifier l'incertitude contenue dans une information envoyée par une source. Ainsi maximiser, l'entropie c'est augmenter l'incertitude. De manière similaire, le fait que l'entropie soit maximale pour un système isolé signifie qu'on a perdu de l'information sur l'état microscopique dans lequel se trouve notre système, l'état le plus probable étant le plus incertain (donc celui qui présente le plus de micro-états accessibles).

## IV Potentiels et coefficients thermodynamiques

### IV.1 Potentiels thermodynamiques :

On a pour l'instant décrit les deux premiers principes de la thermodynamique. Le premier principe permet d'exprimer l'équivalence entre les formes d'énergie et s'applique aussi bien à des systèmes ouverts que fermés. Le second principe qui lui fixe le sens naturel d'évolution d'un système n'est applicable qu'à un système isolé. De ces deux principes découle, pour un système isolé la relation fondamentale  $S = S(E, V, m_i)$  qui décrit entièrement le système et qui est souvent utilisée sous sa forme énergétique  $E = E(S, V, m_i)$ .

Néanmoins, la plupart des systèmes que l'on sera amené à étudier ne sont pas isolés et même s'il on peut espérer pouvoir déterminer un système isolé dont le système étudié est un sous système, cette démarche n'est pas très naturelle et peut s'avérer très complexe à mettre en oeuvre. De plus, la relation fondamentale privilégie les variables extensives qui ne sont pas nécessairement accessible expérimentalement (notamment l'énergie interne  $E$ ) et on peut leur préférer des variables intensives (comme la température  $T$ ). Pour faciliter l'utilisation des deux principes on peut réécrire la relation fondamentale à l'aide des variables intensives conjuguées ce qui est mathématiquement possible via la transformée de Legendre. On obtient alors des potentiels thermodynamiques dont les minimums donnent l'état d'équilibre d'un système soumis à certains types de transformations.

#### IV.1-a Energie libre $F$ :

L'énergie libre  $F$  aussi appelée énergie de Helmholtz est une variable d'état (donc extensive) définie par<sup>21</sup> :

$$F = E - TS$$

**$F$  est un potentiel thermodynamique pour un système fermé (au repos mécanique) qui subit une transformation isochore et monotherme.** En effet, pour un système fermé, au repos mécanique et subissant une transformation isochore, le premier principe s'écrit :

$$dE = \delta W + \delta Q = -P_{ext}dV + \delta Q = \delta Q$$

De plus si la transformation est monotherme et qu'on note  $T_0$  la température de la source, le second principe implique :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_0}$$

On en déduit

$$dE - T_0 dS \leq 0 \quad \Rightarrow \quad d(E - T_0 S) \leq 0$$

---

21. mathématiquement c'est la transformée de Legendre de l'énergie interne  $E(S, V, m_i)$  par rapport à l'entropie  $S$

Finalement, comme le premier principe s'applique entre deux états d'équilibre où la température doit être égale à celle de la source, on peut réécrire :

$$d(E - TS) \leq 0 \Leftrightarrow dF \leq 0$$

ce qui montre que lors d'une transformation isochore et monotherme un système fermé va voir son énergie libre diminuer.

En plus de son rôle de potentiel thermodynamique, l'énergie libre permet de déterminer le travail maximal qu'un système fermé peut céder lors d'une transformation monotherme. En effet, lors d'une évolution monotherme on peut écrire :

$$dF = d(E - TS) = dE - TdS - SdT = dE - TdS$$

L'application du premier principe permet d'écrire :

$$dF = \delta W + \delta Q - TdS$$

Et le second principe assure que :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Ainsi on a bien :

$$dF \leq \delta W$$

avec égalité si la transformation est réversible.

Finalement, la différentielle de  $F$  s'exprime comme :

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dm_i$$

#### IV.1-b Enthalpie libre $G$ :

L'enthalpie libre  $G$  aussi appelée énergie de Gibbs est une variable d'état (donc extensive) définie par<sup>22</sup> :

$$G = E - TS + PV$$

**$G$  est un potentiel thermodynamique pour un système fermé (au repos mécanique) qui subit une transformation monobare et monotherme.** En effet, pour un système fermé, au repos mécanique et subissant une transformation monobare et monotherme, le premier principe s'écrit :

$$dE = \delta W + \delta Q = -P_{ext}dV + \delta Q$$

---

22. mathématiquement c'est la transformée de Legendre de l'énergie interne  $E(S, V, m_i)$  par rapport à l'entropie  $S$  et au volume  $V$

De plus si la transformation est monotherme et qu'on note  $T_0$  la température de la source, le second principe implique :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_0}$$

On en déduit

$$dE - T_0 dS + P_{ext} dV \leq 0 \Leftrightarrow d(E - T_0 S + P_{ext} dV) \leq 0$$

Finalement, comme la transformation est monobare et que le premier principe s'applique entre deux états d'équilibre, la température et la pression de ces états d'équilibre doivent être égales à celle du milieu extérieur. On a donc :

$$d(E - TS + PV) \leq 0 \Leftrightarrow dG \leq 0$$

ce qui montre que lors d'une transformation monobare et monotherme un système fermé va voir son enthalpie libre diminuer.

En plus de son rôle de potentiel thermodynamique, l'enthalpie libre est la fonction d'état la plus appropriée à l'étude des réactions chimiques qui se font le plus souvent à température et pression constantes. La différentielle de  $G$  s'exprime comme :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dm_i$$

#### IV.1-c Enthalpie $H$ :

L'enthalpie  $H$ , que l'on a déjà introduite dans la formulation du premier principe pour les systèmes ouverts, est une variable d'état (donc extensive) définie par<sup>23</sup> :

$$H = E + PV$$

**$H$  est un potentiel thermodynamique pour un système fermé (au repos mécanique) qui subit une transformation monobare et isentropique.** En effet, pour un système fermé, au repos mécanique et en évolution monobare et isentropique, le premier principe s'écrit :

$$dE = \delta W + \delta Q = -P_{ext} dV + \delta Q$$

De plus si la transformation est isentropique, le second principe implique :

$$dS = 0 \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q \leq 0$$

---

23. mathématiquement c'est la transformée de Legendre de l'énergie interne  $E(S, V, m_i)$  par rapport au volume  $V$

On en déduit

$$dE + P_{ext}dV \leq 0 \Leftrightarrow d(E + P_{ext}dV) \leq 0$$

Finalement, comme la transformation est monobare et que le premier principe s'applique entre deux états d'équilibre, la pression de ces états d'équilibre doit être égale à celle du milieu extérieur. On a donc :

$$d(E + PV) \leq 0 \Leftrightarrow dH \leq 0$$

ce qui montre que lors d'une transformation monobare et isentropique un système fermé va voir son enthalpie libre diminuer.

En plus de son rôle de potentiel thermodynamique, l'enthalpie est la fonction d'état la plus appropriée pour l'étude des systèmes ouverts (cf. premier principe pour les systèmes ouverts) et elle sera très utilisée par l'hydrodynamicien dans le cadre de bilan d'énergie (Bernoulli généralisé). La différentielle de  $H$  s'exprime comme :

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dm_i$$

#### IV.1-d Autres potentiels thermodynamiques :

On peut aussi construire des potentiels thermodynamiques en réalisant des transformées de Legendre vis à vis de la masse des différents constituants. Néanmoins ces potentiels sont assez peu usités et ne seront pas plus détaillés. De même, dans le cas des systèmes isolés, on peut définir la Néguentropie ( $-S$ ) qui est un potentiel thermodynamique pour ce type de systèmes.

#### IV.1-e Relations de Maxwell :

On considère un système fermé sans réaction chimique (les masses des différents constituants sont donc constantes) dont on connaît la relation fondamentale sous forme énergétique  $E = E(S, V, m_i)$ . On a

$$dE = TdS - PdV \text{ et } \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}$$

Ce qui implique :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S, m_i} = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_{V, m_i}$$

Cette relation est une des relations de Maxwell qui relie les dérivées partielles des variables d'états. Si on fait le même raisonnement sur la différentielle de l'énergie libre  $dF = -SdT - PdV$ , on obtient :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, m_i} = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{S, m_i}$$

Avec l'enthalpie libre  $G$ , comme  $dG = -SdT + VdP$ , on obtient ;

$$-\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T, m_i} = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P, m_i}$$

Et l'enthalpie  $H$ , via  $dH = TdS + VdP$  donne :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{S, m_i} = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{P, m_i}$$

Les quatre relations précédentes sont connues comme les quatre relations de Maxwell principales. On peut néanmoins comme pour les potentiels thermodynamiques en construire d'autres en utilisant les masses des différents constituants comme variables.

## IV.2 Coefficients thermodynamiques :

On peut définir quelques coefficients remarquables, liés aux dérivées secondes des potentiels thermodynamiques et accessibles par l'expérience. Ces coefficients sont appelés coefficients thermodynamiques.

### IV.2-a Les chaleurs massiques :

#### la chaleur massique à volume constant :

La chaleur massique à volume constant  $C_V$  correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré Kelvin la température d'une masse d'un kilogramme à volume constant. On a donc :

$$C_V = \frac{T}{m} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$$

Elle s'exprime en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et est nécessairement positive (ce qui est lié à la stabilité de l'équilibre thermique). En utilisant la différentielle de l'énergie interne  $E$ , on obtient ;

$$dE = TdS - PdV = T \left( \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \right) - PdV = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left( T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - P \right) dV$$

On en déduit que pour **une transformation isochore** :

$$dE = mC_V dT$$

#### la chaleur massique à pression constante :

La chaleur massique à pression constante  $C_P$  correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré Kelvin la température d'une masse d'un kilogramme à pression constante. On a donc :

$$C_P = \frac{T}{m} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P$$

Elle s'exprime en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et est nécessairement positive (ce qui est lié à la stabilité de l'équilibre thermique). En utilisant la différentielle de l'enthalpie  $H$ , on obtient ;

$$dH = TdS + VdP = T \left( \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T dP \right) + VdP = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P dT + \left( T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T + V \right) dP$$

On en déduit que pour **une transformation isobare** :

$$dH = mC_P dT$$

#### IV.2-b Les coefficients de compressibilité :

##### le coefficient de compressibilité à température constante :

le coefficient de compressibilité à température constante  $\chi_T$  définit la variation relative de volume d'un corps sous l'effet d'une pression appliquée à température constante.

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

Il s'exprime en  $\text{Pa}^{-1}$  et est toujours positif (car une augmentation de pression induit toujours une diminution de volume).

##### le coefficient de compressibilité à entropie constante :

le coefficient de compressibilité à entropie constante  $\chi_S$  définit la variation relative de volume d'un corps sous l'effet d'une pression appliquée à entropie constante.

$$\chi_S = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S$$

Il s'exprime en  $\text{Pa}^{-1}$  et est toujours positif (car une augmentation de pression induit toujours une diminution de volume).

#### IV.2-c Les coefficients mixtes :

##### le coefficient de dilatation à pression constante :

le coefficient de dilatation à pression constante  $\alpha$  définit la variation relative de volume d'un corps sous l'effet d'une variation de température à pression constante.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

Il s'exprime en  $\text{K}^{-1}$ .

### le coefficient d'augmentation de pression à volume constant :

le coefficient d'augmentation de pression à volume constant  $\beta$  définit la variation relative de pression d'un corps sous l'effet d'une variation de température à volume constant.

$$\beta = \frac{1}{P} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V$$

Il s'exprime en  $K^{-1}$ .

## IV.3 Relations entre les coefficients thermodynamiques :

### IV.3-a Propriétés mathématiques des fonctions de variables dépendantes :

Considérons trois variables dépendantes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . On a :

$$\begin{cases} z = z(x, y) \Rightarrow dz = \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x dy \\ x = x(y, z) \Rightarrow dx = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z dy + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y dz \end{cases}$$

En remplaçant  $dx$  par son expression dans  $dz$ , il vient :

$$\begin{aligned} dz &= \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left( \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z dy + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y dz \right) + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x dy \\ dz &= \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y dz + \left( \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x \right) dy \end{aligned}$$

On peut en déduire, par identification, les deux propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} P_1 &: \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y = 1 \\ P_2 &: \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x = -1 \end{aligned}$$

Considérons maintenant une fonction  $A(x, y)$  avec toujours  $x$ ,  $y$  et  $z$  des variables dépendantes. On a :

$$\begin{cases} dA = \left. \frac{\partial A}{\partial x} \right|_z dx + \left. \frac{\partial A}{\partial z} \right|_x dz \\ dA = \left. \frac{\partial A}{\partial y} \right|_z dy + \left. \frac{\partial A}{\partial z} \right|_y dz \end{cases}$$

Et on peut exprimer  $dy$  comme :

$$dy = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z dx + \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x dz$$



On a donc :

$$dA = \frac{\partial A}{\partial y} \Big|_z \left( \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z dx + \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x dz \right) + \frac{\partial A}{\partial z} \Big|_y dz$$

$$dA = \frac{\partial A}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z dx + \left( \frac{\partial A}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x + \frac{\partial A}{\partial z} \Big|_y \right) dz$$

On en déduit, toujours par identification les deux propriétés suivantes : On peut en déduire, par identification, les deux propriétés suivantes :

$$P_3 : \frac{\partial A}{\partial z} \Big|_x = \frac{\partial A}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x + \frac{\partial A}{\partial z} \Big|_y$$

$$P_4 : \frac{\partial A}{\partial x} \Big|_z = \frac{\partial A}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z$$

#### IV.3-b Exposant isentropique $\gamma$ :

L'exposant isentropique  $\gamma$  et la rapport de la chaleur massique à pression constante par celle à volume constant :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P}{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V} = \frac{-\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_S \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T}{-\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_S \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T} = \frac{\frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T}{\frac{\partial V}{\partial P} \Big|_S} = \frac{\chi_T}{\chi_S}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S}$$

#### IV.3-c Coefficients de dilatation :

On a

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V = -\frac{1}{V} (-\chi_T V) (\beta P)$$

$$\alpha = \beta \chi_T P$$

#### IV.3-d Relation de Mayer :

On a :

$$C_P = \frac{T}{m} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P = \frac{T}{m} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right)$$

En utilisant la définition de  $C_V$  et la relation de Maxwell  $\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{T, m_i} = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V, m_i}$ , on peut alors écrire :

$$C_P = C_V + \frac{T}{m} \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = C_V + \frac{T}{m} (\beta P) (\alpha V)$$

$$C_P = C_V + \frac{T}{m} \alpha \beta P V = C_V + \frac{T}{m} \alpha^2 \frac{V}{\chi_T}$$

Cette dernière relation permet de montrer que :

$$C_P > C_V \Rightarrow \gamma > 1 \text{ et } \chi_T > \chi_S$$

## IV.4 Equations d'état :

### IV.4-a Définition :

On a vu que la connaissance de la relation fondamentale  $S = S(E, V, m_i)$  permet de décrire l'état macroscopique d'un système par la connaissance des i+2 variables d'état  $S$ ,  $V$  et  $m_i$ . Cependant, on a aussi vu que ce n'était pas nécessairement la forme la plus appropriée pour l'étude du système ce qui nous a amené à introduire des potentiels thermodynamiques. De plus, on a vu que les variables d'état n'étaient pas indépendantes. On appellera équation d'état la relation entre ces différentes variables d'état. À partir de l'équation d'état caractéristique d'un système, il est possible de déterminer la totalité des quantités thermodynamiques décrivant ce système et par suite de prédire ses propriétés. Il peut s'agir par exemple d'une relation entre sa température, sa pression et son volume et si l'on reprend l'exemple du gaz parfait la relation de Boyle-Mariotte  $PV = nRT$  est une équation d'état.

### IV.4-b Expressions avec les coefficients thermodynamiques :

#### Energie interne :

On a :

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left( \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S + \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \right) dV$$

où l'on a développé le premier membre avec la propriété  $P_4$  et le second avec la propriété  $P_3$ . En utilisant la relation de Maxwell  $\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{S, m_i} = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{P, m_i}$  et les définitions de la température, pression et chaleur massique à volume constant, il vient :

$$dE = T \frac{mC_V}{T} dT + \left( -P + T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \right) dV$$

et finalement :  $dE = mC_V dT - (1 - \beta T) P dV$

#### Volume :

$$dV = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T dP \Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dT + \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T dP$$

$$\text{finalement : } dV/V = \alpha dT - \chi_T dP$$

**Enthalpie :**

$$dH = dE + PdV + VdP = mC_V dT - (1 - \beta T)PdV + PdV + VdP = mC_V dT + \beta T PdV + VdP$$

$$dH = mC_V dT + \beta T PV(\alpha dT - \chi_T dP) + VdP = (mC_V + \alpha \beta T V P)dT + (1 - \chi_T \beta T P)VdP$$

$$\text{finalement : } dH = mC_P dT + (1 - \alpha T)VdP$$

**Entropie :**

On a  $dH = TdS + VdP$  dont on déduit :

$$dS = mC_P dT/T - \alpha V dP$$

On peut aussi l'exprimer via l'énergie interne avec  $dE = TdS - PdV$  qui implique

$$dS = mC_V dT/T + \beta P dV$$

## V Quelques modèles de systèmes mono-constituants :

### V.1 Modèles de solide et de liquide :

Solide et liquide sont des états condensés ce qui implique que la distance entre atomes ou molécules est du même ordre de grandeur que la portée des forces d'interaction. On va donc avoir un effet important de l'énergie potentielle d'interaction dans l'énergie interne, ce qui va être délicat à modéliser surtout pour les liquides. Néanmoins ces deux états de la matière présentent des variations de volume qui restent très faibles et que l'on peut donc négliger. Comme on a :

$$dE = mC_V dT - (1 - \beta T) P dV$$

l'hypothèse de volume constant implique :

$$dE = mC_V dT$$

Des mesures sur différents solides réalisées par Dulong et Petit en 1819 ont montré que la chaleur massique  $C_V$  était constante et environ égale à :

$$C_V = \frac{3R}{M_{mol}}$$

Ce résultat qui peut sembler surprenant peut se retrouver avec un modèle statistique simple. En effet si on suppose que la mobilité des atomes dans un solide est suffisamment faible pour que l'essentiel de leurs énergies soient liées à leurs vibrations autour de positions moyennes, on peut traiter chaque atome comme un oscillateur harmonique. On peut alors appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie<sup>24</sup> et déterminer que l'énergie moyenne de chaque atome vaut  $3k_B T$ . Ainsi on a :

$$E = 3Nk_B T = 3nRT = 3m \frac{RT}{M_{mol}}$$

En réalité pour les solides, la chaleur massique  $C_v$  n'est pas constante et il existe une température  $\theta_D$  en dessous de laquelle  $C_V$  tend rapidement vers 0. Néanmoins pour des températures supérieures à  $\theta_D$ , la loi de Dulong et Petit est une très bonne approximation. Pour les liquides, la relation :

$$dE = mC_V dT$$

reste un modèle assez bon (bien qu'il faille mesurer dans ce cas la valeur de  $C_V$ ). L'utilisation de ce type de modèle permet de déterminer la relation fondamentale pour un solide ou un liquide. En effet comme :

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dm_i = TdS$$

---

24. que l'on peut résumer approximativement comme *dans un système à l'équilibre à la température T, chaque degré de liberté contribue pour  $k_B T/2$  à l'énergie totale*

pour un système fermé dont le volume ne varie pas. On obtient :

$$dS = mC_V \frac{dT}{T} \Rightarrow S - S_0 = mC_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) = mC_V \ln \left( \frac{E}{E_0} \right)$$

La plus grande limite de ce modèle réside dans l'indépendance de l'énergie interne  $E$  par rapport au volume  $V$  qui implique qu'il n'y a pas de pression :

$$P = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, m_i}$$

On utilise aussi comme modèle pour un liquide ou un solide :

$$dH = mC_p dT$$

## V.2 Modèles de gaz :

### V.2-a Le gaz parfait :

Le modèle du gaz parfait représente le comportement d'un gaz à grand volume massique (ou molaire) où les molécules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour pouvoir considérer qu'elles n'interagissent que via des chocs élastiques. On a vu dans l'introduction, qu'un gaz parfait est bien décrit par la loi de Boyle-Mariotte :

$$PV = nRT = m \frac{R}{\mathcal{M}_{mol}} T$$

où le rapport  $R/\mathcal{M}_{mol}$  est souvent noté  $r$ .

#### première loi de Joule :

Pour déterminer l'énergie interne, on peut utiliser :

$$dE = mC_V dT - (1 - \beta T) P dV$$

où l'on a :

$$\beta = \left. \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T}$$

dont on déduit **la première loi de Joule** :

$$E = mC_V T$$

#### Deuxième loi de Joule :

Pour déterminer l'enthalpie, on peut utiliser :

$$dH = mC_P dT + (1 - \alpha T) V dP$$

où l'on a :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{1}{T}$$

dont on déduit la deuxième loi de Joule :

$$H = mC_P T$$

### Relation fondamentale :

Comme on considère un système mono-constituant on a, d'après la relation de Gibbs :

$$dE = TdS - PdV \Rightarrow dS = mC_V \frac{dT}{T} + \frac{PdV}{T} = mC_V \frac{dT}{T} + mr \frac{dV}{V}$$

dont on déduit la relation fondamentale :

$$S - S_0 = m \left( C_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + r \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \right) = mC_V \ln \left( \frac{E}{E_0} \right) + mr \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)$$

### Coefficients thermodynamiques :

On a déjà montré :

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T}$$

De plus :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = -\frac{1}{V} - \frac{mrT}{P^2} = \frac{1}{P}$$

La relation de Mayer implique :

$$C_P = C_V + \frac{T}{m} \alpha^2 \frac{V}{\chi_T} = C_V + \frac{T}{m} \frac{PV}{T^2} = C_V + r$$

En utilisant l'exposant isentropique  $\gamma$ , il vient :

$$C_V = \frac{r}{\gamma - 1} \quad , \quad C_P = \frac{\gamma r}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad \chi_S = \frac{1}{\gamma P}$$

On peut d'ailleurs préciser les valeurs de l'exposant isentropique :  $\gamma=5/3$  pour les gaz monoatomiques,  $\gamma=1,4$  pour les gaz diatomiques et  $\gamma=1,33$  pour les gaz triatomiques

## V.2-b Le gaz de Van der Waals :

Le modèle du gaz parfait n'est valable qu'aux basses pressions et hautes températures quand les interactions entre molécules sont négligeables devant leurs énergies cinétiques. Van der Waals a étudié comment modifier le modèle du gaz parfait quand :

- le volume propre des molécules n'est plus négligeable,
- les interactions entre particules ne sont plus négligeable

Si le volume propre des molécules n'est plus négligeable, il doit être pris en compte ce qui peut se faire en remplaçant le volume  $V$  de l'équation des gaz parfaits par  $(V - mb)$  où  $b$  est le volume massique propre des molécules. De plus les interactions entre molécules vont avoir pour effet de diminuer la pression du gaz de Van der Waals par rapport celle du gaz parfait. Van der Waals a montré que les interactions entre deux particules dépendaient de la distance entre molécules  $r$  comme  $r^{-6}$  et comme les particules occupent un volume  $V = Nr^3$ , on peut prendre en compte les interactions intermoléculaires en remplaçant la pression  $P$  de l'équation des gaz parfaits par  $(P + am^2/V^2)$ . On obtient ainsi l'équation du gaz de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{am^2}{V^2}\right)(V - mb) = mrT \Leftrightarrow \left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = rT$$

où  $b$  est la constante de covolume en  $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$  et  $a$  est la constante de pression de cohésion en  $\text{Pa}.\text{m}^6\text{kg}^{-2}$ . On peut aussi exprimer cette relation sous forme molaire :

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

où

$$a^* = \frac{a}{\mathcal{M}_{mol}^2} \quad \text{et} \quad b^* = \frac{b}{\mathcal{M}_{mol}}$$

De manière générale la connaissance de  $a$  et  $b$  donne l'équation d'état d'un gaz de Van der Waals mais n'est pas suffisante pour le décrire complètement. En effet, on peut exprimer l'énergie interne avec :

$$dE = mC_V dT + (\beta T - 1)P dV$$

où :

$$\beta = \frac{1}{P} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{P} \frac{r}{v - b} \Rightarrow (\beta T - 1) = \frac{1}{P} \left( \frac{rT}{v - b} - P \right) = \frac{1}{P} \frac{a}{v^2}$$

On a donc :

$$dE = mC_V dT + m \frac{a}{v^2} dv$$

On en déduit :

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial v} \right|_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{a}{v^2} \right)_v = 0$$

qui implique que la chaleur massique volume constant d'un gaz de Van der Waals dépend uniquement de la température et que sa donnée permet de déterminer complètement le gaz de Van der Waals (en plus des constantes  $a$  et  $b$ ).

La détermination des constantes  $a$  et  $b$  peut se faire de manière empirique, mais on peut aussi remarquer que l'équation d'état de Van der Waals présente un point d'inflexion une température unique que l'on notera  $T_c$ . On a donc :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T=T_c} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T=T_c} = 0$$

La première de ces égalités traduit le fait qu' la température critique  $T_c$  une faible différence de pression peut induire des changements de volume important. On va donc avoir des fortes fluctuations de densité du fluide qui apparaissent expérimentalement au niveau du point critique (où l'on n'observe plus de changement d'état liquide-gaz). Comme on a :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = \frac{-rT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_T = \frac{2rT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}$$

On obtient au point critique :

$$\begin{cases} v_c = 3b \\ T_c = \frac{8a}{27rb} \\ P_c = \frac{a}{27b^2} \end{cases}$$

Ainsi la connaissance du point critique permet de connaître directement les valeurs des constantes  $a$  et  $b$ . De plus, on peut alors réécrire l'équation d'état de Van der Waals sous forme réduite :

$$\left( P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8T_r$$

où  $P_r = P/P_c$ ,  $V_r = v/v_c$  et  $T_r = T/T_c$  sont les pression, volume et température réduits. La figure 15 montre l'évolution de la pression réduite en fonction du volume réduit pour différentes températures réduites. On constate que pour  $T > T_c$ , l'évolution est similaire celle d'un gaz parfait, alors que pour  $T < T_c$  elle a un comportement très différent. Dans cette zone on peut observer que le fluide voit sa pression augmenter lorsque le volume augmente (sous la courbe spinodale) ce qui est en désaccord avec la condition de stabilité de l'équilibre mécanique. Néanmoins dans cette zone, on est plus dans le cas d'un liquide ou d'un gaz pur mais dans la zone de changement de phase (zone sous la courbe de saturation). On constate donc qu'un des avantages du modèle de Van der Waals est sa



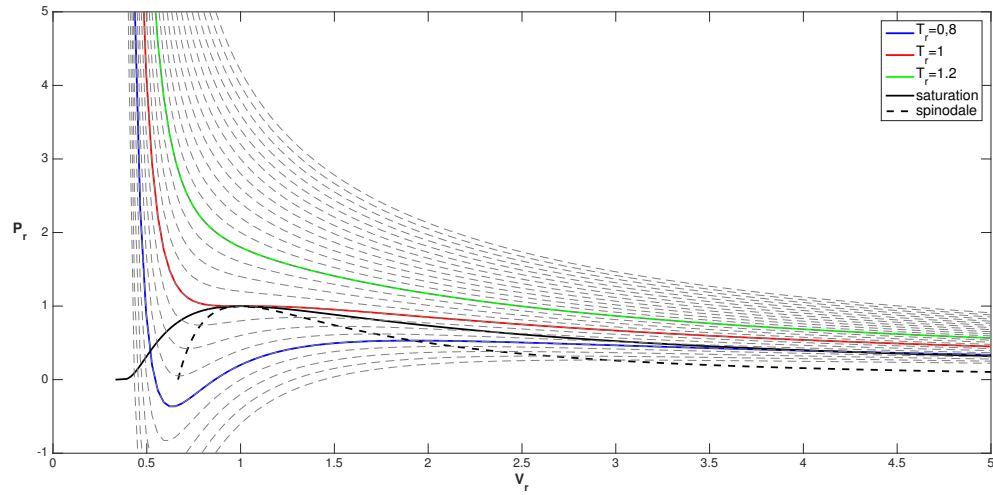


FIGURE 15 – Tracé de quelques isothermes de Van der Waals en coordonnées réduites ainsi que de la courbe de saturation et de la courbe spinodale

capacité à décrire la transition de phase liquide/vapeur. Cet aspect sera décrit plus en détail dans le chapitre VIII.

### V.2-c Le gaz de Berthelot

Comme on l'a vu un des problèmes de l'équation d'état de Van der Waals, réside dans le comportement à basse température ( $T < T_c$ ) où le volume peut augmenter avec une augmentation de pression. Pour palier à ce problème, Berthelot a introduit le modèle suivant :

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

Comme pour le modèle de Van der Waals, il faut y adjoindre une relation supplémentaire. Si on choisit l'énergie interne il vient :

$$dE = m \left( C_V dT + \frac{2a'}{Tv^2} dv \right)$$

A noter que pour ce modèle on a :

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial v} \right|_T = -\frac{2a}{T^2 v^2}$$

qui implique que la chaleur massique à volume constant est une fonction de la température et du volume.

### V.2-d Le développement du viriel :

Comme on l'a vu dans l'introduction, la loi des gaz parfaits correspond au comportement limite d'un gaz à grand volume massique et à relativement haute température :

$$\lim_{P \rightarrow 0} Pv = rT$$

Pour améliorer le modèle, on peut donc continuer le développement limité du produit  $Pv$  en fonction d'un petit paramètre. Comme on travaille à grand volume massique, il est d'usage d'utiliser  $1/v$  et on peut écrire :

$$Pv = rT \left( 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \right)$$

où  $B(T)$  et  $C(T)$  sont appelés respectivement le second et troisième coefficients du viriel. Si on considère uniquement le développement au premier ordre (on ne conserve que le second coefficient du viriel), la loi d'état devient :

$$Pv = rT \left( 1 + \frac{B(T)}{v} \right)$$

On peut alors l'utiliser pour déterminer l'énergie interne via

$$dE = m (C_V dT + (\beta T - 1) P dv) = m \left( C_V dT + r \frac{dB(T)}{dT} \frac{T^2}{v^2} dv \right)$$

Une assez bonne approximation de  $B(T)$  a été proposée par Berthelot sous la forme :

$$B(T) = C_1 + \frac{C_2}{T^2}$$

**Remarque :**

Le modèle de Van der Waals correspond à un développement du viriel avec :

$$B(T) = b - \frac{a}{rT}$$

et on constate que son accord avec l'approximation de Berthelot n'est acceptable qu'à haute température.

## VI Transformations modèles : compression et détente

### VI.1 Transformations modèles :

#### VI.1-a Transformation polytropique :

Une transformation polytropique est une transformation dans laquelle on peut considérer comme constante la chaleur massique  $C$  définie par :

$$C = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}$$

Si la transformation est de plus réversible on a alors

$$C = \frac{T}{m} \frac{dS}{dT}$$

Il est important de noter que bien que la valeur de  $C$  soit constante elle dépend du système d'étude ainsi que du chemin de transformation suivi. Sur une polytropique, on a :

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{pol.} = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{pol.} = \frac{mC_V}{T} + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{pol.} = \frac{mC}{T} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{pol.} = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{pol.} = \frac{mC_P}{T} + \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{pol.} = \frac{mC}{T} \end{cases}$$

On peut alors introduire l'exposant polytropique  $n$  :

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V} = \frac{\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{pol.}}{\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{pol.}} = \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{pol.}$$

On obtient finalement la relation sur la polytropique :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{pol.} = n \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = -\frac{n}{V\chi_T}$$

On en déduit aisément le travail massique utile  $\delta w$  pour un système ouvert, en régime permanent (et où les énergies potentielles et cinétiques ont des variations négligeables) et suivant une transformation polytropique réversible, est donné par :

$$\delta w = v dP = -\frac{n}{\chi_T} dv$$

Dans le cas d'un système fermé le travail  $\delta W = -PdV$  se calculera en intégrant la relation de la polytropique réversible.

## VI.1-b Transformations usuelles considérées comme polytropique réversible :

### Transformation isentropique :

Une transformation isentropique  $dS = 0$  est une transformation adiabatique et réversible. On a donc  $C = 0$  et  $n = C_P/C_V = \gamma$  (d'où l'appellation d'exposant isentropique). On a donc :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S = \gamma \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = -\frac{\gamma}{V\chi_T}$$

Pour un système ouvert, en régime permanent (et où les énergies potentielles et cinétiques ont des variations négligeables) et suivant une transformation isentropique le travail utile sera donc :

$$\delta w = -\frac{\gamma}{\chi_T} dv$$

### Transformation isotherme réversible :

Sur une transformation isotherme  $dT = 0$ , hors la chaleur  $\delta Q$  devant rester finie, on doit nécessairement avoir  $C \rightarrow \infty$  et donc  $n = 1$ . Si on écrit la relation de la polytropique correspondante on trouve :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{pol.} = \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T$$

ce qui confirme bien que  $n = 1$ . Pour un système ouvert, en régime permanent (et où les énergies potentielles et cinétiques ont des variations négligeables) et suivant une transformation isotherme réversible le travail utile sera donc :

$$\delta w = -\frac{dv}{\chi_T}$$

### Transformation isochore réversible :

Sur une transformation isochore  $dV = 0$  on a donc  $C = C_V$  et  $n \rightarrow \infty$ . Pour un système ouvert, en régime permanent (et où les énergies potentielles et cinétiques ont des variations négligeables) et suivant une transformation isochore réversible, le travail utile sera donc :

$$\delta w = v dP \Rightarrow w = v(P_f - P_i)$$

### Transformation isobare réversible :

Sur une transformation isobare  $dP = 0$  on a donc  $C = C_P$  et  $n \rightarrow 0$ . Pour un système ouvert, en régime permanent (et où les énergies potentielles et cinétiques ont des variations négligeables) et suivant une transformation isobare réversible, le travail utile sera donc :

$$\delta w = 0$$

## VI.2 Exemple du gaz parfait :

### VI.2-a Evolution polytropique réversible :

On rappelle que la gaz parfait vérifie l'équation d'état de Boyle-Mariotte :

$$Pv = rT$$

De plus, on a vu que sur une polytropique réversible :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{pol.} = n \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T$$

Pour un gaz parfait,  $C_P$  et  $C_V$  sont des constantes et par conséquent  $n$  est nécessairement constant. On a de plus :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T = -\frac{rT}{v^2} = -\frac{P}{v}$$

On en déduit que :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_{pol.} = -n \frac{P}{v} \Leftrightarrow Pv^n = C^{te}$$

Donc pour un gaz parfait subissant une transformation polytropique réversible, on a :

$$PV^n = C^{te} \Leftrightarrow \frac{T}{P^{\frac{n-1}{n}}} = C^{te}$$

Ces deux dernières formes étant très utile pour calculer les échanges de travail au cours d'évolutions polytropiques.

### Echange de travail pour un système fermé :

Pour un système fermé qui suit une transformation polytropique réversible, on a :

$$\delta W = -PdV \Rightarrow W_{AB} = -\int_A^B PdV = -\int_A^B P_A \frac{V_A^n}{V^n} dV$$

$$W_{AB} = -P_A V_A^n \left[ \frac{1}{1-n} V^{1-n} \right]_A^B = \frac{P_A V_A}{n-1} \left( \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{n-1} - 1 \right)$$

Et comme  $PV^n = C^{te}$ , on en déduit l'expression d'échange de travail pour un système fermé contenant un gaz parfait en évolution polytropique réversible :

$$W_{AB} = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{n-1} = \frac{mr}{n-1} (T_B - T_A)$$

### Echange de travail pour un système ouvert :

Pour un système ouvert qui suit une transformation polytropique réversible, on a :

$$\delta w = v dP \Rightarrow w_{AB} = \int_A^B v dP = \int_A^B v_A \left( \frac{P_A}{P} \right)^{\frac{1}{n}} dP$$
$$w_{AB} = v_A P_A^{\frac{1}{n}} \left[ \frac{n}{n-1} P^{\frac{n-1}{n}} \right]_A^B = \frac{n}{n-1} v_A P_A \left( \left( \frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right)$$

Si on définit le taux de compression  $\tau = P_B/P_A$ , on obtient :

$$w_{AB} = \frac{n}{n-1} r T_A \left( \tau^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right) = \frac{n}{n-1} r (T_B - T_A)$$

### VI.2-b Transformations usuelles pour un gaz parfait :

#### Transformation isentropique :

Pour une transformation isentropique  $dS = 0$ , on  $n = \gamma$ . On a donc pour un système fermé :

$$W_{AB} = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1} = \frac{m r}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$$

et pour un système ouvert :

$$w_{AB} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} r T_A \left( \tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} r (T_B - T_A)$$

On peut noter que sur une isentropique, un gaz parfait suit la loi de Laplace :

$$P V^\gamma = C^{te}$$

#### Transformation isotherme réversible :

Sur une transformation isotherme  $dT = 0$ , on a  $n = 1$  et donc  $P V = C^{te}$ . Pour un système fermé :

$$W_{AB} = - \int_A^B P dV = - \int_A^B \frac{P_A V_A}{V} dV = - P_A V_A \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right) = m r T_A \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

Pour un système ouvert :

$$w_{AB} = \int_A^B v dP = \int_A^B \frac{P_A v_A}{P} dP = P_A v_A \ln(\tau)$$

#### Transformation isochore réversible :

Sur une transformation isochore  $dV = 0$  on a donc pour un système fermé :

$$W_{AB} = - \int_A^B P dV = 0$$

et pour un système ouvert :

$$w_{AB} = \int_A^B v dP = v(P_B - P_A)$$

**Transformation isobare réversible :**

Sur une transformation isobare  $dP = 0$  on a donc pour un système fermé :

$$W_{AB} = - \int_A^B P dV = P(V_B - V_A)$$

et pour un système ouvert :

$$w_{AB} = \int_A^B v dP = 0$$

## VI.3 Les transformations et leurs représentations dans les diagrammes :

### VI.3-a Le diagramme entropique (T,s) :

Dans le diagramme (T,s), on représente l'évolution de la température (en °K ou en °C) en fonction de l'entropie massique. On doit fixer par convention une origine au diagramme et souvent elle est choisie au point triple. Pour une transformation polytropique réversible on a :

$$C = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{T}{m} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{pol.}$$

On a donc :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_{pol.} = \frac{T}{C}$$

Et comme on a :

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V} \Leftrightarrow C(1 - n) = C_P - nC_V \Leftrightarrow C = C_V \frac{\gamma - n}{1 - n}$$

il vient :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_{pol.} = \frac{T}{C_V} \frac{1 - n}{\gamma - n}$$

On a donc, finalement, l'équation différentielle valide sur une polytropique réversible :

$$\frac{dT}{T} = \frac{1 - n}{C_V(\gamma - n)} ds$$



Dans le cas particulier où  $n$ ,  $\gamma$  et  $C_V$  sont des constantes, on peut l'intégrer comme :

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = \frac{1-n}{C_V(\gamma-n)}(s-s_0)$$

Dans le cas plus général, on constate que la représentation d'un polytropique sur le diagramme (T,s) consiste en fait à la détermination de la pente  $\left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_{pol}$ . On peut de plus déduire les pentes des transformations usuelles :

- pour une isentropique  $n = \gamma$  et la pente est infinie,
- pour une isotherme  $n = 1$  et la pente est nulle,
- pour une isobare  $n = 0$  et la pente  $\left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_P = \frac{T}{C_P}$ ,
- pour une isochore  $n \rightarrow \infty$  et la pente  $\left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_V = \frac{T}{C_V}$ .

De plus comme  $\gamma = C_P/C_V > 1$ , on en déduit que l'isochore est plus pente que l'isobare. Ces différentes transformations sont schématisées sur la figure 16.

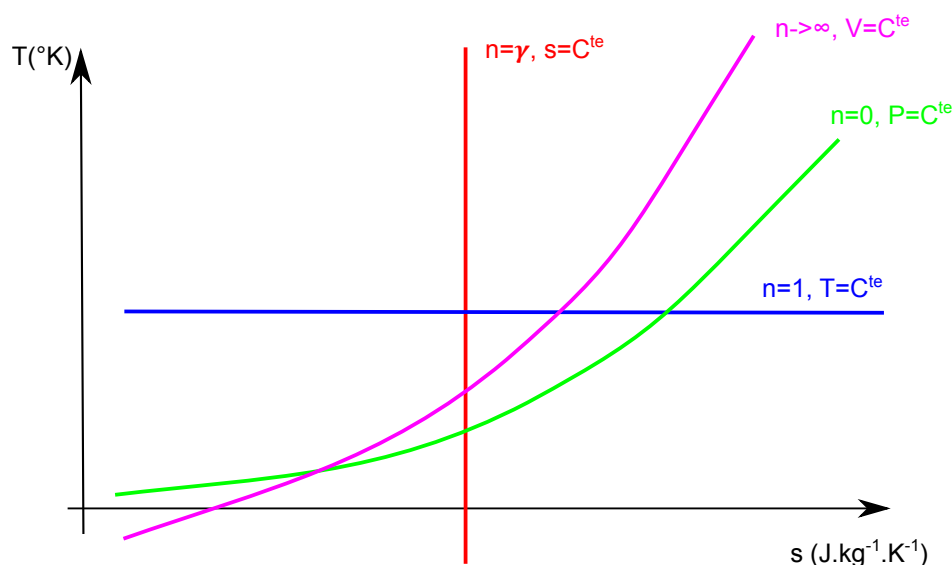


FIGURE 16 – Tracé des transformations usuelles dans le diagramme (T,s).

Généralement, on représente aussi sur le diagramme (T,s) les évolutions réversibles isenthalpiques ( $h = C^{te}$ ). Pour ce type de transformation, on a :

$$\left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_h = \left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_P + \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right|_s \left.\frac{\partial P}{\partial s}\right|_h = \frac{T}{C_P} + \left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_P \left(-\left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_P \left.\frac{\partial P}{\partial h}\right|_s\right)$$

où l'on a utilisé une relation de Maxwell et la propriété  $P_2$ . En utilisant les définitions de  $\alpha$ ,  $C_P$  et de la température  $T$  et du volume massique  $v$ , il vient :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_h = \frac{T}{C_P} - \frac{\alpha v T}{C_P} \frac{v}{T} = \frac{T}{C_P} (1 - \alpha T)$$

Un intérêt du diagramme (T,s) est qu'il permet de mesurer graphiquement, les échanges de chaleur et de travail utile au cours d'évolutions réversibles.

### Echanges de chaleur dans le diagramme (T,s) :

On considère comme connu le tracé d'une évolution réversible A→B dans le diagramme (T,s). Cette évolution est schématisée sur la figure 17 et on cherche à déterminer la chaleur massique  $q_{AB}$ .

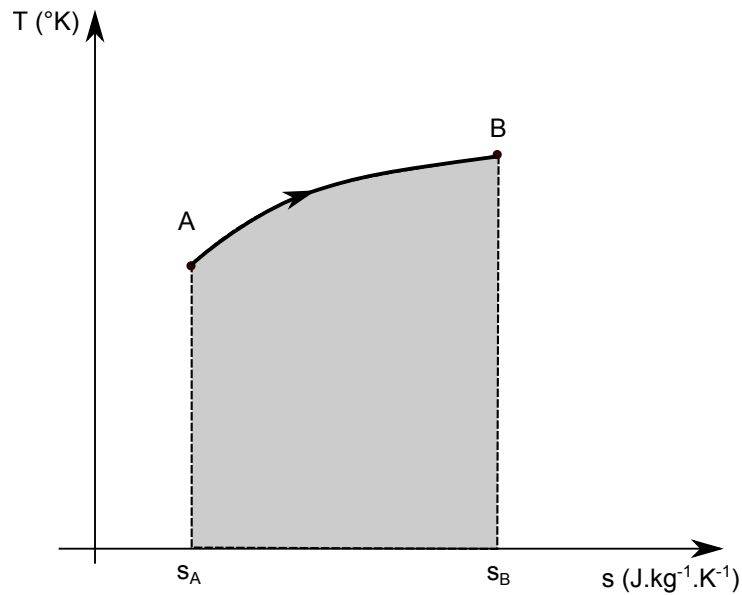


FIGURE 17 – Tracé d'une transformation réversible A→B dans le diagramme (T,s).

Comme la transformation est réversible on a :

$$q_{AB} = \int_A^B T ds$$

ce qui implique que la chaleur massique correspond à l'aire sous la courbe représentant la transformation (aire grisée sur la figure 17). Concernant le signe de la chaleur, elle est

comptée positivement lorsque l'évolution suit le sens des aiguilles d'une montre (sens trigonométrique inverse) et négativement dans le cas contraire.

### Echanges de travail utile dans le diagramme (T,s) :

On considère maintenant l'évolution réversible A→B d'un système ouvert en régime permanent (et pour lequel les variations d'énergies potentielle et cinétique sont négligeables) dont on connaît la représentation dans le diagramme (T,s). Cette évolution est schématisée sur la figure 18 et on cherche à déterminer le travail utile massique  $w_{AB}$ .

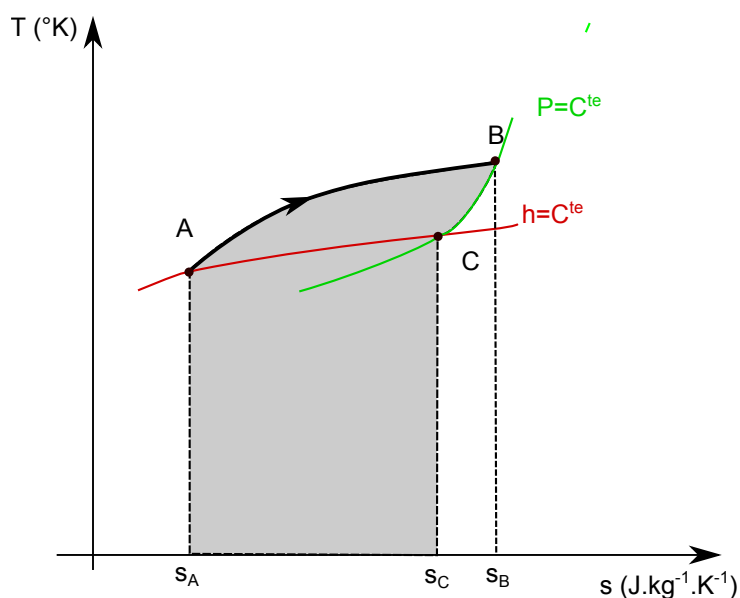


FIGURE 18 – Tracé d'une transformation réversible A→B pour un système ouvert dans le diagramme (T,s).

L'application du premier principe pour un système ouvert implique :

$$w_{AB} = h_B - h_A - q_{AB}$$

Faisons passer une évolution isenthalpique par A et une évolution isobare réversible par B et notons C le point d'intersection de ces évolutions. Comme l'évolution A→C est une isenthalpique on a :

$$h_B - h_A = h_B - h_C$$

Et comme la transformation C→B est isobare réversible, on a :

$$h_B - h_C = q_{CB}$$

On en déduit que :

$$w_{AB} = q_{CB} - q_{AB} = q_{CB} + q_{BA} = \int_C^B T ds + \int_B^A T ds$$

Le travail utile correspond donc à l'aire grisée sur la figure 18 et doit être compté négativement puisque les transformations se font dans le sens trigonométrique.

### VI.3-b Le diagramme enthalpique (h,s) :

On porte dans ce diagramme l'enthalpie massique en fonction de l'entropie massique. L'origine est choisie par convention et elle correspond le plus souvent au point triple. Pour une évolution polytropique on peut écrire :

$$\left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_{pol.} = \left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_T + \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_s \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_{pol.}$$

On a de plus :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_T &= \left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_P + \left. \frac{\partial h}{\partial P} \right|_s \left. \frac{\partial P}{\partial s} \right|_T = T - v \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_P = T - \frac{1}{\alpha} \\ \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_s &= \left. \frac{\partial h}{\partial P} \right|_s \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_s = v \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_P = v \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_P \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_P = \frac{C_P}{\alpha T} \end{aligned}$$

Et on a vu dans l'étude du diagramme (T,s) que :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_{pol.} = \frac{T}{C_V} \frac{1-n}{\gamma-n}$$

On en déduit que :

$$\left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_{pol.} = T + \frac{n}{\alpha} \frac{1-\gamma}{\gamma-n}$$

qui définit l'équation différentielle d'une polytropique réversible. Pour les transformations usuelles, on obtient :

- pour une isotherme réversible  $n = 1$  et  $\frac{dh}{ds} = T - \frac{1}{\alpha}$ ,
- pour une isobare réversible  $n = 0$  et  $\frac{dh}{ds} = T$ , ce qui indique comme  $h$  croît avec  $T$  que la pente est de plus en plus forte,
- pour une isochore réversible  $n \rightarrow \infty$  et  $\frac{dh}{ds} = T + \frac{\gamma-1}{\alpha}$  qui sera plus pentue qu'une isobare,

— pour une isentropique la pente est infinie ( $n = \gamma$ ).

### Echanges de travail utile et de chaleur dans le diagramme (h,s) :

Bien qu'il n'existe pas de méthode générale pour déterminer les échanges de chaleur et de travail dans le diagramme (h,s), il s'avère très utile pour l'étude de systèmes ouverts en régime permanent (pour lesquels les variations d'énergies cinétique et potentielle sont négligeables) dans le cas suivant :

1. les échanges de chaleur se font au cours d'une évolution réversible et isobare pour laquelle on a  $\Delta h = q$ . Ce type d'évolutions se retrouvent dans nombreux systèmes tels que les foyers, les échangeurs de chaleur, les chambres de combustion de turbine à gaz, ...
2. les échanges de travail se font au cours d'évolutions adiabatiques pour lesquelles on a  $\Delta h = w$ . C'est le cas des détente et de beaucoup de compressions.

Dans ces deux cas la mesure se fait par lecture directe des ordonnées dans le diagramme (h,s)

## VI.4 Compression, détente et rendement :

### VI.4-a Compression :

Pour un système ouvert en régime permanent (et dont les variations d'énergies cinétique et potentielle sont négligeables), on définit la compression A→B par son débit massique  $\dot{m}$  et son taux de compression  $\tau = P_B/P_A > 1$ . Le premier principe implique :

$$\dot{m} (h_B - h_A) = \dot{m} (q_{AB} + w_{AB}) \Rightarrow w_{AB} = h_B - h_A - q_{AB}$$

On a de plus :

$$dh = Tds + vdP = Tds_i + T\delta q + vdP \Rightarrow w_{AB} = \int_A^B Tds_i + \int_A^B vdP$$

où  $s_i$  est l'entropie massique créée pendant la transformation. On en déduit que le travail massique utile nécessaire pour la compression est d'autant plus faible que le volume massique  $v$  l'est. Il est donc plus facile d'élever la pression dans un liquide que dans un gaz. Dans le cas d'un gaz, il vaut mieux réaliser la compression à basse température. On remarque, de plus, que ce travail (qu'il faut fournir pour comprimer le système) sera minimum dans le cas d'une transformation réversible. Cela amène à définir le rendement d'une

compression comme le rapport entre le travail massique utile pour l'évolution réversible et le travail massique utile pour la transformation réelle.

Ainsi dans le cas d'une **compression adiabatique** on définit le **rendement isentropique**  $\eta_S$  comme :

$$\eta_S = \frac{w_S}{w}$$

où  $w_S$  est le travail utile de la transformation isentropique et  $w$  celui de la transformation adiabatique réelle.

Dans le cas d'une **compression isotherme** on définit le **rendement isotherme**  $\eta_T$  comme :

$$\eta_T = \frac{w_T}{w}$$

où  $w_T$  est le travail utile de la transformation isotherme réversible et  $w$  celui de la transformation isotherme réelle.

Dans le cas d'une **compression polytropique** on définit le **rendement polytropique**  $\eta_p$  comme :

$$\eta_p = \frac{w_p}{w}$$

où  $w_p$  est le travail utile de la transformation polytropique réversible et  $w$  celui de la transformation polytropique réelle.

#### VI.4-b Detente :

On peut traiter les détentes de manière similaire aux compressions, néanmoins dans ce cas l'objectif est de récupérer du travail et donc le travail maximal récupérable sera obtenu pour les transformations réversibles. Il convient alors de définir les rendements isentropique, isotherme et polytropique comme :

$$\eta_S = \frac{w}{w_S} , \eta_T = \frac{w}{w_T} \text{ et } \eta_p = \frac{w}{w_P}$$

c'est à dire l'inverse des rendements définis pour les détentes.

## VII Les cycles thermodynamiques

Un cycle thermodynamique est une suite de transformations sur un système fermé qui le ramène à son état initial. Cette notion va donc être très utile pour caractériser les échanges de travail et de chaleur dans les machines. Un système simple (mono-constituant) subissant une évolution cyclique pourra être caractérisé par les valeurs prises par deux grandeurs indépendantes. On utilisera le plus souvent les couples :

- (P,v) ce qui revient à se placer dans le diagramme de Clapeyron,
- (T,s) ce qui revient à se placer dans le diagramme entropique,
- (h,s) ce qui revient à se placer dans le diagramme enthalpique.

Dans ces diagrammes, un cycle pourra être représenté par une courbe fermée comme illustré sur la figure 19.

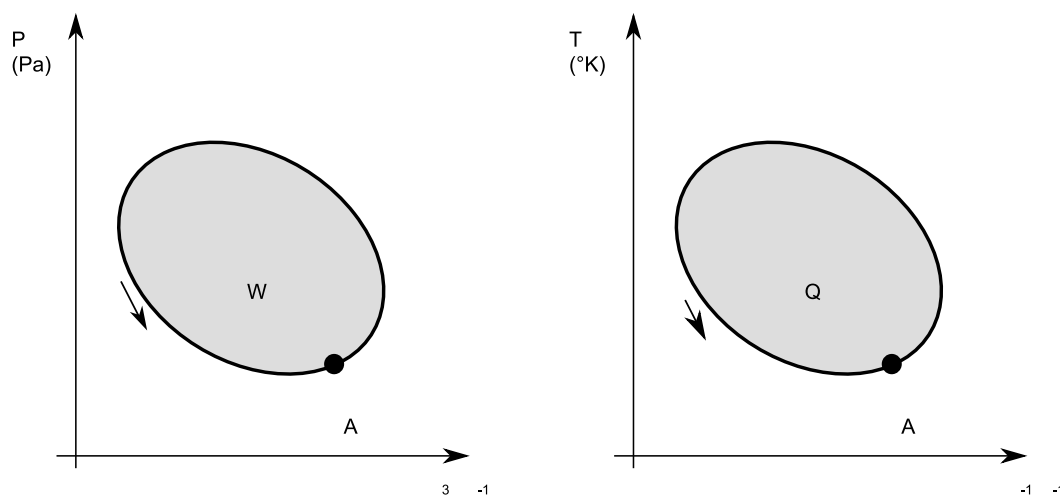


FIGURE 19 – Exemple d'un cycle tracé dans les diagrammes enthalpique et entropique.

Au cours d'un cycle, le système revient à son état d'équilibre initial et on a donc (par application du premier principe) :

$$0 = W + Q$$

où le travail et la chaleur réversibles s'expriment comme :

$$W = - \oint P dV = -m \oint P dv \quad \text{et} \quad Q = \oint T dS = m \oint T ds$$

On en déduit que le travail réversible n'est autre que l'aire comprise dans la courbe fermée dans le diagramme enthalpique et que la chaleur est l'aire comprise dans la courbe fermée dans le diagramme entropique.

Si le travail  $W < 0$  (i.e. on fournit du travail au milieu extérieur) le cycle est qualifié de **moteur**. Si le travail  $W > 0$  (on récupère du travail du milieu extérieur) le cycle est qualifié de **récepteur**.

## VII.1 Les cycles monothermes :

On qualifie de monotherme un cycle où l'échange de chaleur ne se fait qu'avec une unique source de chaleur comme illustré figure 20.

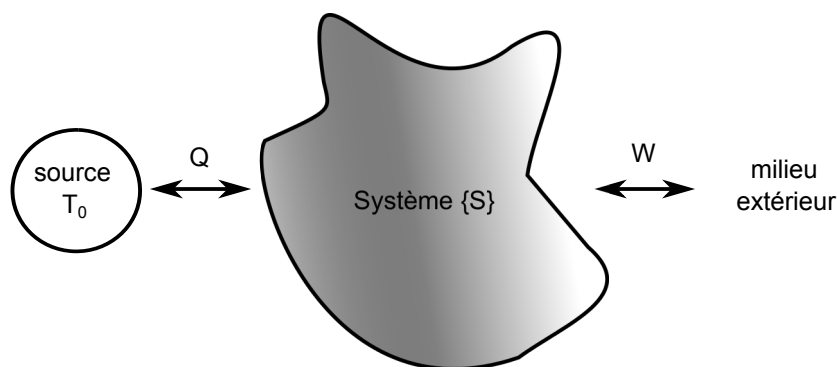


FIGURE 20 – Le système  $\{S\}$  échange du travail avec le milieu extérieur et de la chaleur avec une source de chaleur.

On va étudier successivement le cas d'un cycle monotherme réversible (i.e. les transformations que subit le système pendant son évolution sont toutes réversibles) et le cas d'un cycle irréversible.

### VII.1-a Le cycle monotherme réversible :

Considérons un système suivant un cycle monotherme réversible. Si le système échange de la chaleur avec la source (de température  $T_0$ ), la réversibilité implique que ces transformations se fassent à la température  $T_0$ . Si le système est à une température différente de celle de la source, il doit donc suivre une évolution adiabatique et réversible c'est à dire une isentropique. On en déduit que dans le cas d'un cycle monotherme réversible, il n'y a que deux types de transformations possibles :



- les transformations isothermes à la température de la source ( $T_0$ ) où le système échange de la chaleur avec la source,
- les transformations isentropiques quand le système est à une température différente de celle de la source.

On peut donc aisément représenter le cycle monotherme réversible sur le diagramme entropique comme illustré figure 21.

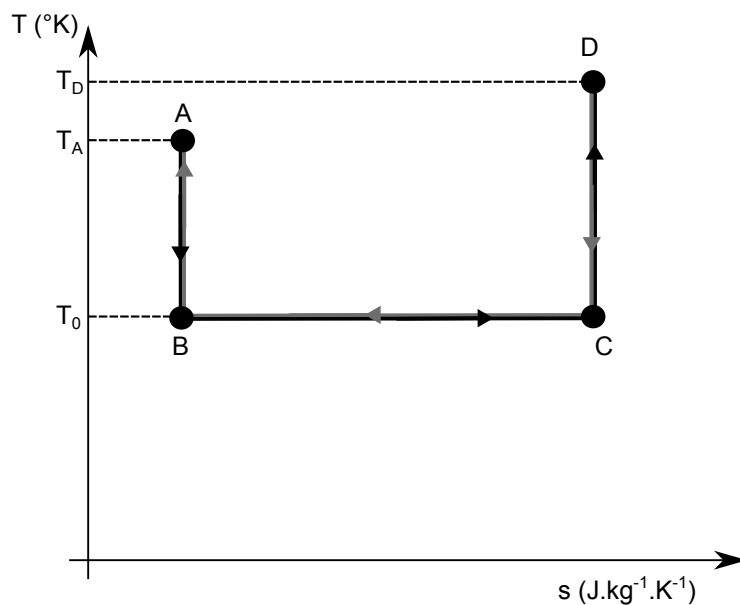


FIGURE 21 – Représentation d'un cycle monotherme réversible dans le diagramme entropique

Le système débute le cycle au point A et se trouve à la température  $T_A$ , la première transformation qu'il subit est donc une isentropique qui amène le système à la température  $T_0$  (point B). Le système peut alors échanger de la chaleur avec la source tout en restant à la température  $T_0$ . Cette évolution l'amène au point C sur le diagramme. Le système évolue suivant une isentropique et arrive au point D (température  $T_D$ ). Pour revenir du point D au point A il va falloir suivre des évolutions isentropiques ou isothermes réversibles ce qui implique que l'on va repasser successivement par les points C et B. L'aire inscrite dans la courbe fermée qui représente le cycle est donc nécessairement nulle et comme elle correspond à la chaleur échangée avec la source on a donc :

$$Q = 0 \text{ et } W = 0$$

**Dans un cycle monotherme réversible les échanges de travail et chaleur sont nécessairement nuls.**

### VII.1-b Le cycle monotherme irréversible :

Considérons maintenant un système qui suit un cycle monotherme irréversible. Au cours d'un cycle le système revient à son état d'équilibre initial et on a donc :

$$\Delta S = \oint dS = 0$$

Comme le système subit des transformations irréversibles on va avoir création d'entropie pendant ces transformations. On peut donc écrire :

$$\Delta S = \Delta S_i + \frac{Q}{T_0}$$

où  $\Delta S_i$  est le terme de création d'entropie lié au caractère irréversible des évolutions et  $Q/T_0$  est lié aux échanges de chaleur avec la source de température  $T_0$ . Comme on doit vérifier :

$$\Delta S_i > 0$$

on a nécessairement

$$Q < 0$$

Et on en déduit que **le cycle monotherme irréversible est nécessairement récepteur**. On avait déjà obtenu ce résultat quand on a introduit le second principe.

Lors d'un cycle monotherme on ne peut donc que transformer du travail en chaleur. On peut citer en exemple la dissipation en chaleur de l'énergie mécanique, la dissipation en chaleur d'énergie électrique (effet Joule), ...

## VII.2 Les cycles dithermes :

Pour effectuer la transformation de chaleur en travail, il est donc nécessaire d'avoir deux sources de chaleur à deux températures différentes. Au cours du cycle, le système aura donc la possibilité d'échanger de la chaleur avec une source chaude de température  $T_C$  et une source froide de température  $T_F$ . Le cycle le plus efficace que l'on peut concevoir avec deux sources de chaleur est un cycle réversible appelé cycle de Carnot. Ce cycle étant composé de transformations réversibles, les seules évolutions acceptables sont des transformations isothermes réversibles à  $T_F$  ou  $T_C$  et des transformations isentropiques. Selon le sens de parcours du cycle, la machine réalise soit un moteur thermique qui délivre un travail mécanique, soit une machine frigorifique qui transfère de la chaleur de la source froide vers la source chaude.

### VII.2-a Le cycle de Carnot :

Selon Carnot, on considère une machine thermique réduite à l'essentiel (schématisée figure 22) : un gaz dans un cylindre fermé par un piston (qui constitue le système thermodynamique que l'on va étudier). Les parois latérales et supérieure du piston sont adiabatiques et le fond du cylindre peut être mis en contact avec l'une des deux sources de chaleur.

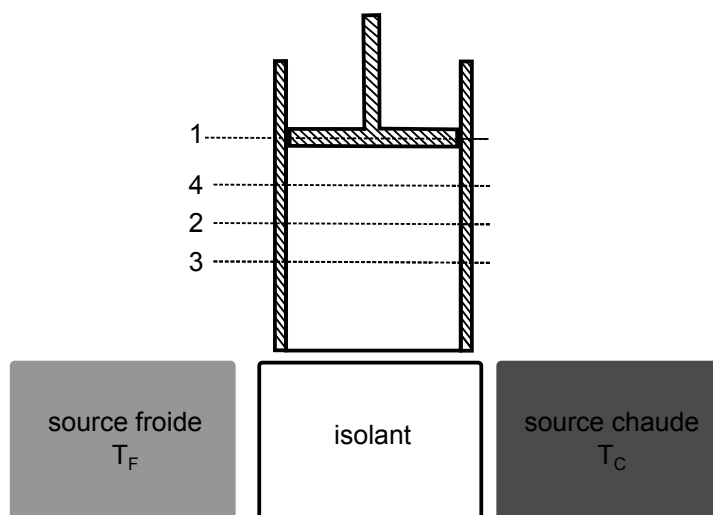


FIGURE 22 – Schéma de la machine thermique de Carnot

#### Le cycle moteur :

Le piston est initialement à la position 1 et on met en contact le fond du cylindre avec la source froide à température  $T_F$ . Le gaz va donc être comprimé jusqu'à que le piston

atteigne la position 2. Comme les transformations sont supposées réversibles, c'est donc une compression isotherme réversible à température  $T_F$ . Au cours de cette compression on doit apporter du travail au système et donc, en vertu du premier principe, le gaz va donc céder de la chaleur à la source froide. La transformation étant réversible, la variation d'entropie du système vaut donc :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_F} = \frac{Q_F}{T_F}$$

où on a  $Q_F < 0$ .

On rompt ensuite le contact en posant le piston sur l'isolant, la compression se poursuit de manière adiabatique jusqu'à atteindre la température  $T_C$  (qui correspond à la position 3 du piston). On a donc une évolution adiabatique et réversible c'est à dire isentropique et ainsi :

$$\Delta_{2 \rightarrow 3} S = S_3 - S_2 = 0$$

On met alors le fond du cylindre en contact avec la source chaude. Le gaz va se détendre de manière isotherme et réversible à la température  $T_C$  jusqu'à que le piston atteigne la position 4. Au cours de cette détente on doit apporter de la chaleur au système qui est transmise par la source chaude. La transformation étant réversible, la variation d'entropie du système vaut donc :

$$\Delta_{3 \rightarrow 4} S = S_4 - S_3 = \int_3^4 \frac{\delta Q}{T_C} = \frac{Q_C}{T_C}$$

où on a  $Q_C > 0$ .

On rompt de nouveau le contact en posant le cylindre sur l'isolant. Le gaz va continuer de se détendre de manière isentropique jusqu'à atteindre température  $T_F$  (retour à la position 1). On a donc :

$$\Delta_{4 \rightarrow 1} S = S_1 - S_4 = 0$$

On peut donc facilement représenter ce cycle dans le diagramme entropique comme illustré figure 23 et constater qu'il s'agit d'un rectangle. Le cycle étant parcouru dans le sens des aiguilles d'une montre on a donc une chaleur échangée sur le cycle  $Q > 0$  et on en déduit (via le premier principe) que le travail  $W < 0$ , c'est donc bien un cycle moteur.

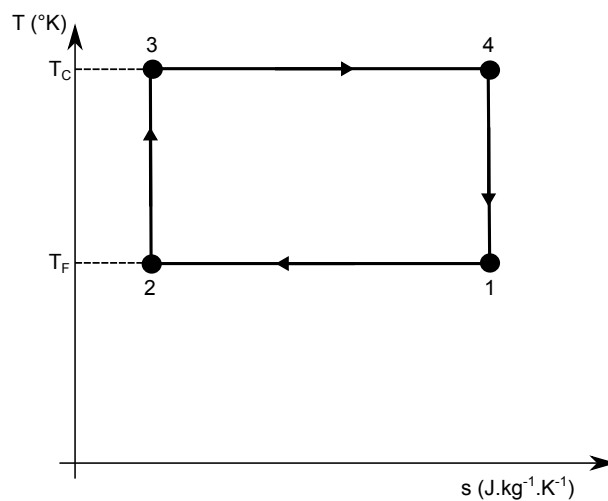


FIGURE 23 – Représentation dans le diagramme entropique du cycle moteur de Carnot

Si l'on veut représenter ce cycle dans le diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ), il faut se donner un modèle du gaz utilisé. Si on considère le gaz comme parfait, les isothermes  $PV = nRT = C^{te}$  sont des hyperboles. Les isentropiques quand à elles vérifient  $PV^\gamma = C^{te}$  et ont donc une pente plus grande que les isothermes. L'allure du cycle moteur de Carnot sur le diagramme de Clapeyron est donnée figure 24.

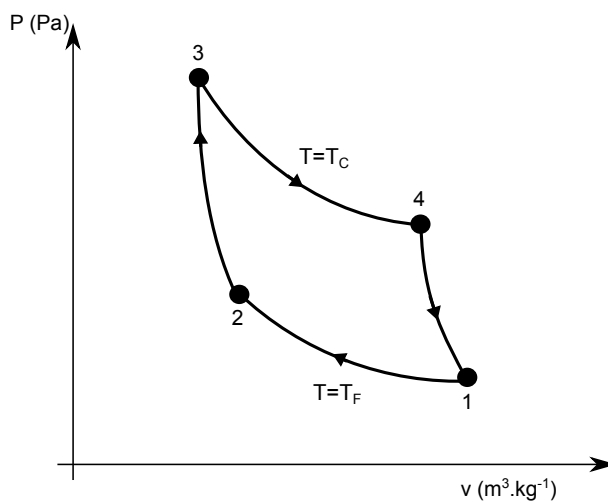


FIGURE 24 – Représentation dans le diagramme de Clapeyron du cycle moteur de Carnot pour un gaz parfait

Si on applique le premier principe à l'ensemble du cycle on obtient :

$$\Delta E = Q_F + Q_C + W = 0 \Leftrightarrow W = -Q_F - Q_C$$

On peut alors définir le coefficient de performance COP (ou efficacité thermique) du cycle moteur comme le rapport du travail délivré ( $-W$ ) par l'énergie thermique consommée  $Q_C$  prise à la source chaude :

$$COP_{th,M} = \frac{-W}{Q_C}$$

On a  $W = -Q_F - Q_C$  et comme sur le cycle  $\Delta S = 0$ , on a donc :

$$\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

On en déduit que :

$$\eta_{th,M} = \frac{-W}{Q_C} = \frac{Q_F + Q_C}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

On en conclut que seule une partie de l'énergie prise à la source chaude est transformée en travail le reste étant cédé à la source froide.

### Les cycles récepteurs :

Pour un cycle frigorifique, le diagramme est parcouru dans le sens opposé, on a donc  $W > 0$ ,  $Q_F > 0$  et  $Q_C < 0$ . On peut alors distinguer deux types de machine : les réfrigérateurs et les pompes à chaleur.

Pour un réfrigérateur, on souhaite maintenir un compartiment à une température inférieure à l'ambiante. Il faut donc extraire de la chaleur du compartiment froid ( $Q_F > 0$ ) et la rejeter à l'extérieur chaud ( $Q_C < 0$ ). Le travail apporté ( $W > 0$ ) correspond au travail du compresseur. On définit le coefficient de performance d'un réfrigérateur comme le rapport de la chaleur  $Q_F$  que l'on veut extraire par le travail mécanique apporté  $W$  :

$$COP_{th,R} = \frac{Q_F}{W} = \frac{1}{\frac{T_C}{T_F} - 1}$$

Pour une pompe à chaleur, on souhaite maintenir un local à une température supérieure à l'ambiante en pompant de l'énergie de l'extérieur froid ( $Q_F > 0$ ) vers l'intérieur chaud ( $Q_C < 0$ ). Le COP thermique est alors défini comme le rapport de la chaleur utilisé pour chauffer le local  $-Q_C$  sur le travail à apporter :

$$COP_{th,R} = -\frac{Q_C}{W} = \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_C}}$$

### VII.2-b Les cycles dithermes irréversibles :

Si on considère un cycle ditherme où les évolutions sont irréversibles, on a :

$$\Delta E = \oint dE = W + Q_F + Q_C = 0$$

et

$$\Delta S = \oint dS = \frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} + \Delta S_i$$

où  $\Delta S_i > 0$  est le terme d'entropie créée par l'irréversibilité des transformations. On a donc :

$$\frac{Q_F}{Q_C} < -\frac{T_F}{T_C}$$

qui implique que le rendement maximal pour un cycle ditherme est obtenu avec le cycle de Carnot c'est à dire des transformations réversibles. Les efficacités définies précédemment sont donc les efficacités optimales que l'on peut obtenir.

**Exemple :** On souhaite calculer l'efficacité maximale d'une centrale géothermique fonctionnant entre une source chaude de vapeur à  $T_C=200^\circ\text{C}$  et l'atmosphère à  $T_F=20^\circ\text{C}$ . Le cycle étant moteur (une centrale produit du travail sous forme de travail électrique) on a :

$$COP_{th,M} = 1 - \frac{T_F}{T_C} = 1 - \frac{20 + 273}{200 + 273} = 38\%$$

Pour un kilo Joule soutiré à la source de vapeur on souhaite connaître le travail fourni et l'énergie perdue dans l'atmosphère. Comme on a :

$$COP_{th,M} = \frac{-W}{Q_C} \Rightarrow W = -0.38 \times 10^3 = -380 \text{ J}$$

Et en appliquant le premier principe :

$$Q_F = -Q_C - W = -10^3 + 380 = -620 \text{ J}$$

### VII.3 Les turbines à gaz :

Bien qu'une turbine à gaz soit un système ouvert, on peut représenter ce système dans les diagrammes entropique, enthalpique et de Clapeyron et définir un cycle modèle appelé cycle de Brayton. Une turbine à gaz (schématisée figure 25) est composée d'un compresseur, d'une chambre de combustion et d'une turbine.

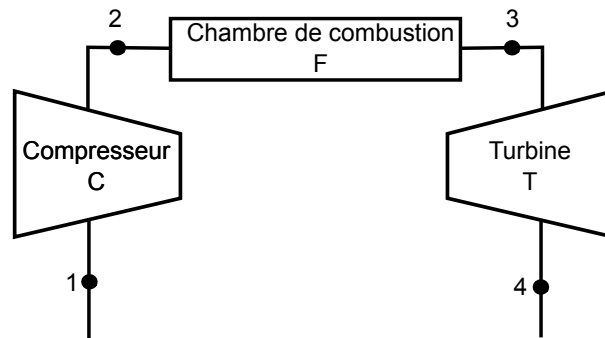


FIGURE 25 – Schéma de principe d'une turbine à gaz

L'air extérieur est aspiré par un compresseur et acheminé vers la chambre de combustion (passage du point 1 au point 2). Dans la chambre de combustion, il est mélangé à un combustible en fines gouttelettes (passage du point 2 au point 3). Les gaz dégagés par l'étape de combustion sont ensuite détendus dans une turbine et rejetés dans l'air extérieur (passage du point 3 au point 4). Le travail récupéré dans la détente du mélange de gaz est utilisé pour entrainer le compresseur et pour fournir la puissance effective<sup>25</sup>. De manière générale, les phases de compression et de détente peuvent être considérées comme adiabatiques et la phase de combustion comme isobare. En appliquant le premier principe pour les systèmes ouverts, on obtient :

- le travail utile massique de compression (qui est nécessairement positif) :

$$w_{u,C} = h_2 - h_1 > 0$$

- la chaleur massique reçue lors de la phase de combustion :

$$q_c = h_3 - h_2 > 0$$

- et le travail utile récupéré lors de la détente (nécessairement négatif) :

$$w_{u,T} = h_4 - h_3 < 0$$

---

25. comme il s'agit d'un système ouvert il est normal de raisonner en puissance effective fournie.



On peut donc déterminer le travail utile massique au cours de l'ensemble du cycle :

$$w_u = w_{u,C} + w_{u,T} < 0$$

Ce travail doit être négatif puisque le cycle est moteur et on peut définir son CoP thermique comme :

$$COP_{th} = -\frac{w_u}{q_c} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2}$$

### VII.3-a Le cycle de Brayton idéalisé :

On considère que les transformations sont réversibles et que l'air (et le mélange air/gaz de combustion) suit le modèle du gaz parfait. La compression et la détente sont donc adiabatiques et réversibles c'est à dire isentropiques et la phase de combustion est isobare réversible. Une représentation du cycle de Brayton idéalisé dans le diagramme entropique est donnée figure 26.

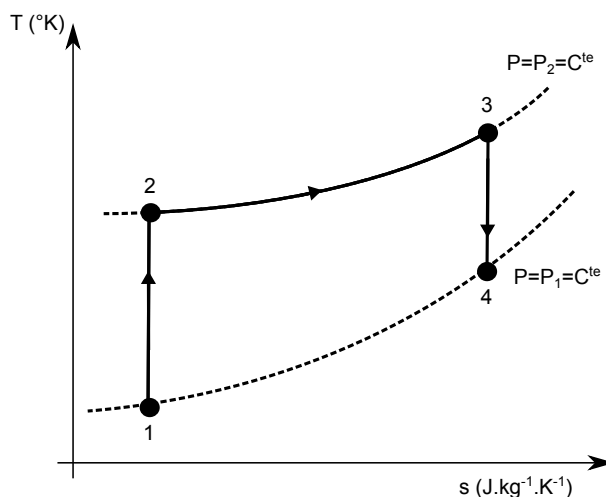


FIGURE 26 – Représentation du cycle de Brayton idéalisé dans le diagramme entropique

L'hypothèse du gaz parfait permet d'écrire :

$$h = C_p T$$

dont on déduit :

$$COP_{th} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

De plus les phases de compression et de détente étant isentropiques, elles vérifient :

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = C^{te}$$

On a donc, en introduisant le taux de compression  $\tau = \frac{P_2}{P_1}$  :

$$T_1 = T_2 \tau^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Comme la phase de combustion est isobare on a  $P_3 = P_2$  et le gaz rejeté après la détente doit être à pression atmosphérique ce qui implique  $P_4 = P_1$  et donc :

$$T_4 = T_3 \tau^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

On en déduit donc :

$$COP_{th} = 1 - \tau^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 1 - \frac{1}{\tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

### VII.3-b Le cycle de Brayton réel :

Pour un cycle réel, on considérera toujours un modèle de gaz parfait mais les transformations ne seront plus réversibles. Dans ce cas, l'efficacité thermique sera plus faible que celle du cycle de Brayton idéalisé et l'allure du cycle est présenté figure 27.

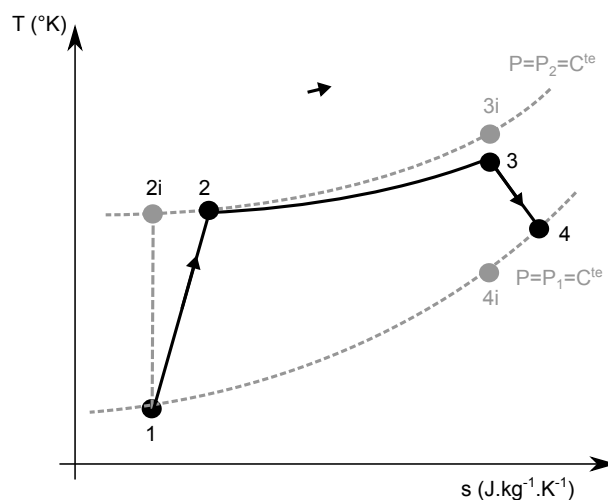


FIGURE 27 – Représentation du cycle de Brayton réel dans le diagramme entropique. (Les courbes en gris clair rappelant le cycle de Brayton idéalisé.)

## VIII Equilibre entre phases d'un corps pur

### VIII.1 Conditions d'équilibre entre phases :

Considérons un système isolé contenant deux phases d'un même constituant comme illustré figure 28. De manière générale les deux phases peuvent être dans les états solide, liquide ou gazeux.

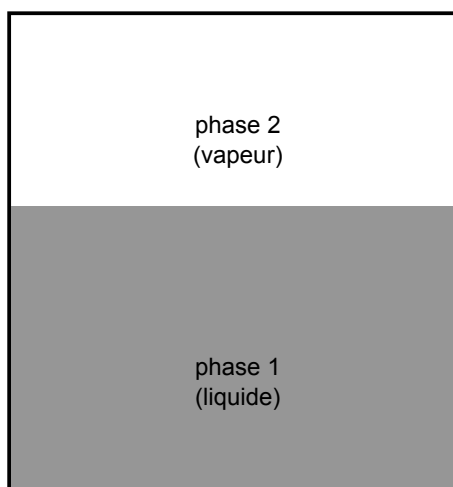


FIGURE 28 – système isolé monoconstituant composé de deux phases ici liquide et vapeur.

Pour que les phases soient en équilibre, il faut que l'interface soit :

- diathermane afin de permettre les transferts de chaleur,
- mobile afin d'assurer l'équilibre mécanique
- et perméable afin d'assurer la passage d'une phase à l'autre.

Les conditions d'équilibre entre phases imposent :

- équilibre thermique  $T_1 = T_2 = T_e$ ,
- équilibre mécanique  $P_1 = P_2 = P_e$ ,
- équilibre chimique  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_e$ .

L'équilibre chimique impose une relation entre la pression d'équilibre  $P_e$  et la température d'équilibre  $T_e$  selon :

$$\mu_1(P_e, T_e) = \mu_2(P_e, T_e)$$

**La pression d'équilibre et la température d'équilibre ne sont, par conséquent, plus de des variables indépendantes.**

## VIII.2 Stabilité des phases et diagrammes de coexistence :

On a déjà introduit l'enthalpie libre  $G$  et démontré que c'était un potentiel thermodynamique pour un système fermé, au repos mécanique et en évolution monotherme et isobare. C'est donc le potentiel thermodynamique approprié pour l'étude des transformations à température et pression constante et donc plus particulièrement les changements de phase. Si on considère un système fermé, au repos mécanique, monoconstituant et présentant de deux phases, on a :

$$G = G(T_1, P_1, m_1, T_2, P_2, m_2)$$

et :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^2 \mu_i dm_i$$

Pour une évolution à température et pression constantes ( $T_1 = T_2 = T_e$  et  $P_1 = P_2 = P_e$ ), on a donc :

$$dG = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = (\mu_1 - \mu_2) dm_1 \quad (\text{système fermé} \Rightarrow dm_1 = -dm_2)$$

Comme  $G$  est un potentiel thermodynamique pour ce type d'évolution, on  $dG < 0$  et donc si  $\mu_1 > \mu_2$  alors  $dm_1 < 0$ . On en conclut que de manière analogue aux transferts de chaleur **le changement de phase se fait de la phase de potentiel chimique massique le plus élevé vers la phase de potentiel chimique massique le plus faible.**

### Diagramme de phases :

Le rôle de potentiel thermodynamique de l'enthalpie libre permet de construire des diagrammes de phases. On peut par exemple représenter l'enthalpie libre des différentes phases d'un corps en fonction de la température (à pression constante) comme illustré figure 29.

En observant les évolutions des enthalpies libres pour les différentes phases, on peut conclure que pour des températures inférieures à la température de fusion  $T_f$ , l'état stable (thermodynamiquement) est un état solide, pour des températures comprises entre la température de fusion et la température d'ébullition  $T_e$ , l'état stable est un état liquide et qu'au dessus de la température d'ébullition, l'état stable est gazeux. Ce résultat étant valable pour une pression donnée, on peut déterminer les enthalpies libres de chaque phase

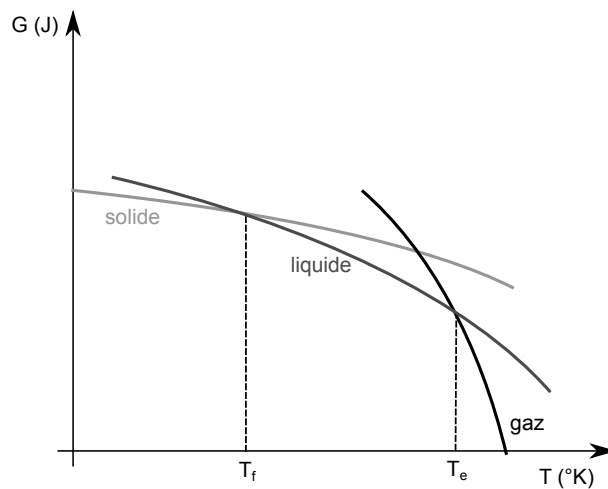


FIGURE 29 – Diagramme de phases dans le plan  $(G,T)$  pour une pression constante.

$G$  en fonction de la température et de la pression (i.e.  $G(P,T)$ ). Ce seront des surfaces et leurs intersections permettront de déterminer les courbes de coexistence des phases dans le plan  $(P,T)$  comme illustré sur la figure 30.

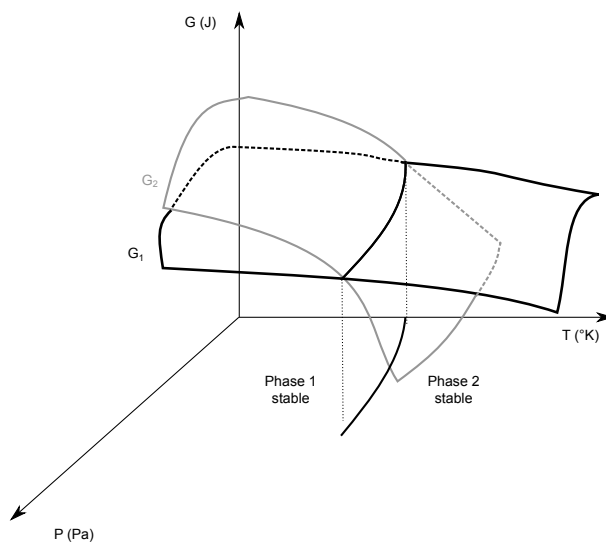


FIGURE 30 – Illustration de l'obtention d'un diagramme de coexistence entre deux phases dans le plan  $(P,T)$  .

On peut donc tracer dans le plan  $(P,T)$  le diagramme de coexistence des phases d'un corps pur comme illustré figure 31.

On observe deux points particuliers sur cette courbe : le point K qui est appelé point

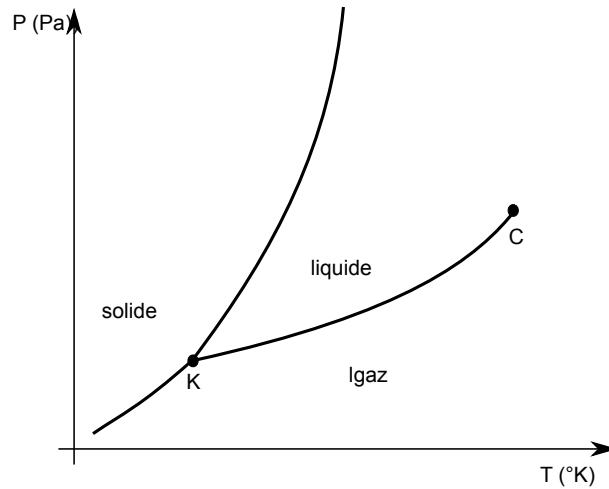


FIGURE 31 – Diagramme de coexistence dans le plan (P,T) pour un corps pur.

triple est qui correspond au seul point de coexistence des trois phases et le point C appelé point critique et au delà duquel on est dans un état dit supercritique (où une partie des propriétés est similaires à celles d'un gaz et l'autre à celles d'un liquide). Pour de l'eau, le point triple correspond à  $T_K=273.16^\circ\text{K}=0.01^\circ\text{C}$  et  $P_K=6,11\text{mbar}$  et le point critique à  $T_C=374,14^\circ\text{C}$  et  $P_C=22.09\text{MPa}$ .

### VIII.3 Enthalpie de transition de phase et relation de Clapeyron :

On a vu que l'enthalpie libre  $G$  est le potentiel thermodynamique approprié à l'étude des transitions de phases. En travaillant avec l'enthalpie libre massique  $g$ , on a les relations suivantes :

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_{P, m_i} = -s \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial g}{\partial P} \right|_{T, m_i} = v$$

Lors d'une transition de phase, les dérivées partielles de l'enthalpie libre subissent une discontinuité. En effet lors d'un changement de phase liquide-vapeur (évaporation ou condensation), le volume massique subit une variation importante (d'un facteur 1000 environ). Dans le cas d'un changement de phase solide-liquide cette variation est moindre. La discontinuité de l'entropie est liée au transfert thermique réversible  $q_{12}$  associée à la transition de phase  $1 \rightarrow 2$ . Si on considère la variation d'enthalpie massique lors du changement de phase, on a :

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 T ds + \int_1^2 v dP = \int_1^2 T ds = T(s_2 - s_1)$$

puisque la transition de phase se fait à température et pression constante. Cette variation d'enthalpie est appelée enthalpie de changement d'état (ou chaleur latente de changement d'état). On la note généralement  $L$  et elle correspond à la chaleur à apporter pour effectuer le changement de phase. Ainsi on a :

$$L_{12} = h_2 - h_1 = q_{12,rev}$$

Les enthalpies de transition de phase dépendent de la température. On peut observer l'évolution de la chaleur latente de vaporisation sur la figure 32 qui est nulle au point critique (où l'on n'a plus de transition entre état liquide et solide).

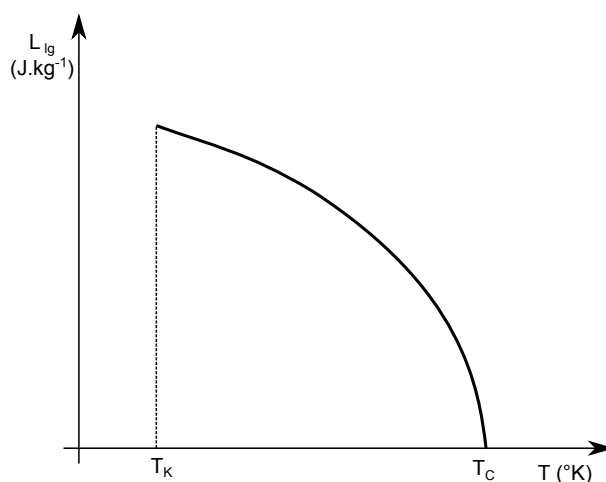


FIGURE 32 – Evolution de la chaleur latente de vaporisation avec la température.

### Relation de Clapeyron :

On part de la relation de Maxwell suivante :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,m_i} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,m_i} = \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_{T,m_i}$$

Comme on étudie les transitions de phases de système monoconstituant qui se déroule à température constante, on en déduit que lors du changement de phase :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

Cette dernière égalité est connue sous le nom de relation de Clapeyron. Pour une fusion, une vaporisation ou une sublimation (passage de l'état solide à gazeux), la chaleur latente de changement de phase est positive ( $L_{12} > 0$ ), le signe de la variation de pression avec

la température est donc donné par la différence des volumes massiques. Pour une vaporisation ou une sublimation on a toujours  $v_2 > v_1$  (la phase gazeuse a toujours un volume massique plus grand que la phase liquide ou solide) et donc  $\frac{dP}{dT} > 0$ . Dans le cas de la fusion on a généralement  $v_2 > v_1$  (et donc  $\frac{dP}{dT} > 0$ ) mais ce n'est pas toujours le cas ! Par exemple pour de l'eau  $v_l < v_s$  et on a donc  $\frac{dP}{dT} < 0$ .

De manière générale, il est nécessaire de connaître les évolutions de  $v_1$ ,  $v_2$  et  $L_{12}$  avec la température  $T$  pour intégrer la relation de Clapeyron. Néanmoins on peut, dans le cas de la vaporisation, trouver une expression approchée de la courbe  $P(T)$  qui sera valide sauf au voisinage du point critique en utilisant les simplifications suivantes :

- le volume massique liquide est très petit devant le volume massique gazeux ( $v_l \ll v_g$ ,
- le volume massique gazeux suit la loi des gaz parfait,
- l'enthalpie de vaporisation décroît linéairement avec la température selon :

$$L_{lg} = L_{lg,0} - b(T - T_0)$$

Sous ces hypothèses, la relation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{lg,0} - b(T - T_0)}{Tv_g} = P \frac{L_{lg,0} - b(T - T_0)}{rT^2}$$

On en déduit :

$$r \frac{dP}{P} = (L_{lg,0} + bT_0) \frac{dT}{T^2} - b \frac{dT}{T}$$

qui après intégration donne la formule de Dupré :

$$r \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = (L_{lg,0} + bT_0) \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - b \ln \left( \frac{T}{T_0} \right)$$

### Exemple d'application de la relation de Clapeyron :

On aimerait estimer la température d'ébullition de l'eau à  $P=2$  bar, connaissant les propriétés suivantes à  $P=1$  bar :

$$T = 100^\circ\text{C}, \quad v_l = 0,001 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}, \quad s_l = 1,3069 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1},$$

$$v_g = 1,6729 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}, \quad s_g = 7,3549 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$



La relation de Clapeyron donne :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} \Rightarrow \Delta T \simeq \frac{v_g - v_l}{s_g - s_l}$$

L'application numérique prédit  $T=127,6^\circ\text{C}$  à  $P=2$  bar qui est assez proche de la valeur réelle  $T=120^\circ\text{C}$

### VIII.4 Palier de vaporisation et courbe de saturation :

Considérons la compression isotherme d'un gaz dans le diagramme  $(P,v)$  ou le diagramme  $(P,T)$  comme représente figure 33

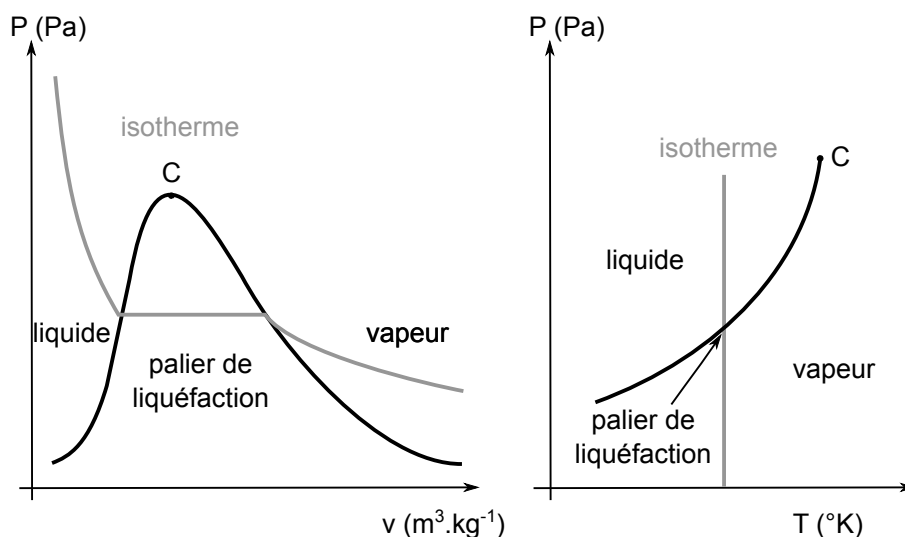


FIGURE 33 – Représentation d'une compression isotherme d'un gaz dans les diagrammes  $(P,v)$  et  $(P,T)$ .

On observe que dans un premier temps le volume massique du gaz diminue avec l'augmentation de pression. Ensuite on observe une diminution du volume massique qui se produit à pression constante (diagramme  $(P,v)$ ) et à température constante (diagramme  $(P,T)$ ). Il s'agit du palier de liquéfaction où la vapeur se condense en liquide. Ce palier traduit la discontinuité de volume massique lors du changement de phase. Après condensation de l'ultime bulle de vapeur la pression commence à réaugmenter quand le volume massique diminue. On constate dans le diagramme  $(P,v)$  que la pente de l'isotherme en phase liquide est plus importante que celle en phase vapeur (qui est une hyperbole si on suppose que la vapeur suit la loi des gaz parfaits.).

La courbe enveloppe de tous les paliers de liquéfaction (ou de vaporisation si on fait une détente) est appelée courbe de coexistence. Elle a l'allure d'une cloche et est limitée à des

températures inférieures à la température critique  $T_C$  au delà de laquelle on comprime un fluide supercritique.

### Isothermes de Van der Waals :

Les isothermes de Van der Waals permettent de bien reproduire l'évolution (P,T) pour le gaz et pour le liquide et même pour l'état supercritique. Elles sont représentées sur la figure 34.

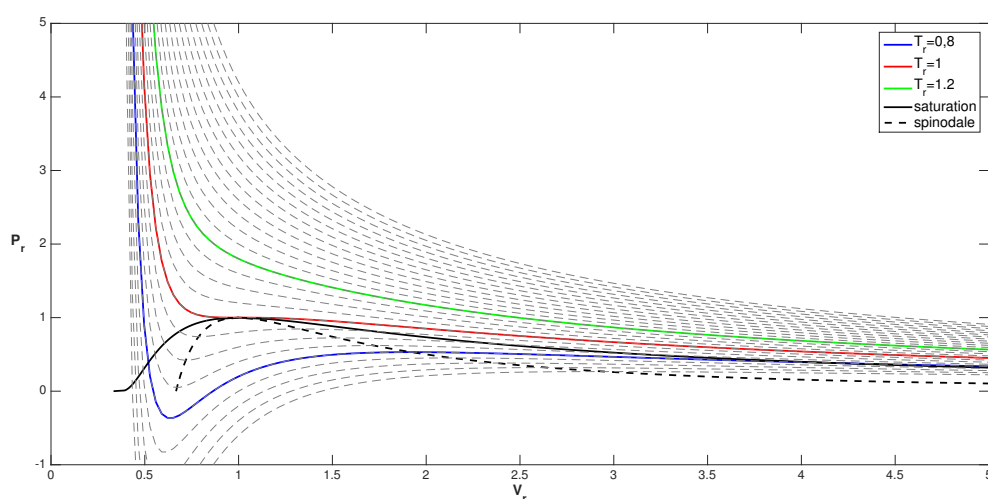


FIGURE 34 – Tracé de quelques isothermes de Van der Waals en coordonnées réduites, de la courbe de saturation et de la courbe spinodale.

On rappelle que le modèle de Van der Waals donne l'équation d'état :

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

Aux températures élevées (la courbe verte par exemple), on observe une diminution du volume avec la pression de façon similaire à la loi des gaz parfaits. Aux petit volumes massiques, la pression  $P$  devient négligeable devant  $\frac{a}{v^2}$ , on obtient une évolution quasi verticale pour le liquide (observable sur la partie gauche des courbes). L'isotherme qui correspond à la température critique présente un point d'inflexion au niveau du point critique (qui comme on l'a vue permet de déterminer les constantes  $a$  et  $b$  de la loi d'état).

Considérons maintenant une isotherme à température inférieure à la température critique comme représenté figure 35.

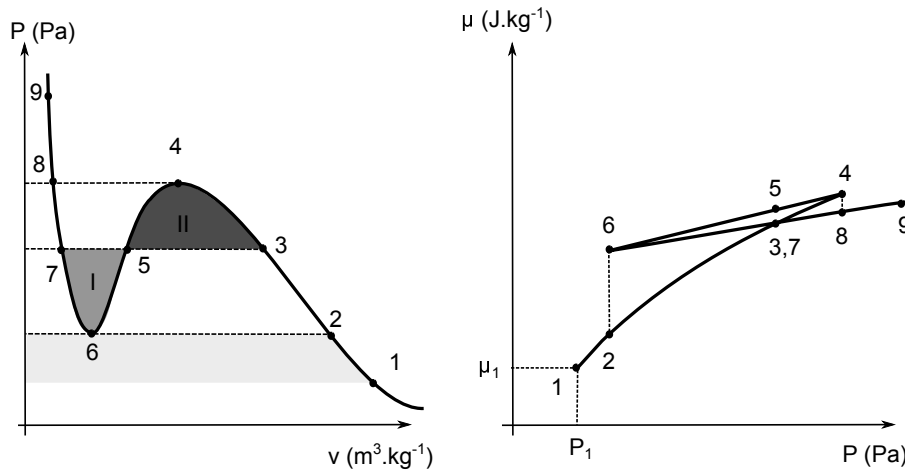


FIGURE 35 – Tracé d'une isotherme de Van der Waals pour  $T < T_c$  et évolution du potentiel chimique massique le long de cette isotherme.

Pour localiser la palier de liquéfaction, il faut rechercher l'équilibre des potentiels chimiques entre les phases liquide et solide. D'après la relation de Gibbs-Duhem, on a :

$$sdT - vdP + d\mu = 0$$

On déduit que, sur cette isotherme, la variation de potentiel chimique entre les points 1 et 2 est donnée par :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} \mu = \int_1^2 v dP$$

c'est à dire l'aire à gauche de l'isotherme (représenté en gris sur la figure 35). On peut donc déterminer graphiquement l'évolution du potentiel chimique le long de l'isotherme comme illustré figure 35. On constate que le long de l'arc  $1 \rightarrow 4$  le potentiel chimique massique croît. Il décroît ensuite le long de l'arc  $4 \rightarrow 6$  mais dans cette zone la compressibilité isotherme  $\chi_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T < 0$  ce qui est incompatible avec un équilibre mécanique stable. Le long de l'arc  $6 \rightarrow 9$  le potentiel chimique massique croît de nouveau. La branche stable correspond à l'enthalpie libre massique  $g$  la plus faible c'est à dire au potentiel chimique massique le plus faible. On en déduit que les arcs  $1 \rightarrow 3$  pour la vapeur et  $7 \rightarrow 9$  pour le liquide correspondent à des états stables et que la transition de phase se produit donc à la pression  $P_3 = P_7$ . On a donc égalité des potentiels chimiques  $\mu_3 = \mu_7$  ce qui implique que  $\int_3^7 v dP = 0$  et donc que les aires I et II sont égales. Le palier de liquéfaction partage donc l'isotherme de Van der Waals en deux aires égales. On peut donc tracer les différents paliers de liquéfaction pour différentes isothermes et en déduire la courbe de saturation qui a la forme d'une cloche et qui est illustrée sur la figure 34.

Si on considère maintenant les arcs  $3 \rightarrow 4$  et  $6 \rightarrow 7$ , ils correspondent à des états

mécaniquement stables ( $\chi_T > 0$ ) mais qui ne sont pas des minima pour le potentiel chimique massique  $\mu$ . Ils correspondent à des états métastables. Sur l'arc 4  $\rightarrow$  6, l'équilibre mécanique n'est plus vérifié. Cette limite de l'équilibre est appelée limite de stabilité intrinsèque ou limite spinodale et est illustrée figure 34.

### Titre massique de vapeur :

Considérons le palier de liquéfaction  $AB$  (A correspondant à l'état liquide et B correspondant à l'état gazeux) de l'isotherme illustrée sur la figure 36 et considérons que la composition du mélange liquide-vapeur est représenté par le point  $M$ .

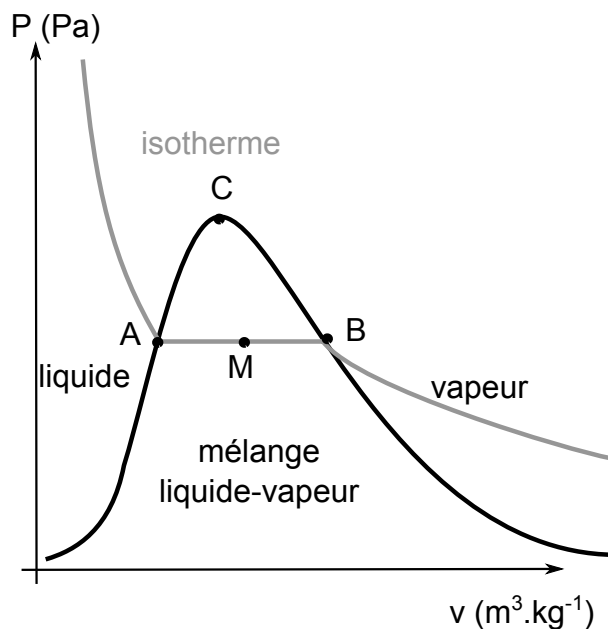


FIGURE 36 – Tracé d'une isotherme de Van der Waals pour  $T < T_c$ , le palier de liquéfaction est représenté par le segment  $AB$  et le point  $M$  correspond à la composition du mélange.

On définit le titre massique  $x$  comme le rapport de la masse de vapeur  $m_g$  par la masse totale du mélange  $m$ . On a  $m = m_g + m_l$  et  $V = V_g + V_l$ , ce qui implique :

$$\frac{V}{m} = \frac{V_g}{m} + \frac{V_l}{m} = xv_g + (1 - x)v_l$$

On en déduit que :

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

On peut déterminer graphiquement le titre massique de vapeur par cette règle appelée règle du levier. De même manière on a :

$$e = xe_g + (1 - x)e_l$$

$$h = xh_g + (1 - x)h_l = xL_{lg} + h_l$$

$$s = xs_g + (1 - x)s_l = x\frac{L_{lg}}{T} + s_l$$

## VIII.5 Le cycle à vapeur de base :

### VIII.5-a Le cycle de Carnot :

Le cycle moteur de Carnot permet d'obtenir l'efficacité thermique maximale entre deux sources de chaleur. Comme les transferts thermiques isothermes sont plus durs à réaliser à l'état gazeux, il est intéressant de travailler sous la courbe de saturation. On profite de plus des chaleurs latentes importantes (de l'ordre de  $1000 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ) pour une vaporisation ou une condensation. Un tel cycle de Carnot à vapeur est représenté figure 37 dans le diagramme (T,s).

Dans l'étape  $1 \rightarrow 2$ , on réalise une compression isentropique à l'aide d'une pompe. De  $2 \rightarrow 3$ , on a un apport de chaleur dans le générateur de vapeur à la température  $T_c$  ( $Q_C > 0$ ). De  $3 \rightarrow 4$  on réalise une détente isentropique dans une turbine puis de  $4 \rightarrow 1$  on a rejette de la chaleur dans un condenseur à la température  $T_F$  ( $Q_F < 0$ ).

Un tel cycle n'est pourtant pas réalisable car il implique que la pompe et la turbine soient traversées par un mélange liquide-vapeur ce qui est préjudiciable à leurs fonctionnements. Pour réaliser un cycle à vapeur il faut donc aménager le cycle de Carnot, c'est le cycle de Rankine.

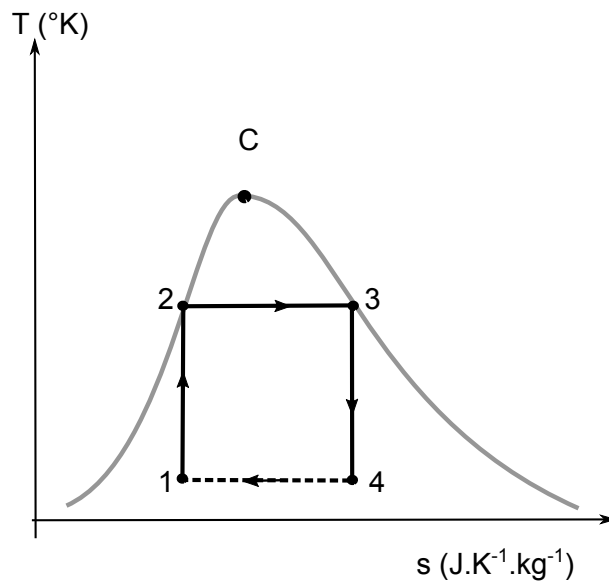


FIGURE 37 – Cycle de Carnot à vapeur tracé dans le diagramme (T,s).

### VIII.5-b Le cycle de Rankine :

Le schéma d'une installation de production de travail suivant le cycle de Rankine et la représentation de ce cycle dans le diagramme entropique sont donnés figure 38.

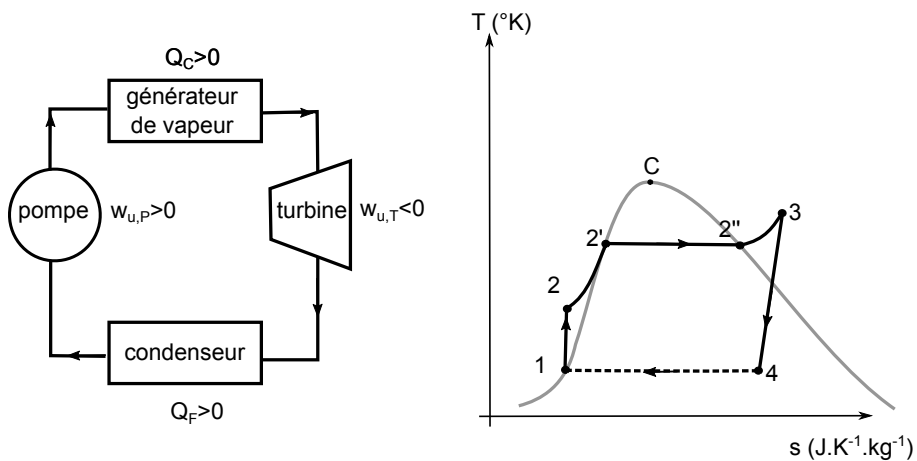


FIGURE 38 – Schéma d'une installation de production de travail et représentation du cycle de Rankine associé dans le diagramme (T,s).

On a dans un premier temps une compression isentropique du liquide saturé (étape 1 → 2).

Arrivé dans le générateur de vapeur le liquide est d'abord réchauffé (étape  $2 \rightarrow 2'$ ) puis vaporisé (étape  $2' \rightarrow 2''$ ) et la vapeur est ensuite surchauffée (étape  $2'' \rightarrow 3$ ). La vapeur surchauffée est ensuite détendue dans la turbine pour récupérer du travail (étape  $3 \rightarrow 4$ ). Le CoP du cycle est donnée par :

$$CoP_{th} = -\frac{w_u}{q_c} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2}$$

où l'on utilisera les tables ou les diagrammes thermodynamiques pour déterminer les différentes enthalpies massiques.

## IX L'air humide

### IX.1 Composition de l'air humide :

L'air atmosphérique est composé essentiellement d'azote (78%), d'oxygène (21%) de dioxyde de carbone (0,003%), de méthane et de gaz rares (argon 1%, neon, hélium). Il contient aussi de la vapeur d'eau dans des quantités très variables. Cette vapeur d'eau joue un rôle crucial dans les problèmes de conditionnement d'air et de séchage. L'air atmosphérique est donc un mélange d'air sec et de vapeur d'eau.

#### IX.1-a Mélange idéal de gaz :

On considère le plus souvent l'air humide un mélange idéal de gaz, c'est à dire un mélange où chaque constituant est considéré comme un gaz parfait et où les interactions entre molécules des différents gaz entre peuvent être aussi considérées comme nulles. Un tel mélange se comporte donc comme un gaz parfait et on a

$$P = \frac{nRT}{V} = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = \sum_i P_i$$

où  $P_i$  est la pression partielle du constituant  $i$  qui représente sa contribution à la pression totale du gaz  $P$ . On peut écrire :

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} = \frac{n_i}{n} \frac{nRT}{V} = \phi_i P$$

où  $\phi_i$  est la fraction molaire du constituant  $i$ . Le modèle du gaz parfait donne une très bonne approximation du comportement de l'air sec. Pour la vapeur d'eau, on peut justifier l'utilisation de ce modèle compte tenu de sa faible pression partielle dans l'air humide.

#### IX.1-b Enthalpie massique de l'air humide :

On peut écrire l'enthalpie massique de l'air humide comme :

$$h = \frac{m_a}{m} h_a + \frac{m_v}{m} h_v$$

où  $m_a$ ,  $m_v$  et  $m$  sont respectivement les masses d'air sec, de vapeur d'eau et du mélange ( $m = m_a + m_v$ ) et où  $h_a$  et  $h_v$  sont respectivement les enthalpies massiques de l'air sec et de la vapeur d'eau. Pour déterminer ces enthalpies on va utiliser comme référence le point triple de l'eau ( $T_K = T_0 = 273,16$  K).

#### Enthalpie massique de l'air sec :

L'air sec a un comportement proche de celui du gaz parfait et on a :

$$h_a = C_{Pa}(T - T_0)$$



avec  $C_{Pa} \simeq 1,005 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette valeur est quasiment constante pour des températures comprises en  $-10^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ . On peut remarquer que cette enthalpie massique s'annule à  $T_0$  ce qui est logique puisque c'est notre état de référence. On a  $\mathcal{M}_a = 28,96 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Enthalpie de la vapeur d'eau :

La vapeur d'eau est aussi considérée comme un gaz parfait. Néanmoins l'état de référence pour l'eau est l'état liquide, ce qui implique :

$$h_v = L_v(T_0) + C_{Pv}(T - T_0)$$

où  $C_{Pv} \simeq 1,820 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et où  $L_v = 2501,3 \text{ kJ.kg}^{-1}$  est la chaleur latente de vaporisation de l'eau à  $T_0$ . On a donc, à  $T = T_0$ ,  $h_v = L_v$  ce qui implique bien que l'état de référence (d'enthalpie nulle) est l'eau liquide et que pour la vapeur d'eau il faut avoir apporté l'énergie nécessaire au changement de phase. On a  $\mathcal{M}_v = 18,015 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Enthalpie de l'eau liquide :

Pour l'eau à l'état liquide on détermine l'enthalpie massique à partir de :

$$dh_l = C_{Pl}dT + (1 - \alpha T)v dP$$

On a comme valeurs typiques  $C_{Pl} \simeq 4,186 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $v \simeq 10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$  et  $\alpha \simeq 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . On en déduit que la forme approchée

$$h_l = C_{Pl}(T - T_0)$$

est une bonne approximation de l'enthalpie massique de l'eau liquide.

## IX.2 Caractérisation de l'air humide :

Il est nécessaire de connaître la composition de l'air humide c'est à dire la quantité d'air sec et de vapeur d'eau le constituant. Cela peut se faire à l'aide de l'humidité absolue ou de l'humidité relative (aussi appelée degré hygrométrique).

### IX.2-a Humidité absolue :

L'humidité absolue  $x$  est le rapport de la masse de vapeur d'eau par la masse d'air sec contenu dans le mélange :

$$x = \frac{m_v}{m_a}$$

Elle s'exprime en kg d'eau/kg d'air sec et est particulièrement pratique à utiliser dans les situations où la masse d'air sec ne varie pas (c'est à dire dans la plupart des évolutions).

L'ordre grandeur typique dans l'air ambiant est  $x \simeq 10$  g d'eau par kg d'air sec. On peut la relier à la fraction molaire de vapeur d'eau ou à sa pression partielle selon :

$$x = \frac{m_v}{m_a} = \frac{n_v \mathcal{M}_v}{n_a \mathcal{M}_a} = \frac{\mathcal{M}_v}{\mathcal{M}_a} \frac{n_v}{n - n_v} = \frac{\mathcal{M}_v}{\mathcal{M}_a} \frac{\phi_v}{1 - \phi_v} = \frac{\mathcal{M}_v}{\mathcal{M}_a} \frac{P_v}{P - P_v}$$

### IX.2-b Humidité relative :

À température donnée  $T$ , la quantité de vapeur d'eau ne peut excéder une certaine valeur  $m_{v,max}$  qui correspond à une pression de vapeur d'eau égale à la pression de saturation  $P_{sat}(T)$  à la température  $T$ . Par exemple, pour de l'air humide à  $T=20^\circ\text{C}$  et à  $P=1$  bar, la pression de saturation de l'eau vaut  $P_{sat}(T)=2337$  kPa qui correspond à une humidité absolue de  $x_{sat} = 14,85$  g d'eau par kg d'air sec. On peut alors définir l'humidité relative  $\psi$  comme le rapport de la masse de vapeur d'eau par sa valeur maximale dans les conditions de température et de pression données :

$$\psi = \frac{m_v}{m_{v,max}} = \frac{\frac{P_v V}{r_v T}}{\frac{P_{sat} V}{r_v T}} = \frac{P_v}{P_{sat}}$$

Comme la pression de vapeur d'eau dans l'air doit toujours être inférieure ou égale à la pression de saturation, on a donc  $\psi \leq 1$ . Reste à connaître l'évolution de pression de saturation de la vapeur avec la température. Pour ce faire, on peut lire les valeurs de cette dernière dans le diagramme entropique ou sur les tables, ou la calculer à l'aide de la relation de Clapeyron. Pour se faire on va supposer la chaleur latente  $L_v$  constante, que la vapeur d'eau suit la loi des gaz parfaits<sup>26</sup> et on va négliger le volume massique de l'eau liquide par rapport à celui de la vapeur d'eau. Il vient :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{L_v}{T(v_v - v_l)} \simeq \frac{L_v}{T v_v} = \frac{L_v P_{sat}}{r_v T^2}$$

On en déduit :

$$\frac{dP_{sat}}{P_{sat}} = \frac{L_v}{r_v T^2} \Rightarrow \ln \left( \frac{P_{sat}}{P_K} \right) = \frac{L_v}{r_v} \left( \frac{1}{T_K} - \frac{1}{T} \right)$$

où  $P_K=611,3$  Pa et  $T_K=0,01^\circ\text{C}$  correspondent au point triple de l'eau (état de référence) et où  $L_v=2501,3$  kJ.kg<sup>-1</sup>. On a donc :

$$P_{sat} = P_K e^{\frac{L_v}{r_v} \left( \frac{1}{T_K} - \frac{1}{T} \right)}$$

#### exemple :

On considère de l'air à  $T=20^\circ\text{C}$  et à  $P=1$  bar dont l'humidité relative est de 60%. On

26. Ces deux hypothèses étant valides si on est loin du point critique

souhaite déterminer les pressions partielles d'air sec et de vapeur d'eau, l'humidité absolue ainsi que les masses d'air sec et de vapeur d'eau contenues dans une pièce de volume  $V=5 \times 3 \times 4 \text{ m}^3$ .

A  $T=20^\circ\text{C}$ , on a  $P_{sat}=2337 \text{ Pa}$  dont on déduit  $P_v=1402 \text{ kPa}$  et  $P_a=98598 \text{ Pa}$ . On peut ensuite déterminer l'humidité absolue :

$$x = \frac{\mathcal{M}_v}{\mathcal{M}_a} \frac{P_v}{P - P_v} = 8.83 \text{ g d'eau par kg d'air sec}$$

La vapeur d'eau est considérée comme un gaz parfait et on a donc :

$$m_v = \frac{P_v V}{r_v T} = 621.6 \text{ g}$$

Et à l'aide de l'humidité absolue, on obtient :

$$m_a = \frac{m_v}{x} = 70,42 \text{ kg}$$

### IX.2-c Volume massique de l'air humide :

On peut exprimer le volume massique  $v$  ou la masse volumique  $\rho$  de l'air humide en fonction de l'humidité absolue  $x$  :

$$\rho = \frac{1}{v} = \frac{m_a + m_v}{V} = \frac{m_a}{V} (1 + x) = \frac{P_a \mathcal{M}_a}{RT} (1 + x) = \frac{P}{RT} \phi_a \mathcal{M}_a (1 + x)$$

On a :

$$x = \frac{\phi_v \mathcal{M}_v}{\phi_a \mathcal{M}_a} = \frac{\mathcal{M}_v}{\mathcal{M}_a} \frac{\phi_v}{1 - \phi_v} \Rightarrow \phi_a \mathcal{M}_a = \frac{1}{\frac{1}{\mathcal{M}_a} + \frac{x}{\mathcal{M}_v}}$$

qui implique :

$$\rho = \frac{P}{RT} \left( \frac{1 + x}{\frac{1}{\mathcal{M}_a} + \frac{x}{\mathcal{M}_v}} \right) = \frac{P}{T} \left( \frac{1 + x}{r_a + r_v x} \right) = \frac{P}{r_a T} \left( \frac{1 + x}{1 + \frac{\mathcal{M}_a}{\mathcal{M}_v} x} \right)$$

On peut aisément déduire de cette dernière forme que, comme le rapport des masses molaires est supérieur à l'unité ( $\mathcal{M}_a/\mathcal{M}_v=29/18$ ), l'air humide est moins dense que l'air sec.

### IX.2-d Enthalpie par unité de masse d'air sec :

Comme dans la plupart des évolutions seule la teneur en vapeur d'eau varie dans la composition de l'air humide, il est pratique d'introduire une enthalpie par unité de masse d'air sec. On la note généralement  $h^{27}$  et elle est définie comme :

$$h = h_a + x h_v = C_{P_a}(T - T_0) + x(L_v + C_{P_v}(T - T_0))$$

où  $T_0=0,01^\circ\text{C}$ . On peut constater qu'en la multipliant par la masse d'air sec  $m_a$ , on retrouve bien l'enthalpie de l'air humide.

---

27. bien que cette notation puisse induire des confusions avec l'enthalpie massique définie précédemment

### IX.3 Mesure de l'humidité :

L'état thermodynamique de l'air est fixé par sa température  $T$ , sa pression  $P$  et son humidité absolue  $x$ . Néanmoins cette dernière n'est pas mesurable directement mais peut être déduite du refroidissement de l'air lorsqu'on le sature en vapeur d'eau. C'est méthode est appelée méthode des deux thermomètres et est illustré figure 39. On impose à l'air

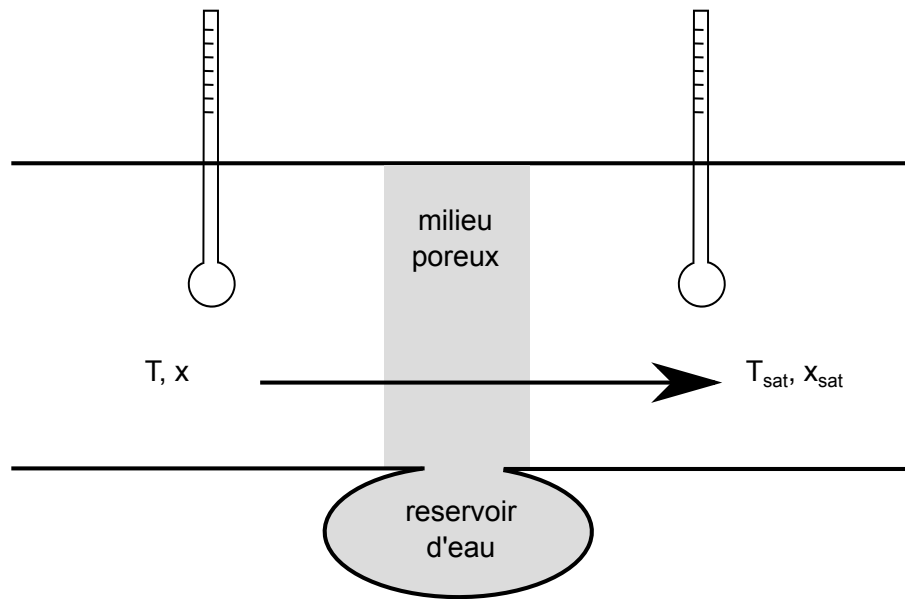


FIGURE 39 – Illustration de la méthode des deux thermomètres

humide de traverser un milieu poreux imbibé d'eau. Au cours de cette traversé l'air se sature en eau et se refroidit. On appelle  $T$  la température sèche et  $T_{sat}$  la température humide. On note  $\dot{m}_l$  le débit massique d'eau vaporisée à la traversée du milieu poreux. Sachant que la masse d'air sec se conserve, la conservation du débit massique de vapeur d'eau implique :

$$\dot{m}_a x_{sat} = \dot{m}_a x + \dot{m}_l \Leftrightarrow \dot{m}_l = \dot{m}_a (x_{sat} - x)$$

La conservation de l'enthalpie (on est dans le cas d'un système ouvert en régime permanent sans apport de travail ou de chaleur utile) s'écrit :

$$\dot{m}_a h_{sat} = \dot{m}_a h + \dot{m}_l h_l$$

où  $h$  est l'enthalpie par unité de masse d'air sec et  $h_l$  l'enthalpie de l'eau liquide dans le milieu poreux. On a donc :

$$h = h_a + x h_v = C_{Pa}(T - T_0) + x(L_v + C_{Pv}(T - T_0))$$

et

$$h_l = C_{Pl}(T - T_0)$$

En combinant avec la conservation de la masse, il vient :

$$C_{Pa}(T_{sat} - T_0) + x_{sat}(L_v + C_{Pv}(T_{sat} - T_0)) = C_{Pa}(T - T_0) \\ + x(L_v + C_{Pv}(T - T_0)) + (x_{sat} - x)C_{Pl}(T - T_0)$$

qui permet d'obtenir :

$$x = \frac{x_{sat}(L_v + C_{Pv}(T_{sat} - T_0) - C_{Pl}(T - T_0)) + C_{Pa}(T_{sat} - T)}{L_v + (C_{Pv} - C_{Pl})(T - T_0)}$$

On peut lire dans les diagrammes ou les tables les valeurs de  $C_{Pl}$ ,  $C_{Pv}$ ,  $L_v$  et  $P_{sat}$  (connaissant  $T_{sat}$ ) et donc en déduire l'humidité absolue.

**exemple :**

On veut déterminer l'humidité relative et l'humidité absolue d'un air à  $P=101,3$  kPa et dont les températures sèche et humide sont respectivement  $25^\circ\text{C}$  et  $20^\circ\text{C}$ .

Connaissant la température froide  $T_{sat}=20^\circ\text{C}$  on a donc la pression de saturation correspondante  $P_{sat} = 2337$  Pa. On en déduit donc  $x_{sat}=14,6$  g de vapeur d'eau par kg d'air sec. On trouve dans les tables  $L_v=2501$  kJ.kg<sup>-1</sup>,  $C_{Pa}=1$  kJ/kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>,  $C_{Pv}=1,82$  kJ/kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et  $C_{Pl}=4,186$  kJ/kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> qui permettent de calculer  $x=12,5$  g de vapeur d'eau par kg d'air sec. Comme

$$x = \frac{\mathcal{M}_v}{\mathcal{M}_a} \frac{P_v}{P - P_v} \text{ et } \psi = \frac{P_v}{P_{sat}}$$

on obtient  $P_v=1999,8$  Pa et  $\psi=85,5\%$ .

## IX.4 Diagramme (h, x) de l'air humide :

On représente dans ce diagramme la température  $T$  en °C en fonction de l'humidité absolue  $x$ . On y représente les courbes de même enthalpie par unité de masse d'air sec et les courbes  $\psi/P$  où la pression  $P$  est exprimée en bar. Ce diagramme est particulièrement utile pour les problèmes liés aux machines frigorifiques qui fonctionnent avec de l'air humide.

A titre d'exemple, considérons une climatisation (qui travaille à pression atmosphérique  $P=1$  bar) qui amène de l'air initialement à  $T_1=5^\circ\text{C}$  et  $\psi_1=30\%$  à une température de  $T_2=25^\circ\text{C}$  et une humidité relative  $\psi_2=60\%$ . Sachant que le débit d'air aspiré est de  $\dot{V}=45$  m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, on souhaite déterminer la puissance de chauffage et le débit d'eau nécessaire. A l'entrée du climatiseur  $T_1=5^\circ\text{C}$  ce qui correspond à une pression de saturation  $P_{sat}(T_1)=871,9$  Pa. On a donc une pression partielle de vapeur d'eau  $P_{v,1} = \psi(T_1)P_{sat}(T_1)=261,6$  Pa. On en déduit  $x_1=1,63$  g de vapeur d'eau par kg d'air sec. Sur le diagramme on peut lire  $h_1=10$  kJ par kg d'air sec. On peut aussi déterminer la masse volumique de l'air humide dans ces conditions :

$$\rho_1 = \frac{P}{RT_1} \left( \frac{1+x}{\frac{1}{\mathcal{M}_a} + \frac{x}{\mathcal{M}_v}} \right) = 1,25 \text{ kg.m}^{-3}$$

En sortie de climatiseur  $T_2=25^\circ\text{C}$  ce qui correspond à une pression de saturation  $P_{sat}(T_2)=3166$  Pa. On a donc une pression partielle de vapeur d'eau  $P_{v,2} = \psi(T_2)P_{sat}(T_2)=1899,6$  Pa. On en déduit  $x_2=12$  g de vapeur d'eau par kg d'air sec. Sur le diagramme on peut lire  $h_2 \simeq 56$  kJ par kg d'air sec.

Comme on doit amener de la chaleur, l'application du premier principe pour un système ouvert donne :

$$\dot{Q} = \dot{m} (h_2 - h_1) = \rho_1 \dot{V} (h_2 - h_1) = 42,1 \text{ kW}$$

On a :

$$\dot{m} = \dot{m}_a (1 + x)$$

dont on déduit  $\dot{m}_a=0,926$  kg.s<sup>-1</sup>,  $\dot{m}_{v,1}=1,51.10^{-3}$  kg.s<sup>-1</sup> et  $\dot{m}_{v,2}=11,11.10^{-3}$  kg.s<sup>-1</sup>. Le débit d'eau à fournir est donc de  $\dot{m}_e = \dot{m}_{v,2} - \dot{m}_{v,1} = 9,61.10^{-3}$  kg.s<sup>-1</sup>

# Diagramme (h, x) de l'air humide

Le diagramme représente les relations existant entre les grandeurs suivantes :

- Humidité absolue  $x$  exprimée en kg H<sub>2</sub>O/kg d'air sec.
- Tendance  $h_x$  en MJQ (+) kg d'air humide, l'état de référence (0) l'on a  $h = 0$  étant l'air sec à 0°C.
- Humidité relative  $\varphi$  par le rapport  $\varphi/100$  où  $p$  est la pression en bars.
- la température  $t$ , en °C.

Les isothermes tracées dans le diagramme ne sont valables que pour un mélange ne contenant pas H<sub>2</sub>O à l'état liquide ou solide. Lorsque le mélange contient H<sub>2</sub>O à l'état liquide ou solide, les isothermes, dites isothermes humides ou isothermes de brouillard pour  $t > 0^\circ\text{C}$  ou isothermes de glace pour  $t < 0^\circ\text{C}$ , ont la direction des droites issues du point O<sub>1</sub> et passent par les points de l'échelle I correspondant à la température.

Le point O<sub>1</sub> sert à déterminer certaines directions lors de la résolution de problèmes de mélanges. L'origine de ces directions est le point O<sub>1</sub>. La graduation de l'échelle II correspond à l'enthalpie en kJ/kg de l'air liquide ou vapeur sèche à un mélange.

