

1 Introduction

1.1 Objet de la thermodynamique

La thermodynamique est une partie de la physique qui traite des relations entre les phénomènes mécaniques, physico-chimiques, électromagnétiques et calorifiques.

C'est une science relativement récente, formalisée vers le milieu du XIX^{ème} siècle (Clausius), elle est née au début de l'ère industrielle. Son domaine a dépassé le cadre des transferts d'énergie en raison de la portée universelle de ses concepts et des principes qui la fondent. Elle s'attache à dégager des concepts généraux en utilisant les propriétés macroscopiques de la matière. Elle s'appuie essentiellement sur le principe de la conservation (quantitative) de l'énergie (1^{er} Principe) et sur son évolution qualitative (second Principe) par l'introduction de la notion d'entropie.

1.2 Vision macroscopique

1.2.1 Deux approches

La thermodynamique peut être abordée suivant deux démarches : soit une approche moléculaire ou atomique basée sur une vision statistique (théorie cinétique des gaz par exemple) soit par une approche macroscopique ou phénoménologique plus adaptée aux situations rencontrées par l'ingénieur.

En effet, on sait que la matière est constituée d'atomes et de molécules en perpétuelle agitation (chaos moléculaire) et en interaction (choc, énergie de liaison, ...). Les mouvements des atomes (molécules) obéissent aux lois universelles de la physique telle que $\sum \text{Forces} = m\gamma$.

Cependant connaître l'état d'un corps nécessite la connaissance de la masse, de la vitesse et de la position de chaque atome à tout instant, ce qui est tout à fait irréaliste.

L'introduction de la vision statistique sur un ensemble de molécules s'impose. Elle conduit à simplifier la réalité moléculaire par l'introduction d'un certain nombre de variables macroscopiques : masse, volumiques et énergétique.

1.2.2 Masse, mole, volume

Pour simplifier considérons un corps simple constitué de molécules identiques de masse élémentaire μ . Par exemple une molécule d'oxygène a une masse : $\mu_{O_2} = 5,31410^{-26} \text{ kg}$.

Si on choisit un volume V contenant n molécules, la masse totale de ce volume est :

$$m = \sum_{i=1}^n \mu_i = n\mu$$

Si le nombre n de molécules est le nombre d'Avogadro : $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ l'ensemble des molécules constitue alors une **mole**. Sa masse M (Masse molaire) est ainsi égale à :

$$M = N \mu = 32 \text{ g}.$$

Le volume occupé par les N molécules est le volume molaire (v^*). Dans des conditions dites standards, c.a.d. sous 1 bar et à 0°C, ce volume est proche de 22,4 litres.

Ainsi si on choisit un volume quelconque V , il contiendra $n = \frac{V}{v^*}$ moles d'oxygène et sa masse totale sera $m = n M$.

On introduit également la notion de volume massique : $v = \frac{V}{m} = \frac{v^*}{M}$ soit $v^* = M v$

et la masse volumique : $\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v}$

1.2.3 Vitesse d'ensemble, quantité de mouvement

Les vecteurs vitesses instantanées des molécules considérées sont tous différents et distribués de façon aléatoire autour d'une valeur moyenne (Vitesse d'ensemble) qui pour des molécules de masses identiques est définie par :

$$\langle \vec{U} \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \vec{U}_i(\mathbf{x}_i, t) \quad \vec{U}_i(\mathbf{x}_i, t) : \text{vitesse instantanée.}$$

Si $\langle \vec{U} \rangle = \mathbf{0}$, on dira que le système est au repos par rapport au repère Galiléen considéré, bien que chaque molécule soit en mouvement.

Plus généralement on définit la vitesse de fluctuation par rapport à la vitesse d'ensemble par la relation suivante : $\vec{u}_i = \vec{U}_i - \langle \vec{U} \rangle$

La quantité de mouvement moyenne se calcule par :

$$\vec{q}_m = \sum \mu_i \vec{U}_i = \mu \sum \vec{U}_i = n\mu \langle \vec{U} \rangle = m \langle \vec{U} \rangle$$

Il n'y a donc aucune ambiguïté pour définir la vitesse d'ensemble et la quantité de mouvement associée. Ce ne sera plus le cas pour le calcul de l'énergie cinétique.

1.2.4 Energie cinétique moyenne, énergie interne

L'énergie cinétique d'ensemble est définie par la somme des carrés des vitesses instantanées :

$$E_{CT} = \frac{n}{2} \mu \sum (\vec{U}_i \cdot \vec{U}_i) = \frac{n\mu}{2} \frac{1}{n} \sum (\vec{U}_i \cdot \vec{U}_i) = \frac{m}{2} \langle \vec{U} \cdot \vec{U} \rangle$$

$$E_{CT} = \frac{m}{2} \langle \vec{U} \cdot \vec{U} \rangle = \frac{m}{2} [\langle \vec{U}^2 \rangle + \langle \vec{u}_i^2 \rangle] = E_c + E$$

L'énergie totale se distingue de l'énergie cinétique du mouvement moyen $E_c = \frac{m}{2} \langle \vec{U} \cdot \vec{U} \rangle$

par un nouveau terme non calculable représenté par la variance des fluctuations de vitesses instantanées. Ce terme est introduit par la vision macroscopique et échappe à notre perception et à nos instruments de mesure. Cette nouvelle variable qui tient compte de l'agitation moléculaire est nommée **énergie interne** et sera notée **E**.

En fait l'énergie interne comptabilise non seulement l'énergie cinétique de translation du mouvement fluctuant mais aussi celles liées aux rotations, aux vibrations et aux interactions moléculaires.

Pour les gaz très dilués la théorie cinétique des gaz conduit à associer l'énergie cinétique d'agitation à la température en introduisant la constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K

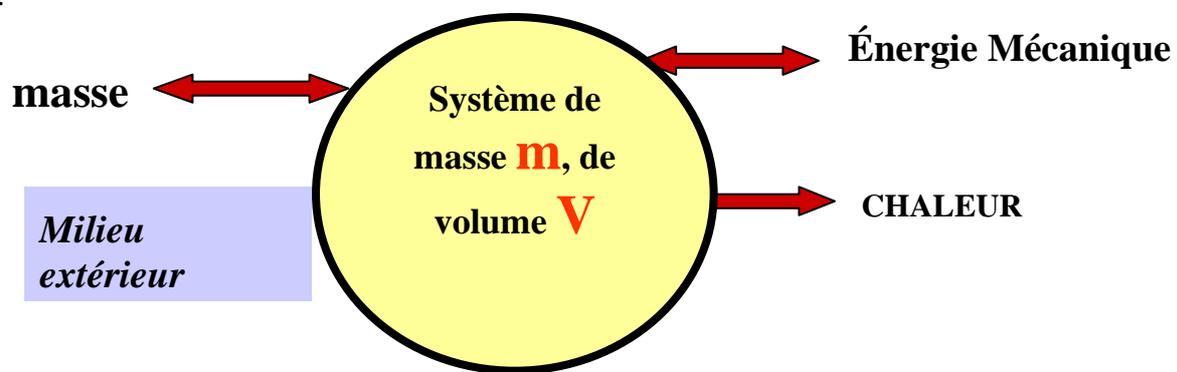
$$E = \frac{m}{2} \langle \vec{u}_i^2 \rangle = \frac{3}{2} m \frac{k_B}{\mu} T$$

Dans ce cas, l'énergie interne n'est fonction que de la température absolue.

1.3 Système thermodynamique

Un système thermodynamique est un ensemble de corps purs ou une réunion de corps, à l'état solide, liquide ou gazeuxⁱ, situé à l'intérieur d'un domaine limité par une frontière réelle ou imaginaire et pouvant subir des évolutions mécaniques, physiques ou chimiques. Sans nuire à la généralité, nous ne considérerons que des systèmes simplesⁱⁱ homogènes et isotropes. Dans ce qui suit nous supposons que ce système est chimiquement neutre et de charge électrique et d'aimantation nulle. La prise en compte des forces de volume sera introduite par la suite et sera limitée aux forces de pesanteur.

La frontière Σ limitant le domaine D peut permettre des échanges de matière, de quantité de mouvement et d'énergie mécanique ou thermique.



Les échanges de masses se produisent soit par convection à travers des surfaces fictives (géométrique) ou par diffusion à travers la paroi. Dans ce cas on dira que le système est ouvert.

Les échanges de quantités de mouvement résultent de l'action des forces de surface et des forces de volume. La notion d'équilibre est généralement établie pour un système immobile par rapport à un référentiel. On admettra par la suite que les notions développées en thermodynamique pourront être étendues aux systèmes en mouvement.

Les échanges d'énergies mécaniques sont associés aux travaux des forces extérieures et les échanges d'énergies thermiques aux flux de chaleur à travers la paroi.

Propriété de la paroi :

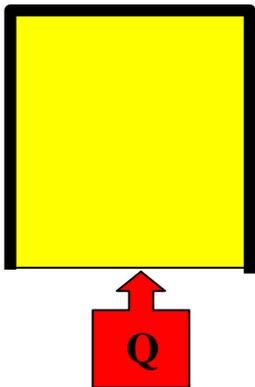
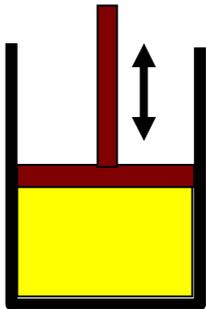
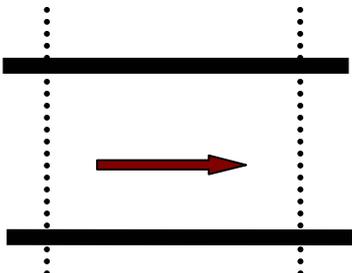
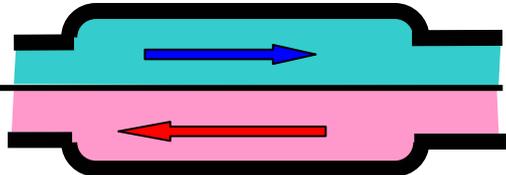
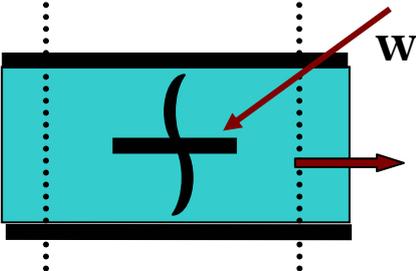
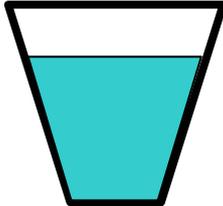
- échange de masse : perméable (système ouvert), imperméable (système fermé)
- échange de travail : déformable, sinon rigide
- transfert d chaleur : diathermane, sinon adiabatique.

Si le système est immobile et si la paroi est à la fois imperméable, rigide et adiabatique, on dira que le système est isolé : aucun apport extérieur.

ⁱ Une phase est une partie d'un système sans paroi matérielle interne dans laquelle on n'observe pas de discontinuités macroscopiques des grandeurs physiques

ⁱⁱ Un système est dit simple lorsqu'il ne comporte aucune paroi interne. Il est dit complexe lorsqu'il est constitué de plusieurs systèmes simples séparés entre eux par des parois

Exemples :

<p>Fermé, rigide, diathermane</p> 	<p>Fermé, déformable, adiabatique</p> 
<p>Ouvert, adiabatique, rigide</p>  <p>Ecoulement en conduite</p>	<p>Ouvert, adiabatique, Globalement rigide</p>  <p>Echangeur de chaleur</p>
<p>Ouvert, adiabatique, mobile</p>  <p>Pompe, turbine</p>	<p>Ouvert, diathermane, mobile</p>  <p>Verre d'eau</p>

1.4 Variables thermodynamiques – Etat d'équilibre

1.4.1 Variables extensives, variables objectives

Un système thermodynamique est défini par un ensemble de variables extensives et objectives.

On dit qu'une variable est extensive si elle possède la propriété d'additivité d'ensemble. Ainsi la masse, le volume, l'énergie interne sont des variables extensives.

Les grandeurs macroscopiques locales telles que la température, la pression, la masse volumique ne peuvent être ajoutées, on dit qu'elles sont intensives.

Une variable est objective si elle est indépendante du référentiel. La vitesse, l'énergie cinétique, la quantité de mouvement ne sont pas objectives. Alors que la pression, la température, l'énergie interne, la masse, le volume sont des variables objectives.

1.4.2 Etat d'équilibre – Variables d'état

Un système est en équilibre thermodynamique s'il est en équilibre mécanique (immobilité par rapport à un observateur) et si toutes les grandeurs macroscopiques y sont constantes, homogènes et isotropes. Pour un fluide en mouvement, on peut étendre l'état d'équilibre thermodynamique à l'échelle locale : c'est l'hypothèse de l'équilibre local utilisé en mécanique des fluides.

Le principe des états d'équilibre suivant n'est pas démontrable;

Un système simple en équilibre est complètement défini au niveau macroscopique par son énergie interne E , son volume V et les masses m_i (ou le nombre de moles n_i) de chacun des constituants. Pour un système mono constituant, il suffit donc de connaître seulement les trois variables extensives (m, V, E). Ces grandeurs constituent donc des variables d'état.

De fait, on peut penser qu'un état d'équilibre sera complètement défini par l'introduction d'une nouvelle grandeur extensive et objective : $S = S(V, E, m_i)$. Cette nouvelle variable nommée entropie sera introduite par le second principe de la thermodynamique.

Une transformation thermodynamique est un ensemble de processus mécaniques, thermiques et physicochimiques qui font passer un système d'un état d'équilibre à un nouvel état d'équilibre.

2 Lois de conservation

Premier principe de la thermodynamique

2.1 Lois de conservation

2.1.1 Définition

On dit qu'une grandeur est conservative si sa variation entre deux instants (deux états) à l'intérieur d'un domaine n'est due qu'à des apports extérieurs. Il n'y a donc pas de production interne de cette grandeur à l'intérieur du domaine lors de son évolution. Pour un système isolé en évolution cette grandeur reste constante.

2.1.2 Conservation de la masse

La masse est une grandeur conservative. Pour un système fermé la masse contenue dans le domaine se conserve au cours du temps :

$$m_D = \int_D \rho d\omega \quad \text{et} \quad \frac{dm_D}{dt} = 0$$

Pour un système ouvert si on note :

- \vec{U} la vitesse du fluide
- \vec{W} la vitesse de la frontière Σ
- \vec{N} la normale extérieure à Σ

La variation de la masse peut s'écrire :

$$\frac{dm_D}{dt} = - \int \rho (\vec{U} - \vec{W}) \cdot \vec{N} d\sigma \quad \text{le second membre représente le flux de masse à travers } \Sigma$$

Par exemple dans le cas d'un écoulement d'un fluide dans une machine rigide ($\vec{W}=0$)

$$\frac{dm_D}{dt} = - \int_{\Sigma} \rho \vec{U} \cdot \vec{N} d\sigma = \int_{S1} \rho_1 U_1 d\sigma - \int_{S2} \rho_2 U_2 d\sigma$$

Flux de masse entrant - Flux de masse sortant



2.1.3 Conservation de la quantité de mouvement

La quantité de mouvement est également conservative pour un système isolé :

$$\vec{M}_D = \int_D \rho \vec{U} d\omega \quad \frac{d\vec{M}_D}{dt} = \mathbf{0}$$

Sur un domaine fluide D en interaction avec le milieu extérieur :

$$\frac{d\vec{M}_D}{dt} = \sum \text{Forces extérieures} = \left[\sum F \text{ ext} \right]_{\text{Volume}} + \left[\sum F \text{ ext} \right]_{\text{Surface}}$$

Exemple : Pour un écoulement de fluide

$$\frac{d\vec{M}_D}{dt} = \frac{d}{dt} \int_D \rho \vec{U} d\omega = \frac{\partial}{\partial t} \int_D \rho \vec{U} d\omega + \int_{\Sigma} \rho \vec{U} \vec{U} \cdot \vec{N} d\sigma = - \int_{\Sigma} p \cdot \vec{N} d\sigma + \int_{\Sigma} \tau \cdot \vec{N} d\sigma + \int_D \rho \vec{g} d\omega$$

2.1.4 Conservation de l'énergie

L'énergie totale définie comme la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie interne est une grandeur conservative : $E_T = E_C + E$.

Pour un système isolé :

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

Pour un système fermé qui peut échanger de l'énergie mécanique et de la chaleur, la variation de l'énergie totale, entre deux états d'équilibre, est égale à la somme des travaux mécaniques et des flux de chaleur à travers la surface fermée qui limite le domaine :

$$\boxed{\Delta E_T = \Delta [E_C + E] = W_{\text{ext}} + Q}$$

W_{ext} Énergie mécanique transférée au système fermé par les forces extérieures de surface et de volume

Q Flux de chaleur à travers la surface Σ (plus éventuellement la chaleur transmise par rayonnement)

Cette expression représente l'énoncé du premier principe de la thermodynamique

2.2 Bilans d'énergie

2.2.1 Bilan d'énergie cinétique

L'énergie cinétique n'est pas une grandeur conservative. Elle s'obtient par exemple pour un fluide en projetant l'équation de quantité de mouvement sur le vecteur vitesse.

La variation d'énergie (ou puissance) cinétique d'un système est égale à la somme des travaux (ou puissance) des forces extérieures et des forces intérieures :

$$\Delta E_C = W_{\text{ext}} + W_{\text{int}}$$

W_{ext} : travail des forces extérieures

W_{int} : travail des forces intérieures $W_{\text{int}} = W_P - |W_F|$

W_P travail des forces élastiques lié à la variation de la masse volumique résultant des forces de pression

W_F : travail des forces de frottement.

Il est toujours négatif et dissipe une part de l'énergie cinétique en chaleur :

2.2.2 Bilan d'énergie interne

L'énergie interne n'est pas conservative puisque la dissipation d'une partie de l'énergie cinétique est un terme source pour l'énergie interne. Suivant les deux équations ci-dessus :

1^{er} Principe $\Delta[E_C + E] = W_{\text{ext}} + Q$

Bilan d'énergie cinétique : $\Delta[E_C] = W_{\text{ext}} + W_{\text{int}} = W_{\text{ext}} + W_P - |W_F|$

Le bilan d'énergie interne s'écrit : $\Delta[E] = Q - W_P + |W_F|$

La variation d'énergie interne résulte du flux de chaleur à travers Σ , du travail des forces élastiques (potentiel) des forces de pression qui peut être positif ou négatif et d'un terme source qui représente la production de chaleur par frottement.

2.3 Diverses expressions du premier principe pour un système fermé

2.3.1 Expression différentielle

Entre deux instants voisins on peut formellement écrire : $dE_T = dE_C + dE = \delta W_{\text{ext}} + \delta Q$

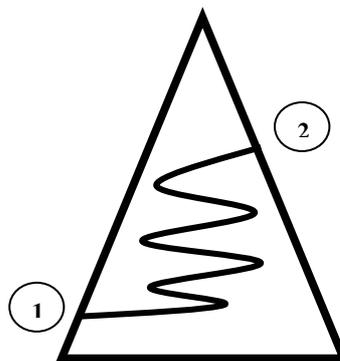
Puisque l'énergie interne ne dépend que de l'état du système (variable d'état) dE est une différentielle totale L'énergie cinétique est également différentiable. Cependant les apports élémentaires de travail et de chaleur δW_{ext} et δQ sont des formes différentielles qui ne dépendent que du "chemin suivi". Cette notion se traduit par :

$$\int_1^2 dE = E_2 - E_1 \quad \text{et} \quad \int_1^2 \delta W = W_{12}$$

Les variations des fonctions d'état ne dépendent que de l'état d'équilibre initial et de l'état d'équilibre final, alors que les formes différentielles δW_{ext} et δQ sont fonction de la nature locale des apports (grandeurs de parcours).

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1$$

$$\int_1^2 dL = L_{12}$$



En particulier pour un cycle on aura :

$$\oint dE_T = \oint \delta W_{\text{ext}} + \oint \delta Q = 0$$

Mais, en général :

$$\oint \delta W_{\text{ext}} \neq 0 \quad \text{et} \quad \oint \delta Q \neq 0$$

2.3.2 Potentiel des forces de volume

Le travail des forces extérieures se décompose en travail des forces de surface W_S et en travail des forces de volume W_V : $W_{\text{ext}} = W_V + W_S$

Si les forces de volume sont uniquement dues à la pesanteur alors le travail élémentaire des forces de gravité s'écrit : $\delta W_{\text{vg}} = m \vec{g} \cdot d\vec{Z}$ avec $\vec{g} = -g \vec{k}$ et $d\vec{Z} = dZ \vec{k}$

On définit l'énergie potentielle élémentaire dE_P par : $dE_P = -\delta W_{\text{vg}} = m g \cdot dZ$

Et l'énergie potentielle : $E_P = -\int \delta W_{\text{vg}} = \int m g \cdot dZ = m g \cdot (Z - Z_0)$

De sorte que le travail des forces de pesanteur peut être représenté par une fonction d'état et le premier principe devient : $dE_C + dE + dE_P = \delta W_S + \delta Q$. Soit entre deux états d'équilibre :

$$\Delta[E_C + E + E_P] = W_S + Q \quad \text{avec} \quad E_P = m g \cdot Z \quad \text{et} \quad E_C = m \frac{U^2}{2}$$

2.3.3 Expression avec des variables intensives

Pour un système fermé de masse m, on définit les variables intensives massiques :

$$v = \frac{V}{m} ; e = E ; e_C = \frac{E_C}{m} = \frac{U^2}{2} ; e_P = \frac{E_P}{m} = g Z ; w_S = \frac{W_S}{m} ; q = \frac{Q}{m}$$

Puisque la masse est constante le premier principe devient :

$$\Delta[e_C + e + e_P] = w_S + q$$

Si on introduit les valeurs molaires, puisque le nombre de moles N est aussi constant :

$$v^* = \frac{V}{N} ; e^* = E ; e_C^* = \frac{E_C}{N} ; e_P^* = \frac{E_P}{N} ; w_S^* = \frac{W_S}{N} ; q^* = \frac{Q}{N}$$

il vient :

$$\Delta[e_C^* + e^* + e_P^*] = w_S^* + q^*$$

2.4 Exemples

2.4.1 Lâchée de balle

On lâche, de 20 mètres de haut, une balle élastique de 50 grammes et de 4 cm de diamètre dans une colonne où le vide a été fait. Elle rebondit sur une surface plane parfaitement rigide et remonte à 15 mètres de haut où sa vitesse s'annule.

Commentez en utilisant le premier principe pour faire des bilans (aucun de frottement sur la balle). Calculer la variation d'énergie interne et la variation de température si l'on admet que l'équation d'état de l'énergie interne de la balle est :

$$E = E_0 + m C (T - T_0)$$

On donne la chaleur massique de la balle : $C = 1,7 \text{ kJ} / \text{Kg} / \text{K}$.

L'application du premier principe sous la forme: $\Delta E + \Delta E_C + m g \Delta z = W_S + Q$

Dans le cas étudié $W_S = 0$ pas de travail des forces extérieures de surface
 $Q = 0$ pas d'apport de chaleur à la balle

Dans chacune des phases, la valeur de la différence énergie exprimée en Joules est alors :

ETATS	m g z (Joules)	Energie cinétique (Joules)	Energie interne (Joules)
-------	-------------------	----------------------------------	--------------------------------

Lâcher de balle	10	0	0
Avant le rebond	0	10	0
Après le rebond	0	7,5	2,5
Vitesse nulle	7,5	0	2,5

Ainsi entre l'état initial et l'état final l'énergie interne de la balle à augmenter de 2,5 Joules c.a.d. qu'au cours du choc le travail des forces intérieures $W_I = -2,5$ Joules. La balle à donc élevée sa température de ΔT

Si on suppose que pour un solide :

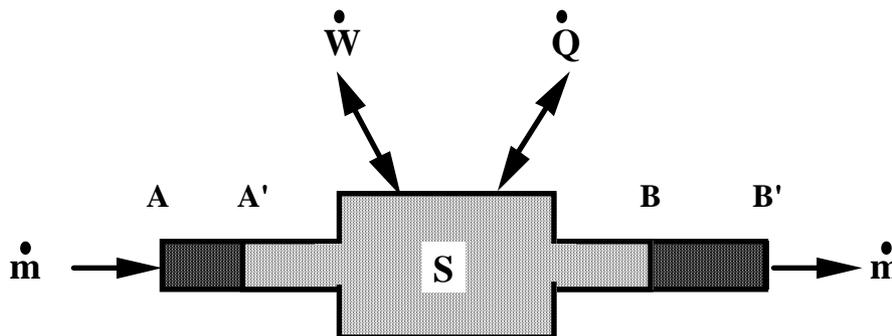
$$\Delta E = m C_v \Delta T \quad \text{avec} \quad C=1700 \text{ J / Kg / deg}$$

L'augmentation de température sera de : $\Delta T = \frac{\Delta E}{m C_v} = 0,03 \text{ degré}$

2.5 Expression du premier principe pour les systèmes ouverts

2.5.1 Système ouvert

Dans les machines thermiques le système thermodynamique échange de la masse avec l'extérieur, c'est donc un système ouvert. Dans ces conditions l'expression du premier principe de la thermodynamique, développée pour les systèmes fermés, doit être reformulée. Une machine ouverte dans un circuit ou un cycle thermodynamique reçoit un travail extérieur utile (ou une puissance) noté \dot{W}_u et un flux de chaleur \dot{Q} .



Considérons le fluide contenu entre la section A (entrée) et B (sortie) et la paroi latérale (imperméable), un flux de masse traverse A et B. Cependant si on ferme le système par les parois A et B à présent mobiles et imperméables, ce nouveau système constitué par les mêmes molécules va se déplacer pendant un temps dt : la paroi A en A' et B en B'. Il est alors possible d'appliquer le premier principe de la thermodynamique à ce système fermé (**D**) non pas entre deux états d'équilibre mais entre un état initial et un état final, entre les deux instants "t" et "t+dt".

À l'instant initial le système S_D^t est constitué par le fluide contenu entre A et B :

$$S_D^t = S^t + S_A$$

À l'instant $t+dt$ le système S_D^{t+dt} est constitué par le fluide contenu entre A' et B' :

$$S_D^{t+dt} = S^{t+dt} + S_B$$

S étant le système limité par A' et B, S_A entre A et A' et S_B entre B et B'.

2.5.2 Bilan de masse.

Si on note m_D la masse totale contenue dans **D**, m la masse de **S**, δm_A la masse contenue dans S_A et δm_B la masse contenue dans S_B .

La masse totale de S_D^t , à l'instant t , est : $m_D^t = m^t + \delta m_A$

La masse totale de S_D^{t+dt} , à l'instant $t+dt$, est : $m_D^{t+dt} = m^{t+dt} + \delta m_B$

Soit puisque : $m_D^{t+dt} = m_D^t$

alors

$m^t + \delta m_A = m^{t+dt} + \delta m_B$
--

En posant : $\dot{m}_A = \frac{\delta m_A}{\delta t}$ et $\dot{m}_B = \frac{\delta m_B}{\delta t}$ il vient $m^{t+dt} - m^t = \delta m_A - \delta m_B = (\dot{m}_A - \dot{m}_B) \delta t$:

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

La variation de la masse dans le système est égale à la différence entre les débits masses d'entrée et de sortie

2.5.3 Bilan d'énergie.

Pour une évolution infinitésimale "dt", on peut assimiler les conditions en A' à celles de A et les conditions en B' à celles de B.

Si on note l'énergie totale : $E_T = E + E_C + mgz$, il vient :

$$E_{TD}^t = E_T^t + \delta E_{TA} \quad \text{avec} \quad \delta E_{TA} = \delta m_A e_{TA}$$

$$E_{TD}^{t+dt} = E_T^{t+dt} + \delta E_{TB} \quad \text{avec} \quad \delta E_{TB} = \delta m_B e_{TB}$$

$$dE_{TD}^t = E_{TD}^{t+dt} - E_{TD}^t$$

$$dE_{TD}^t = E_T^{t+dt} - E_T^t + \delta m_B e_{TB} - \delta m_A e_{TA}$$

soit

$$dE_{TD}^t = dE_T^t + \delta m_B e_{TB} - \delta m_A e_{TA} = \delta W + \delta Q$$

$$dE_T^t = d[m(e + e_c + gz)]$$

$$\delta E_{TA} = \delta m_A \{e_A + e_{cA} + gz_A\}$$

$$\delta E_{TB} = \delta m_B \{e_B + e_{cB} + gz_B\}$$

Évaluation de δW

Le travail élémentaire δW pendant le temps "dt" tient compte non seulement du travail fourni au fluide par la machine : $\delta W_u = \overset{\circ}{W} \mathbf{u} dt$ mais également du travail δW_{AB} des forces de pression sur les parois mobiles A et B. Ce travail est égal à :

$$\delta W_{AB} = -p_A \bar{N}_A S_A d\bar{l}_A - p_B \bar{N}_B S_B d\bar{l}_B = p_A dV_A - p_B dV_B$$

$$dV_A = v_A \delta m_A \quad \text{et} \quad dV_B = v_B \delta m_B$$

$$dW_{AB} = (p_A v_A \delta m_A - p_B v_B \delta m_B)$$

Le premier principe pour les systèmes ouverts devient :

$$dE_T^t + \delta m_B e_{TB} - \delta m_A e_{TA} = \delta W_u + (p_A v_A \delta m_A - p_B v_B \delta m_B) + \delta Q$$

$$dE_T^t + \delta m_B \{e_{TB} + p_B v_B\} - \delta m_A \{e_{TA} + p_A v_A\} = \delta W_u + \delta Q$$

$$dE_T^t + h_{TB} \delta m_B - h_{TA} \delta m_A = \delta W_u + \delta Q$$

$$h_T = e + pv + e_c + gz = h + e_c + gz \quad \text{l'enthalpie totale}$$

$$dE_T^t + [h_B + e_{cB} + gz_B] \delta m_B - [h_A + e_{cA} + gz_A] \delta m_A = \delta W_u + \delta Q$$

en notant $h = e + pv$ l'enthalpie par unité de masse .

Soit pour une évolution temporelle:

en posant $\dot{m}_A = \frac{\delta m_A}{dt}$; $\dot{m}_B = \frac{\delta m_B}{dt}$; $\dot{W}_u = \frac{\delta W_u}{dt}$ et $\dot{Q} = \frac{\delta Q}{dt}$, il vient :

$$\boxed{\frac{dE_T}{dt} + h_{TB} \dot{m}_B - h_{TA} \dot{m}_A = \dot{W}_u + \dot{Q}}$$

2.5.4 Expression du premier principe pour les machines à flux permanent de masse.

Dans le cadre des écoulements permanents, le flux de masse est constant dans le temps.

$$\frac{dm}{dt} = (\dot{m}_A - \dot{m}_B) = 0$$

Une machine à flux permanent de masse dans un circuit ou un cycle thermodynamique reçoit un travail extérieur (ou une puissance) W_u (ou \dot{W}_u) et un flux de chaleur Q (ou \dot{Q}).

En régime permanent, l'état thermodynamique du fluide dans S ne change pas dans le temps, c'est à dire que l'énergie interne E , l'énergie cinétique E_c et l'énergie potentielle sont constantes dans S . L'évolution du système se résume à une évolution entre S_A et S_B . Les masses contenues dans S_A et S_B sont égales .

$$\dot{m}_A = \frac{\delta m_A}{dt} = \dot{m}_B = \frac{\delta m_B}{dt} = \dot{m} \quad \text{soit} \quad \dot{m}[h_{TB} - h_{TA}] = \dot{W}_u + \dot{Q}$$

En posant

$$\dot{W}_u = \frac{\delta W_u}{dt} = \dot{m} w_u \quad \text{et} \quad \dot{Q} = \frac{\delta Q}{dt} = \dot{m} q \quad \text{on a :} \quad \dot{m}[h_{TB} - h_{TA}] = \dot{m}[w_u + q]$$

Expression avec des variables extensives

Si on note : $\dot{H} = \dot{m}h$ et $\dot{E}_c = \dot{m}e_c$

$$\boxed{(\dot{H}_B - \dot{H}_A) + (\dot{E}_{CB} - \dot{E}_{CA}) + \dot{m}g(Z_B - Z_A) = \dot{W}_u + \dot{Q}}$$

- **Expression par unité de débit masse**

$$\boxed{(h_B - h_A) + (e_{CB} - e_{CA}) + g(Z_B - Z_A) = w_u + q}$$

- **Expression différentielle:**

$$\boxed{dh + de_c + gdZ = \delta w_u + \delta q}$$

Le premier principe appliqué aux machines à flux permanent de masse s'exprime entre l'entrée et la sortie de la machine. Il prend une forme équivalente à son application pour les systèmes fermés à condition de remplacer l'énergie interne par l'enthalpie et en prenant en compte le travail utile fourni à la machine à la place des travaux des forces extérieures de surface.

2.6 Exemples d'application pour les systèmes ouverts

3 Second principe de la thermodynamique

3.1 Loi constitutive

Un système thermodynamique est défini par un ensemble de variables extensives et objectives.

On dit que l'on connaît l'état du système si on connaît un nombre minimum de grandeurs permettant de le définir sans ambiguïté. Les grandeurs qui définissent l'état du système sont appelées variables d'état.

Un système fermé en équilibre thermodynamique contenant un corps pur est défini par sa masse (quelles que soient les phases en présence), son volume et son énergie interne.

Pour un corps constitué de n espèces chimiques il est suffisant de connaître $(n+2)$ variables d'état : le volume, l'énergie interne et la masse (m_i) de chaque constituant.

Le second principe introduit une nouvelle variable thermodynamique objective et extensive appelée entropie qui définit l'état du système. La relation entre l'entropie et les variables d'état est appelée la loi fondamentale :

Pour un corps pur :

$$S = S(m, V, E)$$

Pour un corps constitué de n espèces chimiques :

$$S = S(m_i, V, E) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

La loi fondamentale n'est généralement pas connue même pour un corps pur.

Dans des cas particuliers, par exemple pour un gaz constitué de molécules sans interactions "fortes", c'est-à-dire sous faible pression et température modérée, il est possible de donner un modèle mathématique de cette loi.

C'est le modèle du gaz parfait :
$$S(m, V, E) = S(m, V_0, E_0) + m \left[C_v \ln \left(\frac{E}{E_0} \right) + r \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right]$$

3.2 Second principe de la thermodynamique

L'introduction de l'entropie est nécessaire pour connaître l'évolution d'un système hors équilibre vers un état d'équilibre.

Enoncé :

Il existe une fonction S appelée entropie du système définie pour chaque état d'équilibre (fonction d'état) qui possède les propriétés physiques suivantes :

- 1) Elle est extensive
- 2) C'est une fonction continue et différentiable des variables d'état. Elle est concave par rapport aux variables E , V et m .
- 3) C'est une fonction monotone croissante de l'énergie interne E .
- 4) Les valeurs prises par les variables d'état, pour un système simple à l'équilibre, sont celles qui maximisent l'entropie S parmi tous les états d'équilibre (possibles) contraint du système.

Examinons chacune des propriétés de l'entropie

3.2.1 Extensivité

Considérons un système homogène et isotrope en équilibre de masse m , de volume V et d'énergie interne E . Divisons ce système en " k " parties égales.

Pour chaque sous système les valeurs des variables extensives sont $\frac{m}{k}, \frac{V}{k}, \frac{E}{k}$. et l'entropie

de chaque partie est :

$$S_i = S\left[\frac{m}{k}, \frac{V}{k}, \frac{E}{k}\right]$$

Puisque S est extensive

$$S = \sum_{i=1}^k S_i = k S_i = k S\left[\frac{m}{k}, \frac{V}{k}, \frac{E}{k}\right]$$

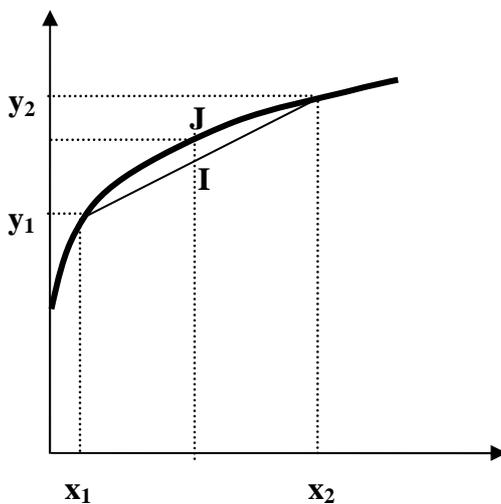
Posons $\alpha = \frac{1}{k}$

$$S[\alpha m, \alpha V, \alpha E] = \alpha S[m, V, E]$$

Cette relation prouve que S est une fonction homogène du premier ordre par rapport aux variables E, V et m .

3.2.2 Concavité

Une fonction $y=F(x)$ est concave si dans le repère (x, y) sa concavité est dirigée à l'inverse de l'axe des ordonnées (y)



Choisissons deux points quelconques (x_1, y_1) et (x_2, y_2)

$$I \left[\frac{x_1 + x_2}{2}, \frac{y_1 + y_2}{2} \right]$$

$$J \left[\frac{x_1 + x_2}{2}, F\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) \right]$$

Pour une fonction concave $y=F(x)$
 $y_I < y_J$

Il en résulte

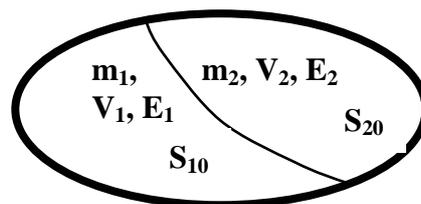
$$\frac{F(x_1) + F(x_2)}{2} < F\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right)$$

Application à l'entropie $S(m, V, E)$

Considérons un système complexe isolé constitué de deux sous systèmes d'états d'équilibre différents, séparés par une membrane rigide, imperméable et adiabatique.

Lors de la suppression de la membrane, on obtient un nouveau état tel que :

$$m = \frac{m_1 + m_2}{2}, V = \frac{V_1 + V_2}{2}, E = \frac{E_1 + E_2}{2}$$



La propriété de concavité par rapport à m, V et E conduit à :

$$S(m_1, V_1, E_1) + S(m_2, V_2, E_2) \leq 2 S\left[\frac{m_1 + m_2}{2}, \frac{V_1 + V_2}{2}, \frac{E_1 + E_2}{2}\right]$$

Puisque S est une fonction homogène du premier ordre :

$$S(m_1, V_1, E_1) + S(m_2, V_2, E_2) \leq S[m_1 + m_2, V_1 + V_2, E_1 + E_2]$$

Soit $S = S_1 + S_2 \geq S_{10} + S_{20} = S_0$ ou $S(t_{\text{final}}) \geq S(t_0)$

Ainsi, pour un système isolé, l'entropie du système complexe est supérieure à l'entropie de chacun des sous systèmes. Ou plus généralement, n système isolé en évolution temporelle à partir d'un état initial est tel que $\frac{dS}{dt} \geq 0$.

L'augmentation d'entropie ΔS_i est associée à une production d'entropie interne au système. L'hypothèse : $\Delta S_i = 0$ conduit à estimer que la transformation est réversible, cette supposition est généralement fautive ou plus ou moins justifiée.

3.2.3 Température

S est une fonction monotone croissante de E se traduit par : $\left[\frac{\partial S}{\partial E}\right]_{V,m} > 0$ ou $\left[\frac{\partial E}{\partial S}\right]_{V,m} > 0$ et conduit à la définition d'une nouvelle variable intensive la température absolue exprimé en

Kelvin $T = \left[\frac{\partial E}{\partial S}\right]_{V,m}$ elle est strictement positive.

La température est directement dérivée de l'entropie. On dira que S et T sont des variables thermodynamiques conjuguées

3.2.4 Pression

De même, on posera comme définition de la pression au sens de la thermodynamique par :

$$p = -\left[\frac{\partial E}{\partial V}\right]_{S,m}$$

La pression s'exprime en Pascal (ou en bar) par rapport à la pression de référence $p = 0$, elle est généralement positive, mais rien n'est postulé par le second principe sur son signe.

Est-il possible d'observer des pressions négatives ? La réponse est affirmative.

3.2.5 Potentiel chimique

On définit finalement le potentiel chimique μ par : $\mu = \left[\frac{\partial E}{\partial m}\right]_{V,S}$

Cette notion sera essentielle dans le cas des mélanges de plusieurs espèces chimiques de masse respectives m_i :

Dans ce cas on définit un potentiel chimique pour chaque espèce : $\mu_i = \left[\frac{\partial E}{\partial m}\right]_{V,S,mi \neq mj}$

3.3 Relations dérivées de la loi fondamentale

3.3.1 Relation de Gibbs

IL est évident que si : $S(\mathbf{m}_i, \mathbf{V}, \mathbf{E})$ (formulation entropique) alors $\mathbf{E}(\mathbf{m}_i, \mathbf{V}, \mathbf{S})$ (formulation énergétique). Exprimons la différentielle de E par rapport à ses variables extensives ($i=1,k$) :

$$dE = \left[\frac{\partial E}{\partial S} \right]_{\mathbf{V}, \mathbf{m}_i} dS + \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_{\mathbf{S}, \mathbf{m}_i} dV + \sum_{i=1}^k \left\{ \left[\frac{\partial E}{\partial m_i} \right]_{\mathbf{V}, \mathbf{S}, \mathbf{m}_i \neq \mathbf{m}_j} d\mathbf{m}_i \right\}$$

Par identification on obtient l'équation de GIBBS :

$$\boxed{dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i d\mathbf{m}_i}$$

Remarquons que pour un système à un seul corps et à masse constante l'équation de GIBBS devient :

$$\boxed{dE = TdS - dV} \quad \text{ou} \quad \boxed{de = Tds - dv}$$

Suivant l'équation de GIBBS on dira que les couples de variables (S, T), (V, -p) et (\mathbf{m}_i, μ_i) sont des variables conjuguées.

3.3.2 Relation d'Euler

On sait que E est une fonction homogène du premier ordre, il en résulte (voir rappels) que :

$$E = S \left[\frac{\partial E}{\partial S} \right]_{\mathbf{V}, \mathbf{m}_i} + V \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_{\mathbf{S}, \mathbf{m}_i} + \sum_{i=1}^k \left\{ \mathbf{m}_i \left[\frac{\partial E}{\partial \mathbf{m}_i} \right]_{\mathbf{V}, \mathbf{S}, \mathbf{m}_i \neq \mathbf{m}_j} \right\} \quad \text{soit}$$

$$E = TS - pV + \sum_{i=1}^k \{ \mathbf{m}_i \mu_i \} \quad \text{Relation d'EULER}$$

3.3.3 Relation de GIBBS-DUHEM

En différentiant l'équation d'EULER et par différence avec l'équation de GIBBS, on obtient la relation de GIBBS-DUHEM :

$$SdT - Vdp + \sum \mathbf{m}_i d\mu_i = 0$$

Cette relation montre que les variables $\{\mu_i, p, T\}$ ne sont pas indépendantes.

En particulier pour un corps unique : $SdT - Vdp + m\mu = 0$ ou $\mu = -sdT + vdp$

3.3.4 Equations d'état

Ceux sont les équations qui permettent d'exprimer une variable thermodynamique en fonction des (k+2) variables d'état. Elles se présentent sous la forme :

$$T = T[\mathbf{S}, \mathbf{V}, \mathbf{m}_i], \quad p = p[\mathbf{S}, \mathbf{V}, \mathbf{m}_i], \quad \mu_i = \mu_i[\mathbf{S}, \mathbf{V}, \mathbf{m}_i]$$

C'est trois équations ne sont pas indépendantes puisque elles sont liées par la relation de Gibbs-Duhem.

3.3.5 Exemple : modèle du gaz parfait

Le modèle du gaz parfait peut être défini par une seule équation : sa relation fondamentale:

$$S(m, V, E) = S(m, V_0, E_0) + m \left[C_v \text{Ln} \left(\frac{E}{E_0} \right) + r \text{Ln} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right]$$

C_v et r sont des constantes caractéristiques du gaz considéré.

L'expression différentielle de S s'écrit :

$$dS = m C_v \frac{dE}{E} + r \frac{dV}{V}$$

Par identification avec la relation de GIBBS mise sous la forme : $dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV$

On obtient les expressions suivantes :

$$T = \frac{E}{m C_v} \quad \text{soit} \quad E = m C_v T \quad (\text{loi de Joule})$$

$$\frac{p}{T} = \frac{m r}{V} \quad \text{soit} \quad p V = m r T \quad (\text{loi de Mariotte})$$

En fait les relation d'états correspondantes sont :

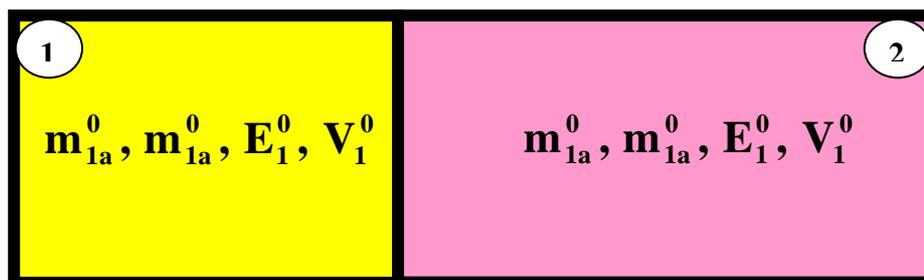
$$T = \frac{E}{m C_v} \quad \text{et} \quad p = \frac{r}{C_v} \frac{E}{V} \quad \text{ou} \quad p = (\gamma - 1) \frac{E}{V} \quad \text{avec} \quad C_v = (\gamma - 1) r$$

3.4 Equilibre thermodynamique

Les conditions d'équilibres mutuels des systèmes sont bien illustrées par le problème fondamental de la thermodynamique suivant.

Considérons un système isolé du milieu extérieur comprenant deux sous-systèmes séparés par une membrane. Que se passe-t-il quand la membrane intérieure est supprimée.

Chaque sous-système (respectivement notés "1" et "2") est en équilibre d'énergies internes : E_1^0 et E_2^0 et de volumes V_1^0 et V_2^0 . Ils contiennent les deux mêmes espèces chimiques notées "a" et "b" de masses respectives m_{1a}^0, m_{1b}^0 et m_{2a}^0, m_{2b}^0 .



A l'instant initial, l'état d'équilibre de chaque sous-système est défini par leur entropie.

$$S_1^0 = S[m_{1a}^0, m_{1a}^0, E_1^0, V_1^0] \text{ et } S_2^0 = S[m_{2a}^0, m_{2a}^0, E_2^0, V_2^0]$$

L'énergie interne du système : $E^0 = E_1^0 + E_2^0$

Son volume est : $V^0 = V_1^0 + V_2^0$

La masse de chaque espèce chimique : $m_a^0 = m_{1a}^0 + m_{2a}^0$ et $m_b^0 = m_{1b}^0 + m_{2b}^0$

L'entropie initiale du système est : $S^0 = S_1^0 + S_2^0$

Quand la membrane intérieure est supprimée, le système va évoluer dans le temps vers un nouvel équilibre.

Puisque le système est isolé les variables extensives du système, autres que l'entropie, se conservent :

$$E_1 + E_2 = E^0 = E_1^0 + E_2^0 ; V_1 + V_2 = V^0 = V_1^0 + V_2^0 ; \\ m_{1a} + m_{2a} = m_{1a}^0 + m_{2a}^0 = m_a^0 \text{ et } m_{1b} + m_{2b} = m_{1b}^0 + m_{2b}^0 = m_b^0$$

Pour l'entropie suivant les conséquences du second principe pour les systèmes isolés en évolution :

$$S = S_1 + S_2 > S_1^0 + S_2^0 = S^0$$

L'état d'équilibre final sera atteint pour $dS = 0$

Calculons la différentielle de S : $dS = dS_1 + dS_2$

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_1}{\partial m_{a1}} dm_{a1} + \frac{\partial S_1}{\partial m_{b1}} dm_{b1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 + \frac{\partial S_2}{\partial m_{a2}} dm_{a2} + \frac{\partial S_2}{\partial m_{b2}} dm_{b2}$$

Puisque : $dE_1 + dE_2 = 0 ; dV_1 + dV_2 = 0 ; dm_{a1} + dm_{a2} = 0 ; dm_{b1} + dm_{b2} = 0$

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial m_{a1}} - \frac{\partial S_2}{\partial m_{a2}} \right) dm_{a1} + \left(\frac{\partial S_1}{\partial m_{b1}} - \frac{\partial S_2}{\partial m_{b2}} \right) dm_{b1}$$

Avec l'introductions des variables intensives :

$$T_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial S_i} \right)_{V_i, m_i} ; p_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial V_i} \right)_{S_i, m_i} ; \mu_{ai} = \left(\frac{\partial E_i}{\partial m_{ai}} \right)_{S_i, V_i, m_{aj} \neq m_{ai}} ; \mu_{bi} = \left(\frac{\partial E_i}{\partial m_{bi}} \right)_{S_i, V_i, m_{bj} \neq m_{bi}}$$

En faisant référence à l'équation de GIBBS écrite sous la forme générique :

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV_1 - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dm_i \text{ Il vient :}$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_{a1}}{T_1} - \frac{\mu_{a2}}{T_2} \right) dm_{a1} - \left(\frac{\mu_{b1}}{T_1} - \frac{\mu_{b2}}{T_2} \right) dm_{b1}$$

L'état d'équilibre final étant atteint pour $dS = 0 \quad \forall dE_1, \forall dV_1, \forall dm_{a1}, \forall dm_{b1}$

On conclut à :

L'équilibre thermique correspond à

$$T_1 = T_2$$

L'équilibre mécanique correspond à

$$p_1 = p_2$$

L'équilibre chimique correspond à

$$\mu_{a1} = \mu_{a2} \quad \text{et} \quad \mu_{b1} = \mu_{b2}$$

4 Coefficients thermodynamiques

4.1 Définitions

On peut décrire un corps pur par un ensemble de six coefficients thermodynamiques remarquables que l'on peut classer en trois catégories : thermiques, mécaniques et mixtes. La connaissance de seulement trois de ces coefficients thermodynamiques est suffisante pour modéliser le corps. Formellement, ces coefficients ne sont pas constants. Ils dépendent de la pression et de la température. Dans la pratique, ils sont disponibles pour tous les corps sous forme de tables ou de formules semi-empiriques établies à partir de banques de données expérimentales.

4.1.1 Coefficients thermiques

Ils sont représentés par les chaleurs massiques :

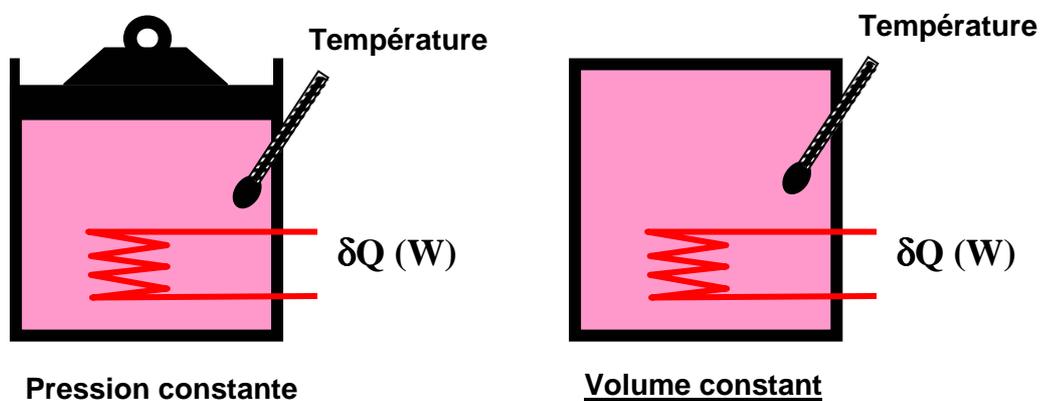
- à volume constant

$$C_v = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$$

- à pression constante

$$C_p = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$$

Remarquons que pour une transformation réversible la quantité TdS représente le flux de chaleur fourni au corps. Ainsi ces deux coefficients thermiques sont respectivement associés à la quantité de chaleur nécessaire pour élever une masse de un kilogramme de un degré en maintenant le volume constant ou la pression constante. C_v et C_p s'expriment en J/kg /K.



On définit également :

- à volume constant

$$C_v^* = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial s^*}{\partial T} \right)_v$$

- à pression constante

$$C_p^* = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial s^*}{\partial T} \right)_p$$

Ces deux coefficients thermiques sont respectivement associés à la quantité de chaleur nécessaire pour élever une mole de un degré à volume constant ou la pression constante.

C_v^* et C_p^* s'expriment en J / mole /K

4.1.2 Coefficients mécaniques

Ils sont représentés par des coefficients de compressibilité :

- à température constante

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v^*} \left(\frac{\partial v^*}{\partial p} \right)_T$$

- à entropie constante

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = -\frac{1}{v^*} \left(\frac{\partial v^*}{\partial p} \right)_s$$

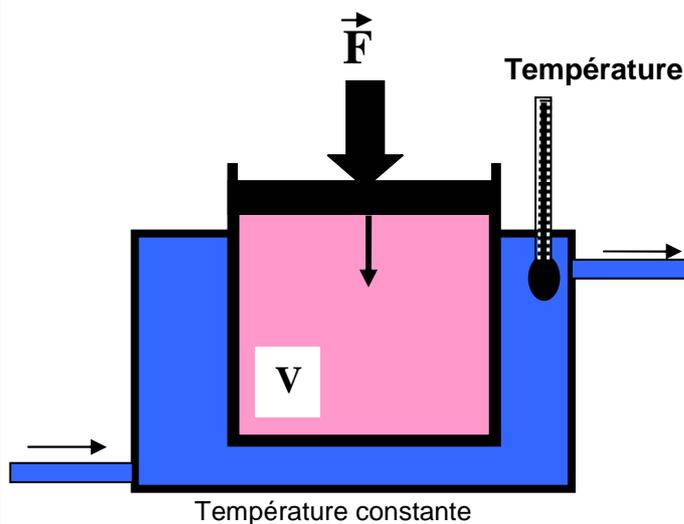
Ils s'expriment en Pa⁻¹

On réalise une compression à température constante.

On maintient la température constante par un écoulement d'eau par exemple.

On mesure la pression $p = \frac{F}{S}$

et la variation de volume au cours du temps et on trace la courbe V(p). Puis on déduit le coefficient de compressibilité à température constante.



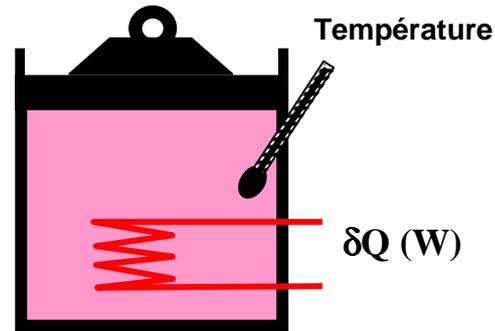
4.1.3 Coefficients mixtes

On définit également :

- Coefficient de dilatation à pression constante:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

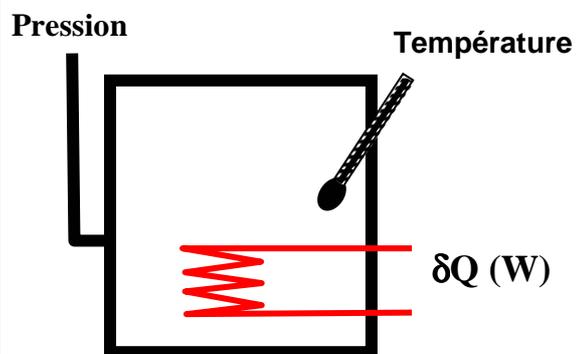
On mesure la variation de volume à pression constante due à un échauffement par une résistance électrique. On mesure également la température et à partir de la courbe $V(T)$ on déduit pour chaque température et pour plusieurs essais à des pressions différentes la valeur de $\alpha(p, T)$.



- Coefficient d'augmentation de pression à volume constant

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

On mesure la variation de pression à volume constant due à un échauffement par une résistance électrique. On mesure également la température et à partir de la courbe $p(T)$ on déduit pour chaque température et pour plusieurs essais à des pressions différentes la valeur de $\beta(p, T)$.



4.2 Exemple du gaz parfait

Pour un gaz parfait C_p et C_v sont des constantes. Si on introduit l'exposant isentropique

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p^*}{C_v^*} \text{ et la constante de Mayer : } R = C_p^* - C_v^* = 8,315 \text{ J/mole/K ou}$$

$$r = C_p - C_v = \frac{R}{M} \text{ J/kg/K } M \text{ (masse molaire du gaz)}$$

$$\text{On montre facilement que } \alpha = \beta = \frac{1}{T}, \quad K_T = \frac{1}{p} \text{ et } K_S = \frac{1}{\gamma p}$$

4.3 Relations de Maxwell, carré de Bohr

Pour un corps pur seulement trois des six coefficients sont indépendants. Il existe donc trois relations de dépendances permettant d'exprimer certains coefficients en fonction des autres. Pour trouver ces relations, il est nécessaire d'introduire des relations entre certaines dérivées partielles.

Pour trouver ces relations on peut utiliser, par exemple l'équation de GIBBS.

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

Puisque dE est une différentielle totale et la définition de T et p, il vient :

$$\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) \right] = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \quad \left[\frac{\partial(-p)}{\partial S} \right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \right] = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \quad \text{soit la relation}$$

$$\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_{S,mi} = - \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_{V,mi}$$

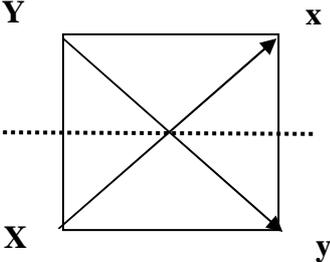
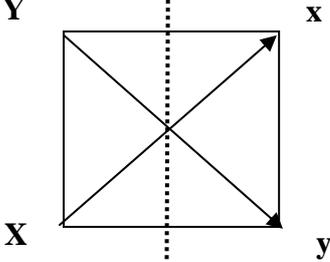
On pourrait à partir de divers changements de variables obtenir d'autres relations. En fait, ces relations se présentent sous une forme que l'on peut généraliser de la façon suivante :

A partir de la relation de Gibbs on introduit la notion de variables conjuguées telles que :

(S, T) , $(V, -p)$, (m_i, μ_i) soit sous la forme de (X, x) une variable extensive et sa variable intensive associée. Les relations de Maxwell n'existent que pour les variables conjuguées.

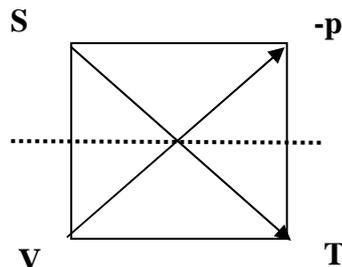
Un moyen mnémotechnique de retrouver toutes les relations de Maxwell est de faire appel à la technique du carré magique de Born.

Si (X, x) et (Y, y) sont deux couples de variables conjuguées alors :

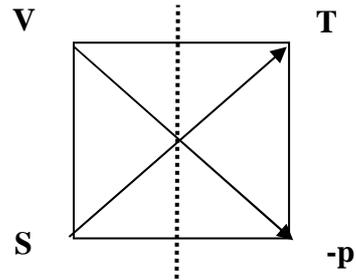
$\left[\frac{\partial Y}{\partial x} \right]_y = \left[\frac{\partial X}{\partial y} \right]_x$	$\left[\frac{\partial Y}{\partial X} \right]_y = - \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_x$
	
Effet miroir soit signe plus	Pas d'effet miroir soit signe moins

Exemple

$$\left[\frac{\partial S}{\partial(-p)} \right]_T = + \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p$$



$$\left[\frac{\partial V}{\partial S} \right]_p = - \left[\frac{\partial T}{\partial (-p)} \right]_s = \left[\frac{\partial T}{\partial p} \right]_s =$$



4.4 Rappels mathématiques sur les variables liées Propriétés des différentielles

4.4.1 Propriété 1

Si nous considérons l'équation d'état sous la forme explicite de la forme :

$$Z = Z(X, Y)$$

La différentielle totale :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X dY$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X \right]_Y = \left[\frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y \right]_X$$

ou sous forme plus condensée

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X}$$

4.4.2 Propriété 2 : Relations de dépendances

Pour les variables X, Y, et Z

$$\left[\frac{\partial Z}{\partial Y} \right]_X \cdot \left[\frac{\partial Y}{\partial Z} \right]_X = 1 \quad \left[\frac{\partial Y}{\partial Z} \right]_X \left[\frac{\partial Z}{\partial X} \right]_Y \left[\frac{\partial X}{\partial Y} \right]_Z = -1$$

Puisque les variables X, Y et Z ne sont pas indépendantes, on peut écrire pour chacune :

$$Z = Z(X, Y) \quad \text{soit} \quad dZ = \left[\frac{\partial Z}{\partial X} \right]_Y dX + \left[\frac{\partial Z}{\partial Y} \right]_X dY \quad (A1)$$

$$X = X(Y, Z) \quad \text{soit} \quad dX = \left[\frac{\partial X}{\partial Y} \right]_Z dY + \left[\frac{\partial X}{\partial Z} \right]_Y dZ \quad (A2)$$

$$Y = Y(X, Z) \quad \text{soit} \quad dY = \left[\frac{\partial Y}{\partial X} \right]_Z dX + \left[\frac{\partial Y}{\partial Z} \right]_X dZ \quad (A3)$$

Si dans A1 on remplace la différentielle de dX par A2 alors :

$$dZ = \left[\frac{\partial Z}{\partial X} \right]_Y \left[\left[\frac{\partial X}{\partial Y} \right]_Z dY + \left[\frac{\partial X}{\partial Z} \right]_Y dZ \right] + \left[\frac{\partial Z}{\partial Y} \right]_X dY$$

$$dZ = \left[\left[\frac{\partial Z}{\partial Y} \right]_X + \left[\frac{\partial Z}{\partial X} \right]_Y \left[\frac{\partial X}{\partial Y} \right]_Z \right] dY + \left[\frac{\partial Z}{\partial X} \right]_Y \left[\frac{\partial X}{\partial Z} \right]_Y dZ$$

Par identification des deux membres :

$$\left[\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Y}} \left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Z}} \right]_{\mathbf{Y}} = 1 \quad (\text{A4})$$

$$\left[\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \mathbf{Y}} \right]_{\mathbf{X}} + \left[\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Y}} \left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right]_{\mathbf{Z}} = 0 \quad (\text{A5})$$

La relation (A5) peut encore être écrite en tenant compte de (A4):

$$\left[\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{Z}} \right]_{\mathbf{X}} \left[\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Y}} \left[\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right]_{\mathbf{Z}} = -1 \quad (\text{A6})$$

4.4.3 Propriété 3

On peut montrer également que les propriétés précédentes conduisent à la relation :

Si A est une fonction de X,Y et si X,Y et Z sont trois variables dépendantes alors :

$$\left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Z}} = \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Y}} + \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{Y}} \right]_{\mathbf{X}} \left[\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Z}}$$

Si $A = A(X, Y)$ alors écrivons que c'est aussi une fonction : $A = A(X, Z)$

$$dA = \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Y}} dX + \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{Y}} \right]_{\mathbf{X}} dY \quad (\text{A7})$$

$$dA = \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Z}} dX + \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{Z}} \right]_{\mathbf{X}} dZ \quad (\text{A8})$$

explicitons dY suivant dX et dZ

$$dY = \left[\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Z}} dX + \left[\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{Z}} \right]_{\mathbf{X}} dZ$$

$$dA = \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Y}} dX + \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{Y}} \right]_{\mathbf{X}} \left[\left[\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Z}} dX + \left[\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{Z}} \right]_{\mathbf{X}} dZ \right]$$

$$dA = \left[\left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Y}} + \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{Y}} \right]_{\mathbf{X}} \left[\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Z}} \right] dX + \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{Y}} \right]_{\mathbf{X}} \left[\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{Z}} \right]_{\mathbf{X}} dZ$$

Par identification

$$\left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Z}} = \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Y}} + \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{Y}} \right]_{\mathbf{X}} \left[\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{Z}} \quad (\text{A9})$$

$$\left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{Z}} \right]_{\mathbf{X}} = \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{Y}} \right]_{\mathbf{X}} \left[\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{Z}} \right]_{\mathbf{X}} \quad (\text{A10})$$

Exemple :

$$\left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{V}} \right)_{\mathbf{T}} = \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{V}} \right)_{\mathbf{S}} + \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{S}} \right)_{\mathbf{V}} \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{V}} \right)_{\mathbf{T}} = -\mathbf{p} + \mathbf{T} \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{T}} \right)_{\mathbf{V}} = -\mathbf{p} + \beta \mathbf{T} \mathbf{p}$$

4.5 Relations entre les coefficients thermodynamiques

4.5.1 Exposant isentropique

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s}{\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{K_T}{K_S}$$

$$\text{car } C_v = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v ; \quad C_p = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p ; \quad K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{et} \quad K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s$$

La connaissance de γ , C_p et K_T permet de connaître C_v et K_S

Remarque : La célérité des ondes sonores dans un milieu de masse volumique ρ s'exprime par

$$C_0^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s \quad \text{propagation isentropique des ondes de pression.}$$

$$\text{Or } \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial \rho}\right) = -\frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\frac{v}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{1}{\rho K_S} \quad \text{soit} \quad C_0^2 = \frac{1}{\rho K_S}$$

Pour les corps peu compressibles (liquides) C_0 est très grande (pour l'eau $C_0=1\,400$ m/s)

$$\text{Pour l'air, avec le modèle gaz parfait, } K_S = \frac{1}{\gamma p} \quad \text{et} \quad C_0^2 = \frac{1}{\rho K_S} = \gamma \frac{p}{\rho} = \gamma r T \quad (C_0=300 \text{ m/s})$$

4.5.2 Coefficients de dilatation

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{V} (K_T V) (\beta p)$$

$$\text{avec } \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \text{et} \quad K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{soit}$$

$$\boxed{\alpha = \beta K_T p}$$

4.5.3 Relation de Mayer

$$C_p = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{T}{m} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] = C_v + \frac{T}{m} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = C_v + \frac{T}{m} \alpha \beta p V$$

$$\text{avec } C_v = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \text{et} \quad \left[\frac{\partial S}{\partial v}\right]_T = \left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_v$$

$$\boxed{C_p = C_v + \frac{\alpha^2 p v T}{K_T}}$$

relation de Mayer

4.6 Equations d'état sous formes différentielles

L'équation d'état $E = E(S, V, m)$ n'est bien adaptée pour des applications pratiques. On va donc s'orienter vers une formulation en fonction des variables mesurables telles que la pression et la température. Les expressions de $V(m, p, T)$, $E(m, T, v)$, $H(m, T, p)$ et $S(m, T, p)$ développées ci-dessous sont sous forme différentielles et font références aux coefficients thermodynamiques introduits précédemment.

4.6.1 Volume

L'expression différentielle pour un système fermée de $V(m, p, T)$ est :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad \text{soit} \quad \frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \alpha dT - K_T dp$$

$$\boxed{\frac{dv}{v} = \alpha dT - K_T dp \quad \text{avec} \quad v = \frac{1}{\rho}}$$

Ainsi un système sera à masse volumique constante seulement si : il est incompressible et indilatable.

4.6.2 Energie interne

L'expression différentielle pour un système fermée de $V(m, T, v)$ est :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{avec:}$$

- les définitions de $T = \left[\frac{\partial E}{\partial S} \right]_{v,m}$, $p = - \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_{S,m}$
 - l'expression de $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$ $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = T \frac{m C_v}{T} = m C_v$
 - l'expression de $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -p + \beta p T$
- car $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \beta p$

On obtient :

$$\boxed{dE = m [C_v dT - (1 - \beta T) p dv]}$$

4.6.3 Enthalpie

L'expression différentielle de l'enthalpie $H(m, T, p) = E + p V$ est :

$$dH = dE + p dV + V dp = m C_v dT - p dV + \beta T p dV + p dV + V dp = m C_v dT + \beta T p dV + V dp$$

$$\text{or} \quad \frac{dV}{V} = \alpha dT - K_T dp$$

$$dH = mC_v dT + \beta T p V \alpha dT - \beta T p V k_T dp + V dp$$

en utilisant les relations entre coefficients il vient :

$$dH = m [C_p dT + (1 - \alpha T) v dp]$$

4.6.4 Entropie

Puisque $dH = TdS + Vdp$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp = m \left[C_p \frac{dT}{T} - \alpha v dp \right]$$

Autre forme en utilisant E :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp = m \left[C_v \frac{dT}{T} - \beta p v p \right]$$

4.7 Potentiels thermodynamiques

On définit également d'autres potentiels thermodynamiques :

- L'énergie libre $F = E - T S$
- L'enthalpie libre $G = H - T S$

A partir de ces expressions on peut définir des équations différentielles semblables à celle de Gibbs :

- $dF = - p dV - S dT$
- $dG = +V dp - S dT$

À partir de l'équation d'Euler : $E = T S - pV + \mu m$,

on remarque que le potentiel chimique : $m \mu = E + pV - T S = H - T S = G$

L'enthalpie libre massique est formellement identique au potentiel chimique $\mu = g$

On a introduit trois potentiels chimiques supplémentaires (H, F et G) qui peuvent être préférables à l'énergie interne dans certaines applications.

Par exemple l'enthalpie pour les systèmes ouverts ou isobares, l'enthalpie libres dans le cas des équilibres chimiques,...

Chaque potentiel à sa propre équation de Gibbs, mais il n'existe qu'une seule équation de Gibbs – Duhem :

$$SdT - Vdp + m\mu = 0$$

5 Les systèmes à un seul constituant

5.1 Les modèles de gaz

5.1.1 Modèle du gaz parfait (rappel)

Pour les gaz ou vapeur sous des pressions et des températures modérées c'est-à-dire pour des états éloignés de la courbe de changement de phase liquide vapeur, les interactions entre les molécules restent faibles ou négligeable. Dans ce cas il est possible de représenter le gaz par le modèle dit du gaz parfait.

Il peut être décrit soit par :

- Par son équation fondamentale : $S(m, V, E)$

$$S(m, V, E) = S(m, V_0, E_0) + m \left[C_v \ln \left(\frac{E}{E_0} \right) + r \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right]$$

- Avec les variables intensive $s(T, p)$

$$s(T, p) = s(T_0, p_0) + m \left[C_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - r \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]$$

- Soit à partir de deux équations d'état parmi les trois formulation suivante
 - 1^{ère} loi de Joule $E = m C_v T$
 - 2^{ème} loi de Joule $H = m C_p T$
 - Relation de Mariotte $pV = m r T$; $pV = NR T$; $p v = r T$

Avec $R = 8,315 \text{ J/mole/K}$ $r = \frac{R}{M}$, M masse molaire

- Soit à partir des coefficients thermodynamiques suivants:

$$\begin{aligned} & \text{▪ } C_v = \frac{r}{\gamma - 1} \text{ ou } C_v^* = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} r \text{ ou } C_p^* = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \text{ avec } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \\ & \text{▪ } \alpha = \beta = \frac{1}{T} ; \quad K_T = \frac{1}{p} ; \quad K_s = \frac{1}{\gamma p} \end{aligned}$$

Notons que $\gamma = \frac{5}{3}$ pour les gaz monoatomiques (He, Ar, ...) , $\gamma = 1,4$ pour les gaz diatomiques (H₂, O₂, N₂, Air,...), $\gamma = 1,33$ pour les gaz triatomiques (CO₂, H₂O, ...)

Potentiel chimique :

Il est formellement identique à l'enthalpie libre $\mu = g(T, p) = h(T, p) - T s(T, p)$

$$\text{Soit : } \frac{\mu^*(T, p)}{T} = \frac{\mu_0^*(T_0, p_0)}{T_0} - C_p^* \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

Que l'on peut mettre sous la forme :

$$\mu^*(T, p) = T \left[\frac{\mu_0^*(T_0, p_0)}{T_0} - C_p^* \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - R \ln(p_0) \right] + R T \ln(p) = \mu_+^*(T) + R T \ln(p)$$

5.1.2 Modèle du gaz semi-parfait

Il se distingue du gaz parfait uniquement dans les deux lois de Joule. Utiliser principalement en combustion, il prend en compte la variation de Cp avec la température, la loi de Mariotte

reste valide.:

$$\begin{cases} p V = m r T \\ dH = m C_p(T) dT \end{cases}$$

L'enthalpie devient après intégration :

$$H - H_0 = m \int_{T_0}^T C_p(T) dT = m \left[\frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T C_p(T) dT \right] (T - T_0) = m C_p|_{T_0}^T (T - T_0)$$

Soit en posant $C_p|_{T_0}^T = \left[\frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T C_p(T) dT \right]$ Valeur moyenne de Cp entre T₀ et T.

$$H - H_0 = m C_p|_{T_0}^T (T - T_0) \quad \text{ou} \quad h(T) - h_0(T_0) = C_p|_{T_0}^T (T - T_0)$$

En prenant pour T₀ = 273 K et h₀(T₀) = 0 et en posant t = (T - T₀) la température en Celsius, il vient :

$$h(T) = C_p|_0^t t$$

5.1.3 Modèle de Van der Waals

Historiquement, pour étendre la validité du modèle du gaz parfait à des pressions plus élevées et des températures plus faibles. Un certain nombre de modèles ont été proposés, ils s'attachent en particulier à modifier la loi de Mariotte. Un des modèles, encore simple, est le modèle de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = r T$$

On peut aussi établir une proposition à peu près équivalente un peu plus pratique :

$$v = b + \frac{r T}{p} - \frac{a}{r T}$$

Dans ce cas on peut établir une nouvelle loi de Joule sous la forme :

$$dE = m \left[C_v dT + \frac{a}{v^2} dv \right]$$

Gaz	M	Cp	a	b	r
	(g)	(kJ/kg/K)	(bar m ⁶ /kg ³)	(m ³ /kg)	(J/kg/K)
H ₂	2	12,200	0,06090	0,01320	4 158
N ₂	28	1,039	0,00179	0,00140	297
O ₂	32	0,915	0,00135	0,00099	260
CO	28	1,040	0,00192	0,00142	297
CO ₂	44	0,815	0,00188	0,00097	189
H ₂ O	18	1,852	0,01715	0,00169	462
CH ₄	16	2,166	0,00887	0,00267	520
NH ₃	17	2,055	0,01457	0,00218	489

Quelques valeurs des constantes du modèle de Van der Waals

5.1.4 Autres modèles

Suivant une démarche semblable, on a introduit également le **modèle de Berthelot** :

$$\left(p + \frac{a'}{v^2 T}\right)(v - b) = r T \quad \text{avec} \quad dE = m \left[C_v dT + \frac{2a'}{T v^2} dv \right]$$

Modèle de Redlich – Kwong :

$$\left(p + \frac{a'}{v(v+b)\sqrt{T}}\right)(v - b) = r T$$

5.2 Les modèles pour les liquides

Les liquides sont caractérisés par une faible compressibilité (K_T) et une faible dilatation (α). Les coefficients dépendent faiblement de la pression, leurs dépendances avec la température sont assez bien prises en compte par un développement polynomial.

Par exemple pour l'eau :

- $K_{TL} = 450 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ et varie peu avec la température
- $\alpha_L = (-6,43 + 1,70t + 0,02t^2) \cdot 10^{-5} \quad t = T - 273 \quad (\alpha = 0 \text{ à } 4^\circ\text{C} \text{ et } \alpha = 36 \cdot 10^{-5} \text{ à } 20^\circ\text{C})$
- C_{pL} varie peu avec la température : $C_{pL} = 4,186 \text{ kJ/kg/K}$ à 15°C
 $C_{pL} = 4,37 \text{ kJ/kg/K}$ à 200°C

L'enthalpie massique se réduit souvent à : $h_L = C_{pL}(T - T_0) + h(T_0)$

L'entropie massique à : $s_L = C_{pL} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + s(T_0)$

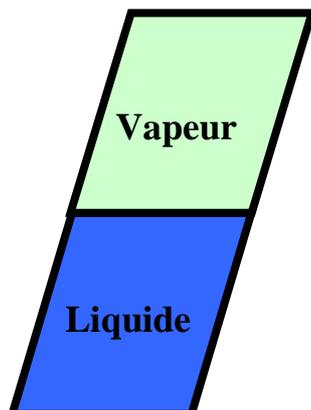
Et le volume massique : v_L est supposé constant

Potentiel chimique : à partir de l'équation de Gibbs-Duhem $d\mu = dg = vdp - sdT$

Pour une température constante et pour les liquides faiblement compressibles, on admettra la forme suivante : $\mu_L(p, T) \approx \mu_L^+(T) + p v_L(T)$

5.3 Equilibre entre phases d'un même corps

5.3.1 Conditions d'équilibre



Considérons un système isolé contenant un corps sous deux phases différentes, par exemple un liquide en équilibre avec sa vapeur. Par gravité, le liquide occupe toute la partie inférieure et sa vapeur la partie supérieure. L'interface plane séparant les deux phases est à la fois :

- Diathermane
- Mobile
- Perméable : évaporation ou condensation

On sait que la nature de l'interface conditionne l'équilibre entre les deux phases :

- Diathermane : équilibre thermique $T_{\text{Vapeur}} = T_{\text{Liquide}} = T_{\text{équilibre}} = T_e$
- Mobile : équilibre mécanique $p_{\text{Vapeur}} = p_{\text{Liquide}} = p_{\text{équilibre}} = p_e$
- Perméable : équilibre chimique $\mu_{\text{Vapeur}} = \mu_{\text{Liquide}}$

L'équilibre chimique montre qu'il existe une relation biunivoque entre la pression d'équilibre et la température d'équilibre entre phases :

$$\mu_{\text{Vapeur}}(p_e, T_e) = \mu_{\text{Liquide}}(p_e, T_e) \quad \text{soit} \quad F(p_e, T_e) = 0 \quad \text{ou} \quad p_e = F(T_e) ; \quad T_e = F(p_e)$$

Quand les deux phases d'un même corps sont en équilibre alors la pression et la température ne sont plus deux variables indépendantes. Si la température est fixée alors la pression est imposée et inversement. Cette formulation constitue la "Relation de Clapeyron".

5.3.2 Vapeur humide

Dans un équilibre entre phase (vapeur humide), l'état thermodynamique est indépendant des masses de liquide et de vapeur en présence. Il est donc nécessaire de définir une nouvelle variable qui donne cette information.

On note "x" le titre qui représente le rapport de la masse de vapeur à la masse totale du :

$$x = \frac{m_v}{m_L + m_v}$$

A partir de cette définition il est possible de déterminer les diverses variables intensive du système de masse m, de volume V, d'énergie interne E, d'enthalpie H et d'entropie S :

$$V = m v = V_L + V_v = m_L v_L + m_v v_v = (m - m_v) v_L + m_v v_v$$

$$v(T_e, p_e, x) = \frac{V}{m} = (1 - x) v_L(T_e, p_e) + x v_v(T_e, p_e)$$

$$v_L(T_e, p_e) = \frac{V_L}{m_L} \text{ est le volume massique du liquide seul}$$

$$v_v(T_e, p_e) = \frac{V_v}{m_v} \text{ est le volume massique de la vapeur seule.}$$

De même pour les autres potentiels (E, H, S, ...) Pour E par exemple :

$$E = m e = E_L + E_v = m_L e_L + m_v e_v = (m - m_v) e_L + m_v e_v$$

$$e(T_e, p_e, x) = \frac{E}{m} = (1 - x) e_L(T_e, p_e) + x e_v(T_e, p_e)$$

$$e_L(T_e, p_e) = \frac{E_L}{m_L}, \quad e_v(T_e, p_e) = \frac{E_v}{m_v} \text{ sont les énergies internes massiques du}$$

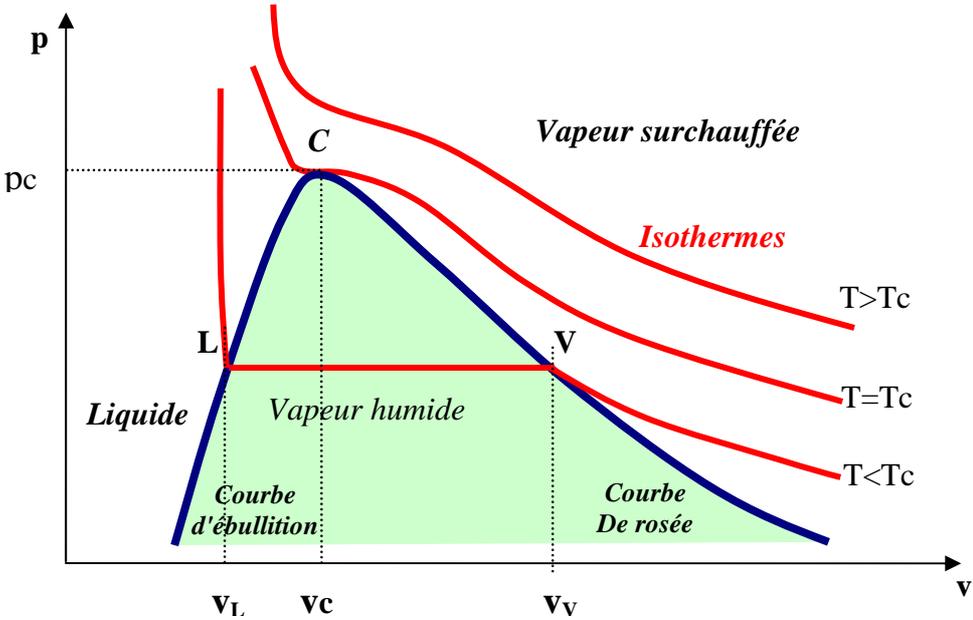
liquide et de la vapeur. On obtient finalement :

$$\begin{aligned}
 v(T_e, p_e, x) &= (1-x) v_L(T_e, p_e) + x v_V(T_e, p_e) \\
 e(T_e, p_e, x) &= (1-x) e_L(T_e, p_e) + x e_V(T_e, p_e) \\
 h(T_e, p_e, x) &= (1-x) h_L(T_e, p_e) + x h_V(T_e, p_e) \\
 s(T_e, p_e, x) &= (1-x) s_L(T_e, p_e) + x s_V(T_e, p_e)
 \end{aligned}$$

Les valeurs de $\{v_L(T, p); v_V(T, p)\}$, $\{h_L(T, p); h_V(T, p)\}$, $\{s_L(T, p); s_V(T, p)\}$ sont lues directement sur les tables de thermodynamique ou données par un modèle adapté. Rappelons qu'une seule variable soit la température d'équilibre, soit la pression d'équilibre (pression e vapeur saturante) est nécessaire pour définir l'état thermodynamique.

Les énergie internes liquide et vapeur sont déterminées par $e_L(T_e, p_e) = h_L(T_e, p_e) - p_e v_L(T_e, p_e)$; $e_V(T_e, p_e) = h_V(T_e, p_e) - p_e v_V(T_e, p_e)$

5.3.3 Changement de phases



Pour $x = 1$ vapeur saturée
 $x = 0$ liquide saturé
 $0 < x < 1$ vapeur humide

Quand la température augmente l'écart $v_V - v_L$ décroît jusqu'à la température critique pour laquelle $v_{Vc} = v_{Lc}$. Pour $T > T_C$, on ne distingue plus le liquide de sa vapeur, il n'y a plus de discontinuité (pas de changement de phases).

5.3.4 Sauts des variables intensives

Entre la phase liquide et la phase vapeur, le volume massique subit une variation importante : Pour l'eau par exemple $v_L \approx 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{kg}$ et $v_V \approx 1 \text{ m}^3 / \text{kg}$

L'enthalpie massique subit également une augmentation importante. Le saut d'enthalpie est connu sous le nom de "Chaleur latente de changement de phase liquide vapeur".

$$L_{LV} = h_v - h_L \quad (\text{J/kg})$$

Concernant l'entropie en appliquant l'équation de Gibbs, on peut écrire sur une isotherme :

$$L_{LV} = h_v - h_L = \int_L^v dh = \int_L^v (T ds + v dp) = \int_L^v T_e ds = T_e (s_v - s_L)$$

$$\boxed{L_{LV} = h_v - h_L = (s_v - s_L) T_e}$$

5.3.5 Relation de Clapeyron

Evaluons le saut de volumes massiques :

$$v_v - v_L = \int_L^v dv = \int_L^v \left[\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s dp + \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p ds \right] = \int_L^v \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p ds = \int_L^v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s ds = \int_L^v \left(\frac{dT_e}{dp_e} \right)_s ds = \left(\frac{dT_e}{dp_e} \right)_s \int_L^v ds$$

$$v_v - v_L = \left(\frac{dT_e}{dp_e} \right)_s (s_v - s_L) = \frac{L_{LV}}{T_e} \left(\frac{dT_e}{dp_e} \right)_s$$

On obtient la relation différentielle de Clapeyron :

$$\boxed{\left(\frac{dT_e}{dp_e} \right)_s = \frac{L_{LV}}{T_e (v_v - v_L)}}$$

A partir de cette expression, il est possible d'établir une relation explicite de $p_e = p_e(T_e)$ sous quelques hypothèses :

- L_{LV} est indépendante de la température
- La vapeur suit le modèle du gaz parfait : $v_v = \frac{r T_e}{p_e}$
- Le volume massique du liquide est négligeable devant celui de la vapeur $v_v \gg v_L$
-

Il vient : $\left(\frac{dT_e}{dp_e} \right)_s \approx \frac{L_{LV}}{T_e v_v} = \frac{L_{LV}}{T_e} \frac{p_e}{r T_e} \Rightarrow \frac{1}{p_e} \left(\frac{dp_e}{dT_e} \right)_s \approx \frac{L_{LV}}{r T_e^2}$ soit

$$\boxed{p_e(T_e) = p_e(T_0) \exp \left\{ -\frac{L_{LV_0}}{r} \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_0} \right) \right\}}$$

5.4 Les tables et diagrammes

5.4.1 Les tables

Les données thermodynamiques peuvent être obtenues par des tables à deux entrées pour les vapeurs surchauffées et éventuellement certains liquides. Elles permettent la lecture pour diverses pressions et diverses températures : du volume massique, de l'enthalpie massique et de l'entropie massique.

Pour la vapeur humide, on se réfère à des tables à une seule entrée. Pour chaque température on peut lire la pression de vapeur saturante associée, le volume massique, l'enthalpie massique et l'entropie massique du liquide saturé et de la vapeur saturée. On trouve également la chaleur latente de vaporisation.

5.4.2 Diagramme (p,v)

Voir plus haut. Notons que les isothermes (proche de $pv=Cte$) et les isentropiques (proche de $pv^\gamma=Cte$) dans la partie vapeur surchauffée sont des hyperboles.

5.4.3 Diagramme entropique (s,T)

- Vapeurs surchauffées

Si on se réfère au comportement du modèle du gaz parfait

$$s(T,p) - s_0(T_0,p_0) = C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - r \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{r}{C_p}} \exp\left[\frac{s(T,v) - s_0(T_0,v_0)}{C_p}\right] \quad \text{Les isobares sont des exponentielles}$$

$$s(T,p) - s_0(T_0,p_0) = C_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + r \ln\left(\frac{v}{v_0}\right)$$

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{r}{C_v}} \exp\left[\frac{s(T,v) - s_0(T_0,v_0)}{C_v}\right] \quad \text{Les isochores sont des exponentielles}$$

Les isochores ont une pente plus forte que les isobares, en effet :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{C_p} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{C_v} \quad \text{donc} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v > \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \quad \text{car} \quad C_p > C_v$$

- Vapeurs humide

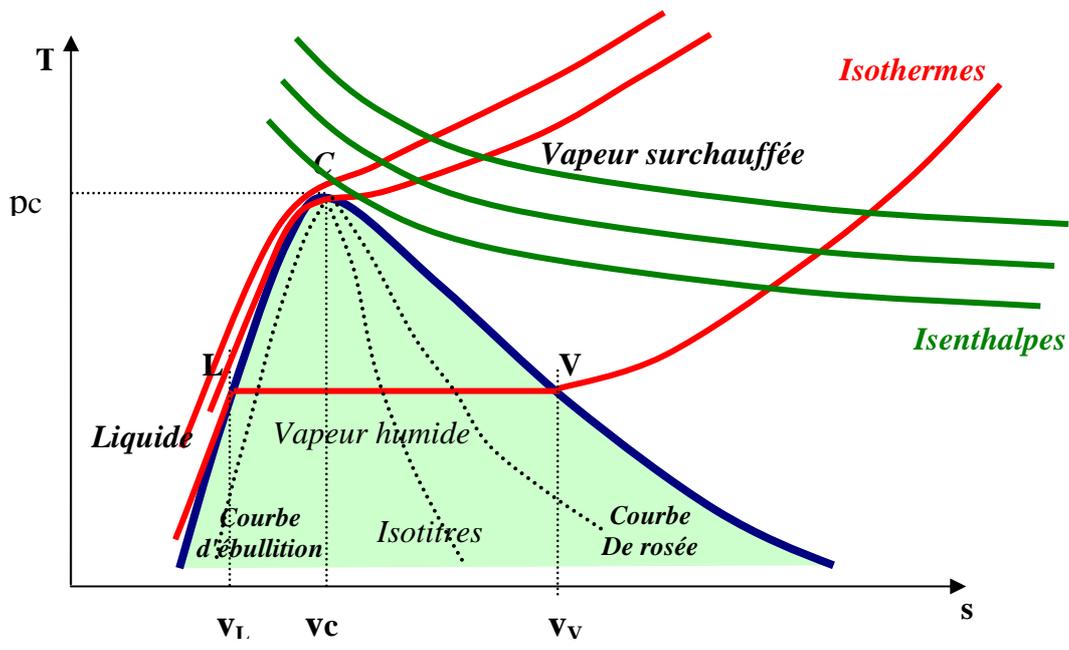
Les isothermes sont aussi des isobares.

Les isotitres varient entre $x=0$ (liquide saturé) à $x=1$ (vapeur saturé)

- Liquides Suivant le modèle simplifié $s(T) - s_0(T_0) = C_L \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$

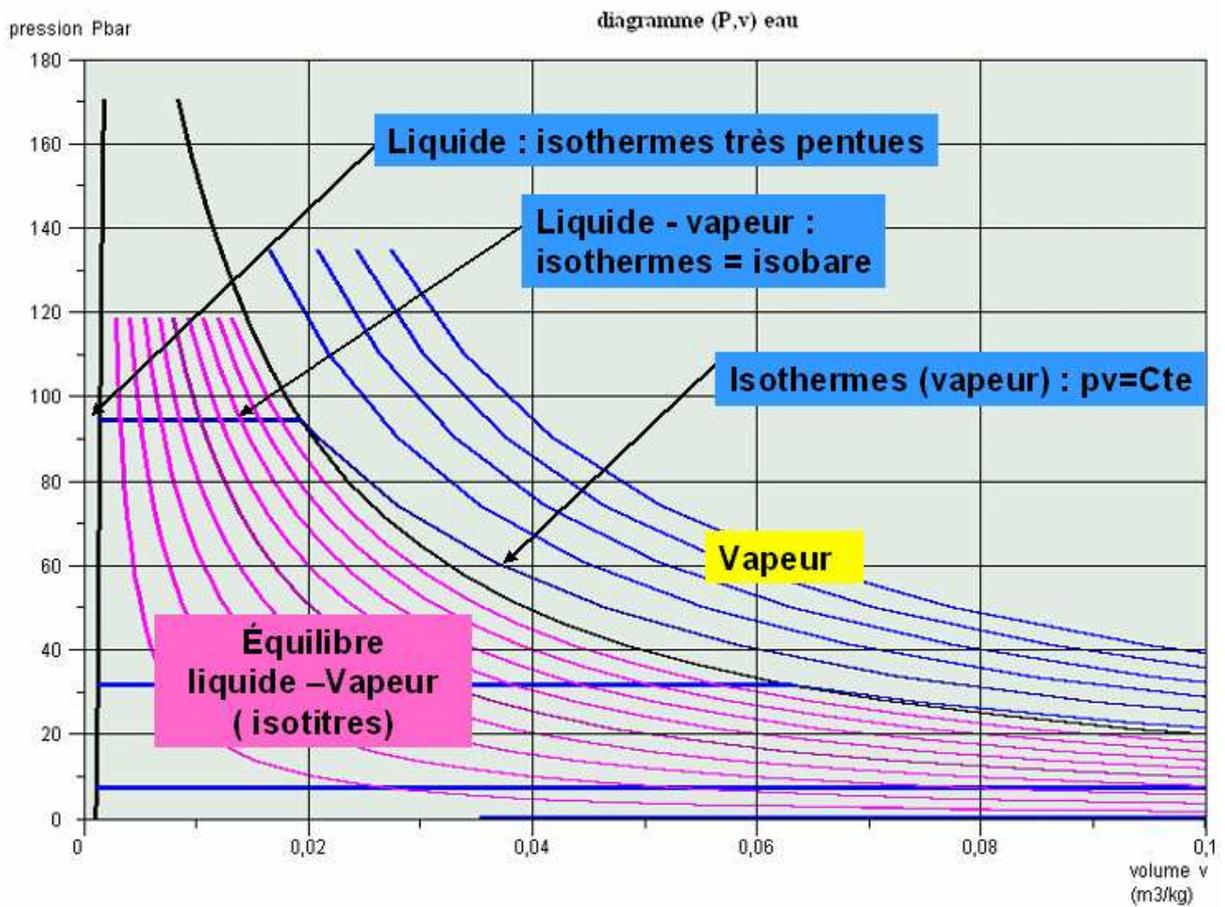
$$\frac{T}{T_0} = \text{Exp}\left\{\frac{s(T) - s_0(T_0)}{C_L}\right\}$$

Les isobares et les isochores sont très proches et ne peuvent être distinguées

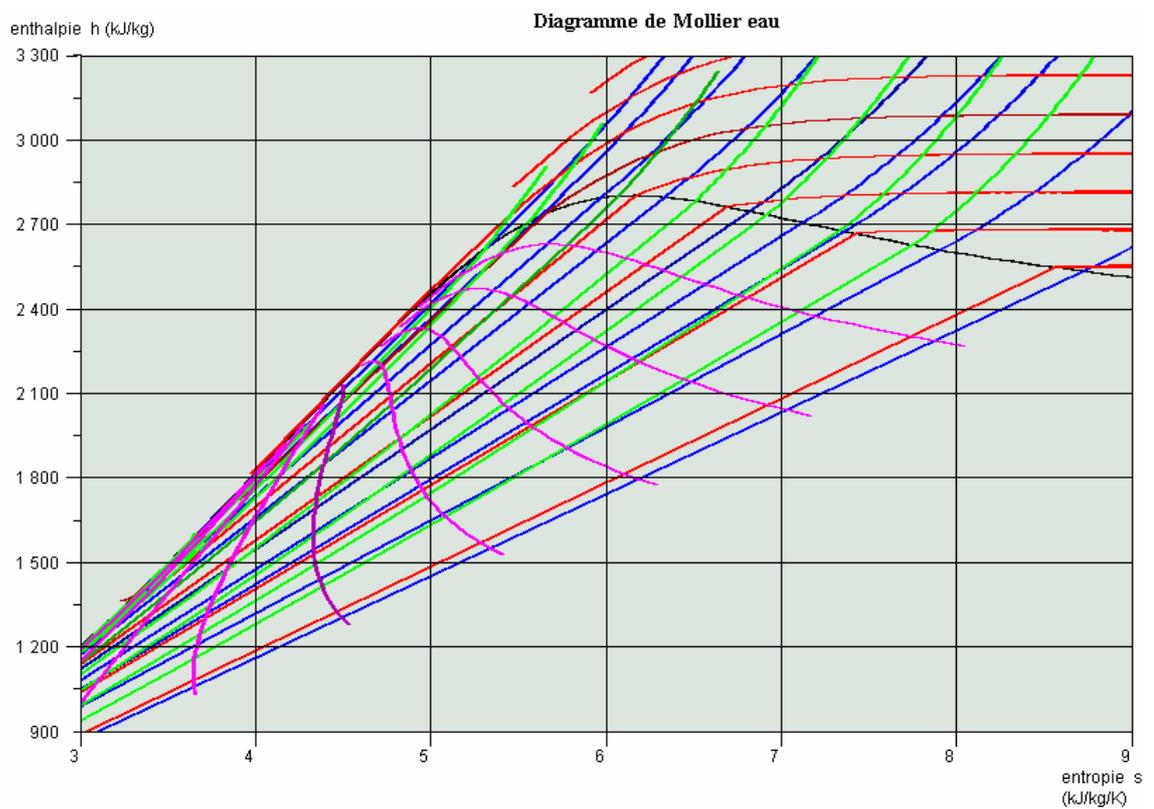
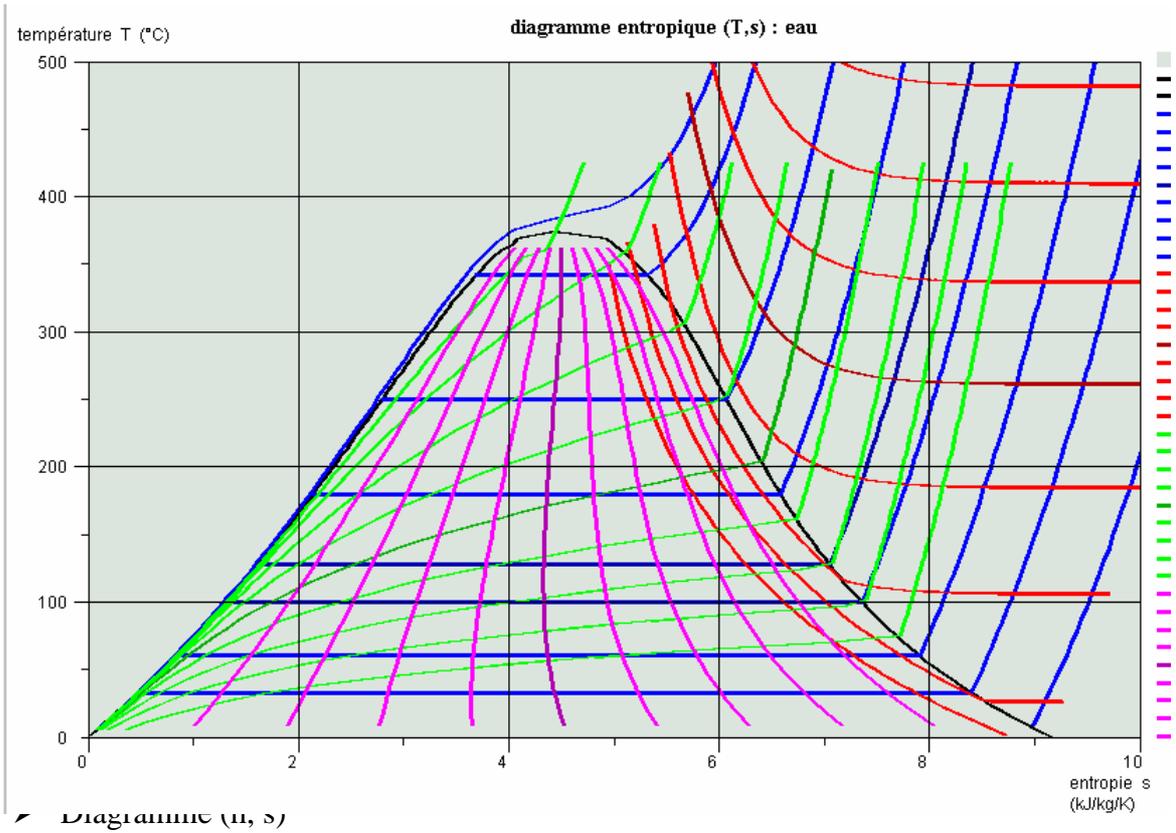


5.4.4 Exemples : diagramme de l'eau

➤ Diagramme (p,v)



➤ Diagramme (s,T)



➤ Diagramme des frigoriste (log(p), h)

6 Mélanges de gaz

6.1 Mélanges de gaz

6.1.1 Concentrations – Fractions molaires

Considérons un système simple composé de "n" constituants en phase gazeuse de masses m_i ou de moles n_i .

La masse totale du système est : $m = \sum_{i=1}^n m_i$ et le nombre de moles total est : $N = \sum_{i=1}^n n_i$

On définit la concentration massique par : $c_i = \frac{m_i}{m}$ $\sum_{i=1}^n c_i = 1$

Et la fraction molaire par : $\varphi_i = \frac{n_i}{N}$ $\sum_{i=1}^n \varphi_i = 1$

Si la masse molaire de chaque constituant est M_i alors la masse molaire du mélange est

$$M = \sum_{i=1}^n \varphi_i M_i$$

6.1.2 Grandeurs partielles

Pour chaque variable extensive $X \in \{V, E, H, S, F, G, \dots\}$ on peut formellement écrire :

$$X = \sum_{i=1}^n m_i x_{(i)} \quad \text{ou} \quad X = \sum_{i=1}^n n_i x_{(i)}^*$$

Les grandeurs intensives partielles massiques $x_{(i)}$ ou molaires $x_{(i)}^*$ ainsi définies dépendent non seulement des variables (p, T) mais aussi de la présence des autres constituants c'est-à-dire des variables c_i ou φ_i :

$$x_{(i)} = x_{(i)}[p, T, c_i] \quad \text{ou} \quad x_{(i)}^* = x_{(i)}^*[p, T, \varphi_i]$$

Si on remarque que à "p" et "T" constants :

$$X = \sum_{i=1}^n m_i \left(\frac{\partial X}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_{j \neq i}}$$

Alors par identification

$$x_{(i)} = x_{(i)}[p, T, c_i] = \left(\frac{\partial X}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_{j \neq i}}$$

Ou en formulation molaire :

$$x_{(i)}^* = x_{(i)}^*[p, T, \varphi_i] = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

On a naturellement

$$x_{(i)}^* = M_i x_{(i)} \quad \text{et} \quad x^* = \sum_{i=1}^n \varphi_i x_{(i)}^*$$

6.1.3 Pression partielle

La notion de pression définie en pratique ne se réfère pas au formalisme de grandeurs partielles définies précédemment. Elle est introduite comme une notation par : $p(i) = \varphi_i p$

On a naturellement la relation
$$\sum_{i=1}^n p(i) = \sum_{i=1}^n \varphi_i p = p \text{ (Loi de DALTON)}$$

Si on considère que chaque gaz du mélange suit le modèle du gaz parfait, il vient :

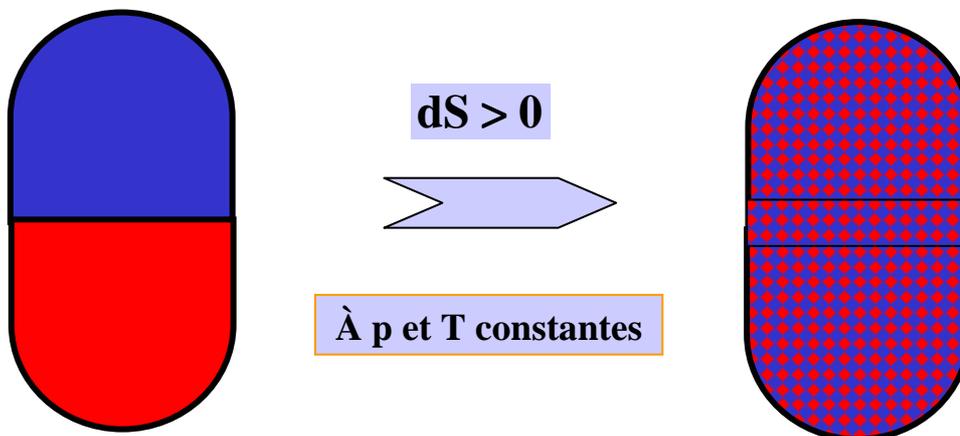
$$p(i) = \varphi_i p = \frac{n_i}{n} p \Rightarrow p(i) \frac{V}{RT} = \frac{n_i}{n} \frac{pV}{RT} = n_i \Rightarrow p(i) = n_i \frac{RT}{V}$$

La pression partielle correspond à la pression obtenue si les n_i moles du constituant "i" seul sont réparties dans le volume total V et prises à la température et à la pression du mélange.

La relation $\sum_{i=1}^n p(i) = p$ est bien surprenante car la pression n'est pas une variable extensive, il faudra utiliser cette notion de pression partielle avec précaution.

6.1.4 Entropie de mélange et potentiel chimique

La formation d'un mélange homogène de gaz à partir de plusieurs gaz introduit un irréversibilité caractérisée par une production d'entropie, lors du mélange de deux gaz : $S[n_1 + n_2] > S[n_1] + S[n_2]$ soit une création d'entropie : $\Delta S_m = S[n_1 + n_2] - (S[n_1] + S[n_2])$



On sait qu'un processus isotherme et isobare peut être étudié en utilisant l'énergie libre : $G = H - TS$, puisque $dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dm_i = \sum_i \mu_i dm_i = \sum_i g(i) dm_i$ soit par identification l'énergie libre de l'espèce i est le potentiel chimique de cette espèce : $g(i) = \mu_i$

Dans un processus de mélange l'enthalpie libre est minimale : $G[n_1 + n_2] < G[n_1] + G[n_2]$.
On doit donc avoir : $g_{(i)}^*(p, T, \varphi_i) < g_i^*(p, T)$ avec $g_{(i)}^*(p, T, \varphi_i) \rightarrow g_i^*(p, T)$ quand $\varphi_i \rightarrow 1$

6.1.5 Propriétés des grandeurs partielles dans un mélange

En reprenant le formalisme sur les grandeurs partielles, on peut noter que les quantités partielles sont elles-mêmes fonction des variables $\{m_i\}$

$$dX = d\left\{\sum_{i=1}^k m_i x_{(i)}\right\} = \sum_{i=1}^k m_i dx_{(i)} + \sum_{i=1}^k x_{(i)} dm_i \quad \text{par définition des grandeurs partielles}$$

$$dX = \left[\frac{\partial X}{\partial T}\right]dT + \left[\frac{\partial X}{\partial p}\right]dp + \sum_{i=1}^k x_{(i)} dm_i \quad \text{en considérant } X = X(p, T, m_i)$$

De sorte que : $\sum_{i=1}^k m_i dx_{(i)} = 0$

Comme $x_{(i)}$ est fonction des variables $\{m_i\}$

$$0 = \sum_{i=1}^K m_i \left(\sum_{j=1}^K \frac{\partial x_{(i)}}{\partial m_j} dm_j \right) = \sum_{j=1}^K \left(\sum_{i=1}^K m_i \frac{\partial x_{(i)}}{\partial m_j} \right) dm_j \Rightarrow \sum_{i=1}^K m_i \frac{\partial x_{(i)}}{\partial m_j} = 0$$

$$\sum_{i=1}^K c_i \frac{\partial x_{(i)}}{\partial c_j} = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_{i=1}^K \varphi_i \frac{\partial x_{(i)}^*}{\partial \varphi_j} = 0$$

Soit

$$\frac{\partial x_{(1)}^*}{\partial \text{Ln}(\varphi_1)} + \frac{\partial x_{(2)}^*}{\partial \text{Ln}(\varphi_1)} = 0 \quad \text{e expression devient :}$$

soit $\boxed{\frac{\partial x_{(1)}^*}{\partial \text{Ln}(\varphi_1)} = -\frac{\partial x_{(2)}^*}{\partial \text{Ln}(\varphi_1)}}$

Dans le cas des fortes dilutions cette relation peut conduire à établir Un modèle pour les quantités partielles.

Pour un mélange binaire quand $\varphi_1 \rightarrow 0$ et $\varphi_2 \rightarrow 1$ la relation $\varphi_1 \frac{\partial x_{(1)}^*}{\partial \varphi_1} = \varphi_2 \frac{\partial x_{(2)}^*}{\partial \varphi_1}$ est vérifiée dans deux cas :

a) $\frac{\partial x_{(2)}^*}{\partial \varphi_2} \rightarrow 0$ et $\frac{\partial x_{(1)}^*}{\partial \varphi_1} \rightarrow \text{Cte}$ tendance pour $x_{(i)}^* \in \{v_{(i)}^*, e_{(i)}^*, h_{(i)}^*\}$

$$b) \frac{\partial x_{(2)}^*}{\partial \varphi_2} \rightarrow \text{Cte et } \frac{\partial x_{(1)}^*}{\partial \varphi_1} \rightarrow \text{Ln}(\varphi_1) \quad \text{tendance pour } \mathbf{x}_{(i)}^* \in \{s_{(i)}^*, g_{(i)}^*, f_{(i)}^*\}$$

6.1.6 Mélanges idéaux de gaz

Pour les mélanges de gaz qui n'ont pas d'interactions chimiques spécifiques, on peut utiliser la notion de mélange idéal de gaz.

Un mélange est idéal si les variables partielles $v_{(i)}, e_{(i)}$ et $h_{(i)}$ d'un constituant sont indépendantes de la présence des autres gaz du mélange et telles que :

$$\begin{cases} v_{(i)} = v_i(p, T) \\ e_{(i)} = e_i(p, T) \\ h_{(i)} = h_i(p, T) \end{cases} \quad \begin{cases} s_{(i)} = s_{(i)}(p, T, \varphi_i) \\ g_{(i)} = g_{(i)}(p, T, \varphi_i) \\ f_{(i)} = f_{(i)}(p, T, \varphi_i) \end{cases}$$

6.1.7 Mélanges idéaux de gaz parfait

Pour chaque espèce chimique :

Energie interne massique	$e_{(i)} = C v_i T$	Energie interne molaire	$e_{(i)}^* = \frac{1}{\gamma_i - 1} R T$
Enthalpie massique	$h_{(i)} = C p_i T$	Enthalpie molaire	$h_{(i)}^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i - 1} R T$
Volume massique	$v_{(i)} = \frac{r_i T}{p} = \frac{R}{M_i} \frac{T}{p}$	Volume molaire	$v_{(i)}^* = \frac{R T}{p}$

Pour le mélange de gaz

Energie interne	$E = n e^* = \sum_i n_i e_{(i)}^* \Rightarrow e^* = \left\{ \sum_i \varphi_i C v_{(i)}^* \right\} T = C v^* T$
Enthalpie	$H = n h^* = \sum_i n_i h_{(i)}^* \Rightarrow h^* = \left\{ \sum_i \varphi_i C p_{(i)}^* \right\} T = C p^* T$
Volume	$V = n v^* = \sum_i n_i v_{(i)}^* \Rightarrow v^* = \left\{ \sum_i \varphi_i \right\} \frac{R T}{p} = \frac{R T}{p}$

Ainsi le mélange idéal de gaz parfait est un gaz parfait de :

- Masse molaire : $M = \sum_i \varphi_i M_i$
- De chaleurs massiques molaires $C_v^* = \left\{ \sum_i \varphi_i C_{v(i)}^* \right\}$ et $C_p^* = \left\{ \sum_i \varphi_i C_{p(i)}^* \right\}$
- D'exposant isentropique $\gamma = \frac{C_p^*}{C_v^*} = \frac{\sum_i \varphi_i C_{p(i)}^*}{\sum_i \varphi_i C_{v(i)}^*}$

D'après le second principe l'entropie d'un mélange est supérieure à la somme des entropies de chaque gaz pris isolément. Il existe une création d'entropie.

Pour un mélange idéal de gaz parfait on admettra le modèle suivant :

$$\begin{cases}
 s_{(i)} = s_{(i)}(p, T, \varphi_i) = s_i(p, T) - r_i T \ln(\varphi_i) \\
 g_{(i)} = g_{(i)}(p, T, \varphi_i) = g_i(p, T) + r_i T \ln(\varphi_i) \\
 f_{(i)} = f_{(i)}(p, T, \varphi_i) = f_i(p, T) + r_i T \ln(\varphi_i)
 \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 V = n \sum \varphi_i v_i^*(p, T) \\
 E = n \sum \varphi_i e_i^*(p, T) \\
 H = n \sum \varphi_i h_i^*(p, T)
 \end{cases}
 \quad
 \begin{cases}
 S = n \sum \varphi_i [s_i^*(p, T) - RT \log(\varphi_i)] \\
 G = n \sum \varphi_i [g_i^*(p, T) + RT \log(\varphi_i)] \\
 F = n \sum \varphi_i [f_i^*(p, T) + RT \log(\varphi_i)]
 \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 s_i^*[p, T] = s_i^*[p_0, T_0] + C_{p_i}^* \log\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \log\left(\frac{p}{p_0}\right) \\
 g_i^*[p, T] = g_i^*[p_0, T_0] + \left[-C_{p_i}^* \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \log\left(\frac{p}{p_0}\right) \right] T = (h_i^* - T s_i^*) \\
 f_i^*[p, T] = f_i^*[p_0, T_0] + \left[-C_{v_i}^* \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \log\left(\frac{p}{p_0}\right) \right] T = (e_i^* - T s_i^*)
 \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 s_{(i)}^*[p, T, \varphi_i] = s_i^*[p_0, T_0] + C_{p_i}^* \log\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \log\left(\frac{p_{(i)}}{p_0}\right) \\
 g_{(i)}^*[p, T, \varphi_i] = g_i^*[p_0, T_0] - C_{p_i}^* T \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + RT \log\left(\frac{p_{(i)}}{p_0}\right) = \mu_{(i)}^* \\
 f_{(i)}^*[p, T, \varphi_i] = f_i^*[p_0, T_0] - C_{v_i}^* T \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + RT \log\left(\frac{p_{(i)}}{p_0}\right)
 \end{cases}
 \quad
 \begin{cases}
 S = n \sum \varphi_i s_i^*(p_{(i)}, T) \\
 G = n \sum \varphi_i g_i^*(p_{(i)}, T) \\
 F = n \sum \varphi_i f_i^*(p_{(i)}, T)
 \end{cases}$$

7 Application – Air humide

7.1 Avant propos - Définitions

L'air humide est un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. C'est un mélange que l'on trouve dans l'atmosphère en météorologie, dans les tours de refroidissement atmosphérique, dans tous les problèmes liés au séchage ou à la climatisation.

Bien que l'air sec soit un mélange de gaz, il est souvent considéré comme un gaz simple de masse molaire 29 g/mole et d'exposant isentropique $\gamma = 1,4$. On supposera qu'il est principalement constitué de 79 % d'azote et de 21 % d'oxygène (deux gaz diatomiques).

L'air sec n'existe qu'en bouteille, il ne se trouve à l'état liquide qu'à des pressions très importantes (plus de 300 bars) et à des températures inférieures à -140°C .

La vapeur d'eau de masse molaire $M_e = 1$ g/mole est plus légère que l'air sec (formation des nuages), elle est condensable à des températures et à des pressions courantes.

Nota : Il ne faut pas confondre la dénomination "Air humide" qui n'est qu'une appellation couramment utilisée pour un mélange d'air et de vapeur d'eau, avec la notion de "vapeur humide" qui pour un corps unique désigne un équilibre liquide – vapeur.

7.1.1 Humidité absolue

La fraction molaire de la vapeur d'eau dans le mélange (air humide) sera notée φ_v et celle de l'air sec : $\varphi_a = 1 - \varphi_v$

Dans la plupart des évolutions courantes, l'air sec n'est pas condensable. La masse d'air est donc une grandeur qui reste constante. A l'inverse, quand il se produit une condensation de la vapeur d'eau sa fraction molaire diminue et dans la phase gazeuse la masse de l'air humide $m = m_v + m_a$ diminue également.

Il est donc logique d'introduire l'humidité absolue qui représente le rapport de la masse de vapeur sur la masse d'air dans le mélange:

$$x = \frac{m_v}{m_a} \quad \text{Elle s'exprime en kg de vapeur d'eau par kilo d'air sec.}$$

Relation entre l'humidité absolue et fraction molaire :

$$x = \frac{m_v}{m_a} = \frac{n_v M_e}{n_a M_a} = \frac{\varphi_v M_e}{\varphi_a M_a} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{\varphi_v}{1 - \varphi_v} \frac{M_e}{M_a}$$

Relation entre l'humidité absolue pression partielle de vapeur d'eau :

$$p_v = \varphi_v p \quad x = \frac{p_v}{p - p_v} \frac{M_e}{M_a}$$

7.1.2 Degré Hygrométrique

Le degré hygrométrique ψ représente le rapport entre la masse de vapeur réellement présente dans l'air humide par la masse de vapeur maximale que peut contenir le mélange :

$$\psi = \frac{m_v}{(m_v)_{\max}}$$

Cette masse de vapeur maximale est obtenue, comme l'indique son appellation, à la saturation. La pression partielle de vapeur à la saturation est la pression de vapeur saturante. : $p_{vs}(T)$

Dans un volume V , pour une pression et une température données et en appliquant le modèle du gaz parfait :

$$\psi = \frac{m_v}{(m_v)_{\max}} = \frac{\frac{p_{(v)}V}{r_e T}}{\frac{p_{vs} V}{r_e T}} = \frac{p_{(v)}}{p_{vs}(T)} \quad \boxed{\psi = \frac{p_{(v)}}{p_{vs}(T)}} \quad 0 < \psi < 1$$

Relation entre ψ et ϕ_v

$$\boxed{\psi = \frac{\phi_v p}{p_{vs}(T)}} \quad \text{ou} \quad \boxed{\phi_v = \psi \frac{p_{vs}(T)}{p}}$$

7.1.3 Enthalpie d'un mélange humide

L'enthalpie d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau est $H = m_a h_{(a)} + m_v h_{(v)}$

On définira l'enthalpie de l'air humide en référence avec la masse d'air sec :

$$h = \frac{H}{m_a} = h_{(a)} + \frac{m_v}{m_a} h_{(v)} = h_{(a)} + x h_{(v)}$$

Si on suppose que l'air humide est un mélange idéal alors :

$$\boxed{h(p, T, x) = h_a(p, T) + x h_v(p, T)}$$

$h_a(p, T)$ et $h_v(p, T)$ sont soit lues sur les tables de l'air sec et de la vapeur d'eau ou bien sont établies à partir d'un modèle. On choisit généralement le modèle du gaz parfait :

$$\begin{cases} h_a(T) = C p_a (T - T_0) + h_a(T_0) \\ h_v(T) = C p_v (T - T_0) + L_{LV}(T_0) + h_v(T_0) \end{cases} \quad (T_0 = 273 \text{ K}, h_a(T_0) = h_v(T_0) = 0)$$

En effet, les enthalpie doivent être prises par rapport à la même référence de température à $T_0 = 273 \text{ K}$, l'air est un gaz alors que pour la vapeur d'eau (obtenue par évaporation de l'eau liquide) son énergie doit tenir compte de la chaleur latente de vaporisation à T_0 : $L_{LV}(T_0)$.

Données : $L_{LV}(0^\circ\text{C}) = 2500 \text{ kJ/kg}$, $\gamma_v = 1,33$

$$\boxed{\begin{cases} h_a(T) = C p_a t \text{ (}^\circ\text{C)} \\ h_v(T) = L_{LV}(T_0) + C p_v t \text{ (}^\circ\text{C)} \end{cases} \quad \text{soit} \quad h = C p_a t + x(L_{LV}(T_0) + C p_v t)}$$

8 Mélanges de liquides

8.1 Concentrations – Fractions molaires

Considérons un système simple composé de "k" constituants en phase liquide de masses m_i ou de moles n_i .

La masse totale du système est : $m_L = \sum_{i=1}^k m_{iL}$ et le nombre de moles total est : $n_L = \sum_{i=1}^n n_{iL}$

On définit la concentration massique par : $c_{iL} = \frac{m_{iL}}{m_L}$ $\sum_{i=1}^n c_{iL} = 1$

Et la fraction molaire par : $\varphi_{iL} = \frac{n_{iL}}{n_L}$ $\sum_{i=1}^n \varphi_{iL} = 1$

Si la masse molaire de chaque constituant est M_i alors la masse molaire du mélange est

$$M_L = \sum_{i=1}^n \varphi_{iL} M_{iL}$$

8.2 Mélange idéal de liquides

Bien qu'un mélange de liquides (incompressibilité) soit très différent d'un mélange de gaz, on utilise le même formalisme. Ainsi formellement un mélange idéal de liquide sera défini par :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{(i)}^* [p, T, \varphi_i] = v_{iL}^* [p, T] \cong v_{iL}^* [T] \\ e_{(i)}^* [p, T, \varphi_i] = e_{iL}^* [p, T] \cong e_{iL}^* [T] \\ h_{(i)}^* [p, T, \varphi_i] = h_{iL}^* [p, T] \cong h_{iL}^* [T] \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} V = n \sum \varphi_i v_i^*(p, T) \\ E = n \sum \varphi_i e_i^*(p, T) \\ H = n \sum \varphi_i h_i^*(p, T) \end{array} \right.$$

Le modèle retenu pour l'enthalpie libre est :

$$\mu_{(iL)}^* = g_{(iL)}^* [p, T, \varphi_{iL}] = g_{iL}^* [p, T] + RT \log(\varphi_{iL})$$

Pour un liquide l'enthalpie libre varie peu avec la pression de sorte que le modèle idéal de liquide suit la relation approchée suivante :

$$\mu_{(iL)}^* = g_{(iL)}^* [p, T, \varphi_{iL}] = g_{iL}^* [p_{vsi}, T] + RT \log(\varphi_{iL})$$

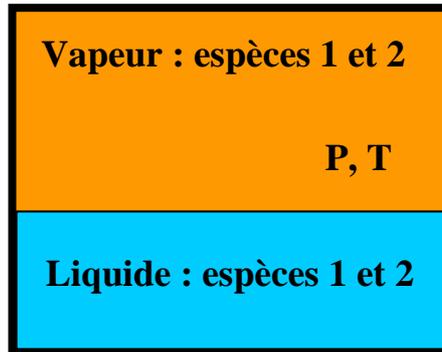
$p_{vsi}(T)$ Pression de vapeur saturante

9 Équilibre entre phases des mélanges

9.1 Les variables

Considérons le cas d'un système binaire composé de deux corps de masses m_1 et m_2 (de moles n_1 et n_2) et dans un état d'équilibre liquide – vapeur.

Les variables thermodynamiques molaires sont au nombre de six : la température et la pression et les fractions molaires dans le liquide et dans la vapeur :



$$\varphi_{1L} = \frac{n_{1L}}{n_{1L} + n_{2L}} ; \varphi_{2L} = \frac{n_{2L}}{n_{1L} + n_{2L}} ; \varphi_{1V} = \frac{n_{1V}}{n_{1V} + n_{2V}} ; \varphi_{2V} = \frac{n_{2V}}{n_{1V} + n_{2V}}$$

On dispose de deux relations massiques :

$$n_{1L} + n_{1V} = n_1 \quad \text{et} \quad n_{2L} + n_{2V} = n_2$$

Et de deux relations d'équilibre entre phases

$$\mu_{1L}^* = \mu_{1V}^* = \mu_1^* \quad \text{et} \quad \mu_{2L}^* = \mu_{2V}^* = \mu_2^*$$

Le système thermodynamique dépend donc de deux variables principales par exemple la température T et la fraction molaire d'une espèce dans le liquide φ_{1L} par exemple.

9.2 Équilibre entre phases

9.2.1 Relation de dépendance

La relation relative aux propriétés des grandeurs partielles dans un mélange (chapitre 6), peut être appliquée à l'enthalpie libre (potentiel chimique) en phase liquide :

$$\frac{\partial x_{(1)}^*}{\partial \text{Ln}(\varphi_1)} = \frac{\partial x_{(2)}^*}{\partial \text{Ln}(\varphi_2)} \quad \frac{\partial g_{(1)}^*}{\partial \text{Ln}(\varphi_{1L})} = \frac{\partial g_{(2)}^*}{\partial \text{Ln}(\varphi_{2L})} \quad \frac{\partial \mu_1^*}{\partial \text{Ln}(\varphi_{1L})} = \frac{\partial \mu_2^*}{\partial \text{Ln}(\varphi_{2L})}$$

φ_{1L} et φ_{2L} sont les fractions molaires dans la phase liquide pour chaque espèce qui vérifient la relation $\varphi_{1L} + \varphi_{2L} = 1$.

Les potentiels chimiques sont identiques dans chaque phase :

$$\mu_{1L}^* = \mu_{1V}^* = \mu_1^* \quad \text{et} \quad \mu_{2L}^* = \mu_{2V}^* = \mu_2^*$$

9.2.2 Phase vapeur : hypothèse de gaz parfaits

Avec cette hypothèse, on peut utiliser ce modèle pour évaluer μ_{1V}^* et μ_{2V}^*

$$\mu_1^* = \mu_{1V}^* = \mu_{1+}^*(T) + RT \ln[p_{(1)}] \quad \text{et} \quad \mu_2^* = \mu_{2V}^* = \mu_{2+}^*(T) + RT \ln[p_{(2)}]$$

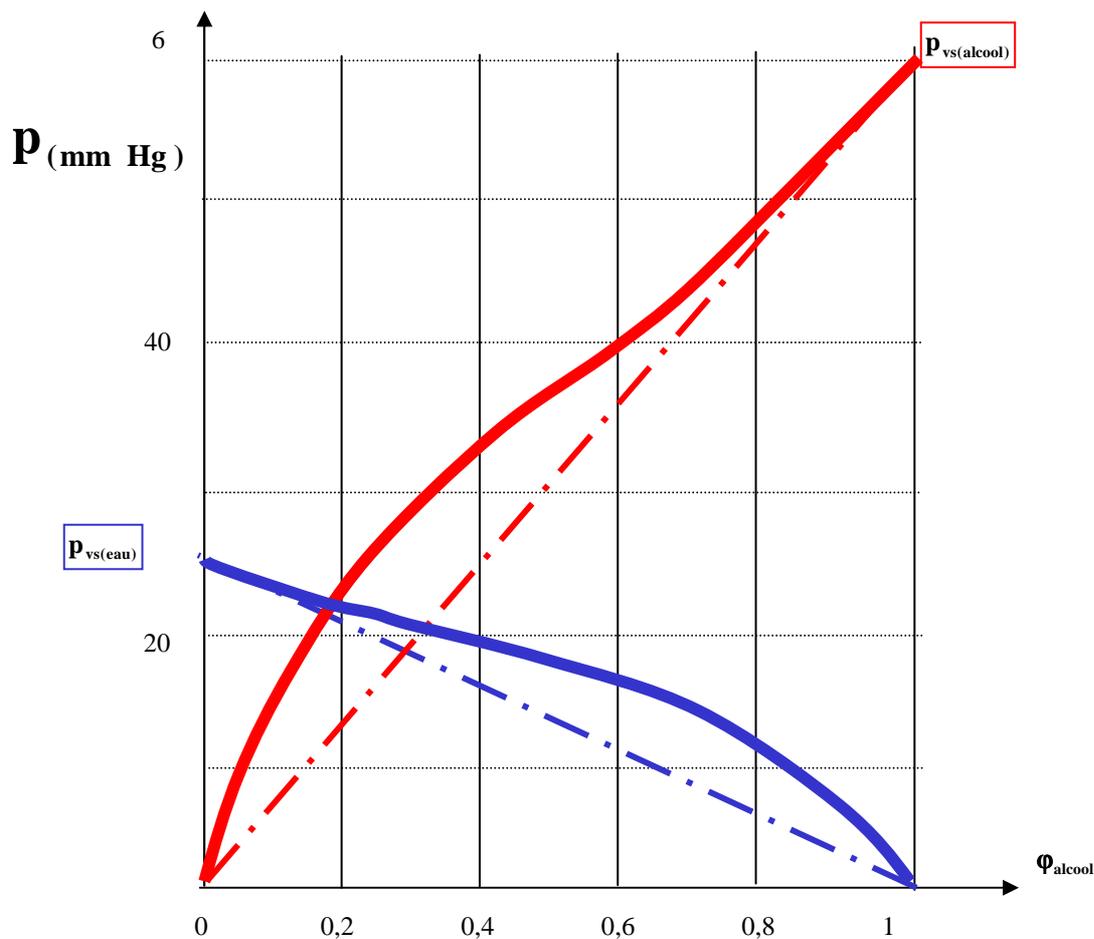
$p_{(1)}$ et $p_{(2)}$ sont les pressions partielles dans la phase vapeur et telles que : $p_{(1)} + p_{(2)} = p$

Pour un équilibre isotherme, on déduit :

$$\frac{\partial \ln[p_{(1)}]}{\partial \ln[\phi_{1L}]} = \frac{\partial \ln[p_{(2)}]}{\partial \ln[\phi_{2L}]}$$

Cette relation exprime une dépendance entre les pressions partielles dans le gaz et les fractions molaires dans le liquide. Les lois $p_{(1)}[\phi_{1L}]$ et $p_{(2)}[\phi_{1L}]$ ne sont cependant pas connues.

Par exemple pour un mélange d'eau et d'éthanol, on obtient expérimentalement les courbes suivantes ($t=20^\circ\text{C}$) :



9.2.3 Phase liquide : hypothèse de liquides idéaux

Avec cette hypothèse (forte) le potentiel chimique de l'espèce "1" peut être approché par :

$$\mu_{(1L)}^* = g_{(1L)}^* [p, T, \phi_{1L}] = g_{1L}^* [p_{vs1}, T] + RT \log (\phi_{1L})$$

Le potentiel chimique dans la vapeur (mélange idéal de gaz parfait) peut être écrit sous la forme:

$$\mu_{(1V)}^* = g_{(1V)}^* [p, T, \phi_{1V}] = g_{1V}^* [p, T] + RT \log \left(\frac{p_{(1)}}{p} \right) = g_{1V}^* [p_{vs1}, T] + RT \log \left(\frac{p}{p_{v1}} \right)$$

L'égalité des potentiels chimiques dans chaque phase pour l'espèce "1" doit être vérifiée non seulement dans le mélange pour $\phi_{1L} < 1$, mais également quand l'espèce "1" est supposée seule, c'est-à-dire :

$$g_{(1L)}^* [p, T, \phi_{1L}] = g_{(1V)}^* [p, T, \phi_{1V}] \quad \text{et} \quad g_{(1L)}^* [p, T] = g_{(1V)}^* [p, T] \quad \text{de sorte que l'on obtient :}$$

La loi de Raout :

$$\boxed{\phi_{1L} = \frac{p_{(1)}}{p_{vs1}} \quad \text{et} \quad \phi_{2L} = \frac{p_{(2)}}{p_{vs2}}}$$

Les fractions molaires dans le liquide s'expriment des pressions partielles dans le gaz et la pression de vapeur saturante. Cette tendance est portée sur la figure précédente par deux droites. On remarque en particulier les résultats expérimentaux obéissent à la loi de Raout quand la fraction molaire d'une espèce chimique tend vers l'unité.

On rappelle que en phase vapeur : $p = p_{(1)} + p_{(2)}$ avec $p_{(i)} = \phi_{iV} p$

De sorte que :

$$\phi_{1L} = \phi_{1V} \frac{p}{p_{vs1}}$$

$$p = \phi_{1L} p_{vs1}(T) + (1 - \phi_{1L}) p_{vs2}(T) = p_{vs}(T)$$

Les fractions molaires d'une espèce sont donc indépendantes des autres espèces et $p = p[\phi_{1L}, T]$.

9.2.4 Solution diluée

Pour une solution diluée la fraction molaire d'une espèce (exemple "1") est voisine de l'unité alors que la fraction molaire de l'autre espèce est faible : $\phi_{1L} \rightarrow 1$ et $\phi_{2L} \rightarrow 0$

On montre que dans ces conditions : $\lim_{\phi_{1L} \rightarrow 1} \left\{ \frac{\partial \text{Ln}[p_{(1)}]}{\partial \text{Ln}[\phi_{1L}]} \right\} = 1$

$$\text{Soit } \phi_{1L} \rightarrow \frac{p_{(1)}}{p_{vs1}} \quad \phi_{1L} \rightarrow 1$$

9.2.5 Exercice d'application : mélange eau et méthanol

Dans une enceinte on introduit une masse $m_{1L} = 0,1$ kg de méthanol (1) et dans une masse $m_{2L} = 0,9$ kg d'eau (2). Les pressions de vapeur saturante de chaque espèce à 20 °C sont connues (tables ou diagrammes) $p_{vs2} = 2,40$ kPa et $p_{vs1} = 12,5$ kPa

Ainsi que les masses molaires: $M_2 = 0,018$ kg/mole et $M_1 = 0,032$ kg/mole

Nombres de moles introduites : $n_{2L} = \frac{0,9}{0,018} = 50$ $n_{1L} = \frac{0,1}{0,032} = 3,125$

Fractions molaires $\varphi_{2L} = \frac{50}{53,125} = 0,94$ $\varphi_{1L} = \frac{3,125}{53,125} = 0,06$

Pressions partielles des vapeurs (Loi de Raout) car solution diluée :

$$p_{v2} = 0,94 \times p_{vs2} = 2,26 \text{ kPa} \quad \text{et} \quad p_{v1} = 0,06 \times p_{vs1} = 0,74 \text{ kPa}$$

On peut remarquer sur les courbes expérimentales précédentes que la loi de Raout est assez bien vérifiée pour $\varphi_{2L} > 0,85$ et $\varphi_{1L} < 0,15$

Pression du mélange à l'équilibre liquide vapeur à 20 °C : $p = p_{v1} + p_{v2} = 3 \text{ kPa}$

Fractions molaires des constituant en phase vapeur à 20 °C :

$$\varphi_{v2} = \frac{p_{v2}}{p} = \frac{2,26}{3} = 0,75 \quad \& \quad \varphi_{v1} = \frac{p_{v1}}{p} = \frac{0,74}{3} = 0,25$$

Remarquons que la vapeur est plus riche en méthanol (0,25) que le liquide (0,06).

9.2.6 Diagramme isotherme d'un mélange binaire

Si la température est maintenue constante dans un mélange les pressions de vapeur saturantes sont constantes. Il est alors possible de gaz parfaits de tracer le diagramme la courbe d'ébullition $p(\varphi_{1L})$ et la courbe de rosée $p = p(\varphi_{1v})$

Sous les hypothèses de mélanges idéaux :

Loi de DALTON : $p_{v(i)} = \varphi_{iv} p$ Loi de RAOULT $p_{v(i)} = \varphi_{iL} p_{vs(i)}(T)$

Courbe d'ébullition : $p = p(\varphi_{1L})$ Si le fluide 1 est plus volatil que fluide 2 : $p_{vs1} > p_{vs2}$

Dans une évolution isotherme la pression est linéaire en φ_{1L}

$$p = p_{v(1)} + p_{v(2)} = \varphi_{1L} p_{vs1} + (1 - \varphi_{1L}) p_{vs2}$$

$$p = p_{vs2} + \varphi_{1L} (p_{vs1} - p_{vs2})$$

Courbe de rosée $p = p(\varphi_{1v})$

Puisque $p = p_{vs2} + \varphi_{1L} (p_{vs1} - p_{vs2})$ et $p_{v(i)} = \varphi_{iv} p = \varphi_{iL} p_{vs(i)}(T)$

La pression suit une branche d'hyperbole en fonction de φ_{1v}

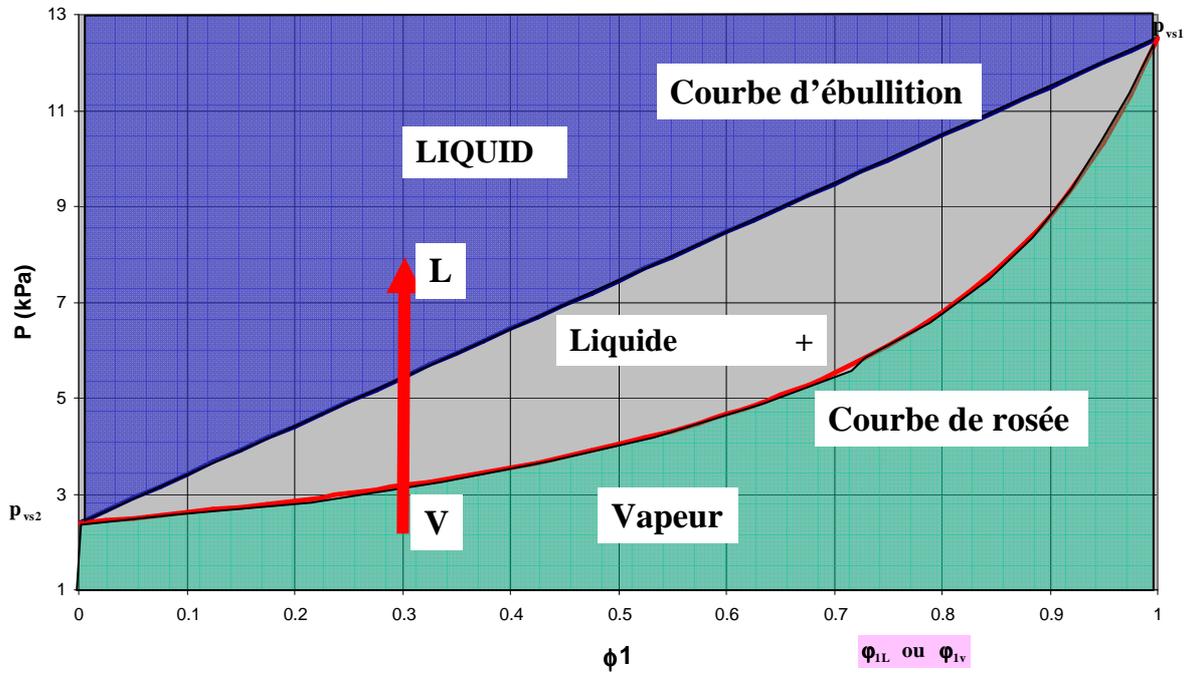
$$p = \frac{p_{vs1} p_{vs2}}{p_{vs1} + \varphi_{1v} (p_{vs1} - p_{vs2})}$$

Quand $\varphi_{1v} \rightarrow 0$ $p \rightarrow p_{vs2}(T)$
 $\varphi_{1v} \rightarrow 1$ $p \rightarrow p_{vs1}(T)$

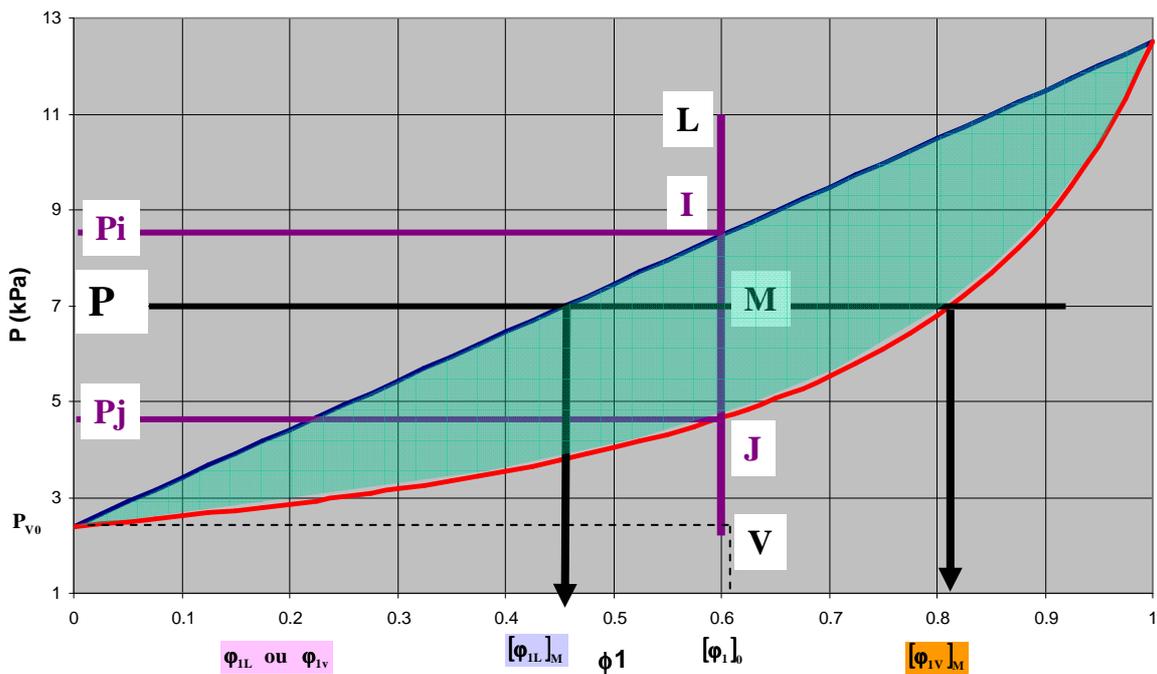
Sur le graphe ci-dessous, on a représenté les deux courbes de changement de phases (ébullition et rosée) dans le cas où l'espèce $p_{vs2}(T) < p_{vs1}(T)$.

La courbe de rosée donnant la pression en fonction de ϕ_{1V} et la courbe d'ébullition donnant la pression en fonction de ϕ_{1L} . Ces deux courbes se rejoignent aux points extrêmes où il n'y a plus qu'un seul constituant.

Mélange isotherme eau-méthanol



Mélange isotherme eau-méthanol



Pour une fraction molaire globale φ_{10} donnée du constituant 1, pour les fortes pressions ($p > p_i$) tout le mélange est liquide, pour les faibles pressions ($p < p_j$) tout le mélange est à l'état de vapeur, pour ($p_i < p < p_j$) on a un équilibre entre phases. On lit la fraction molaire dans le liquide φ_{1L} sur la courbe d'ébullition et la fraction molaire dans le liquide φ_{1V} sur la courbe de rosée pour la même pression p .

9.2.7 Diagramme isotherme d'un mélange binaire

Si la température est maintenue constante dans un mélange les pressions de vapeur saturantes sont constantes. Il est alors possible de gaz parfaits de tracer le diagramme la courbe d'ébullition $p(\varphi_{1L})$ et la courbe de rosée $p = p(\varphi_{1V})$

Sous les hypothèses de mélanges idéaux :

Loi de DALTON : $p_{v(i)} = \varphi_{iv} p$ Loi de RAOULT $p_{v(i)} = \varphi_{iL} p_{vs(i)}(T)$

Courbe d'ébullition : $p = p(\varphi_{1L})$ Si le fluide 1 est plus volatil que fluide 2 : $p_{vs1} > p_{vs2}$

Dans une évolution isotherme la pression est linéaire en φ_{1L}

$$p = p_{v(1)} + p_{v(2)} = \varphi_{1L} p_{vs1} + (1 - \varphi_{1L}) p_{vs2}$$

$$p = p_{vs2} + \varphi_{1L} (p_{vs1} - p_{vs2})$$

Courbe de rosée $p = p(\varphi_{1V})$

Puisque $p = p_{vs2} + \varphi_{1L} (p_{vs1} - p_{vs2})$ et $p_{v(i)} = \varphi_{iv} p = \varphi_{iL} p_{vs(i)}(T)$

La pression suit une branche d'hyperbole en fonction de φ_{1V}

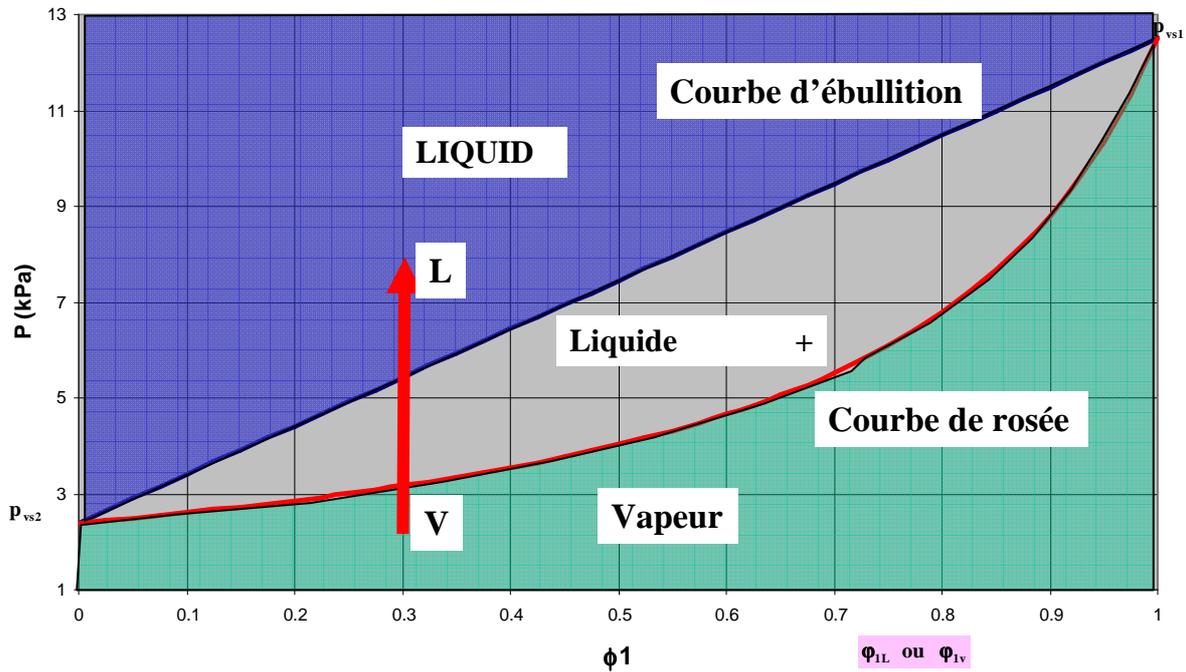
$$p = \frac{p_{vs1} p_{vs2}}{p_{vs1} + \varphi_{1V} (p_{vs1} - p_{vs2})}$$

Quand $\varphi_{1V} \rightarrow 0$ $p \rightarrow p_{vs2}(T)$
 $\varphi_{1V} \rightarrow 1$ $p \rightarrow p_{vs1}(T)$

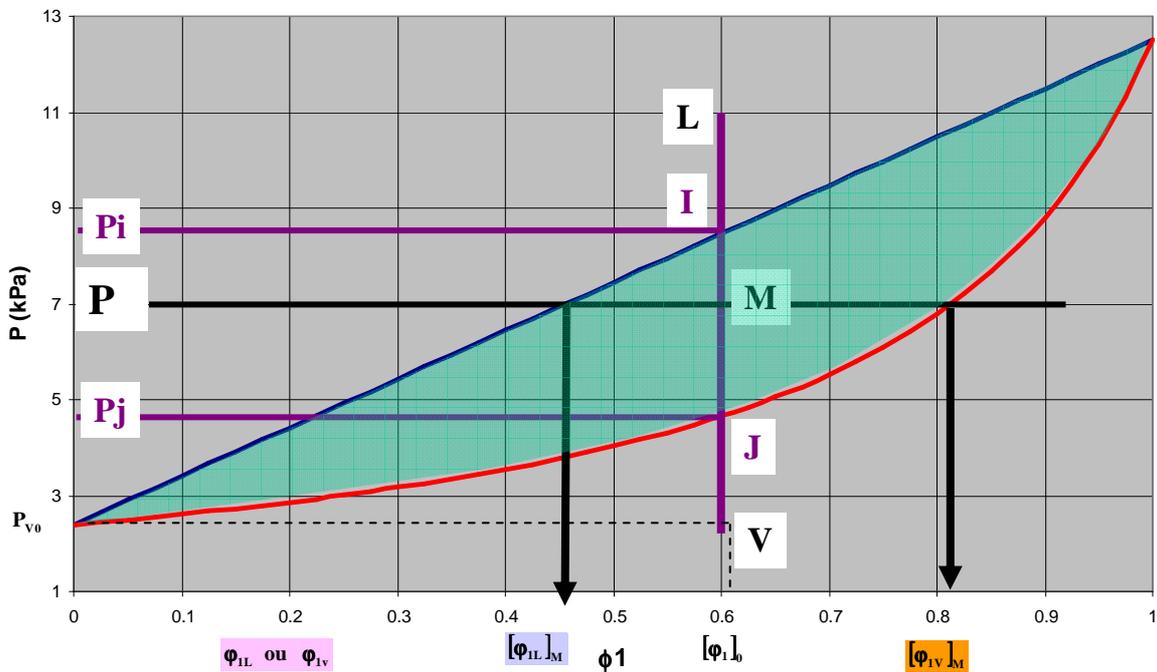
Sur le graphe ci-dessous, on a représenté les deux courbes de changement de phases (ébullition et rosée) dans le cas où l'espèce $p_{vs2}(T) < p_{vs1}(T)$.

La courbe de rosée donnant la pression en fonction de φ_{1V} et la courbe d'ébullition donnant la pression en fonction de φ_{1L} . Ces deux courbes se rejoignent aux points extrêmes où il n'y a plus qu'un seul constituant.

Mélange isotherme eau-méthanol



Mélange isotherme eau-méthanol

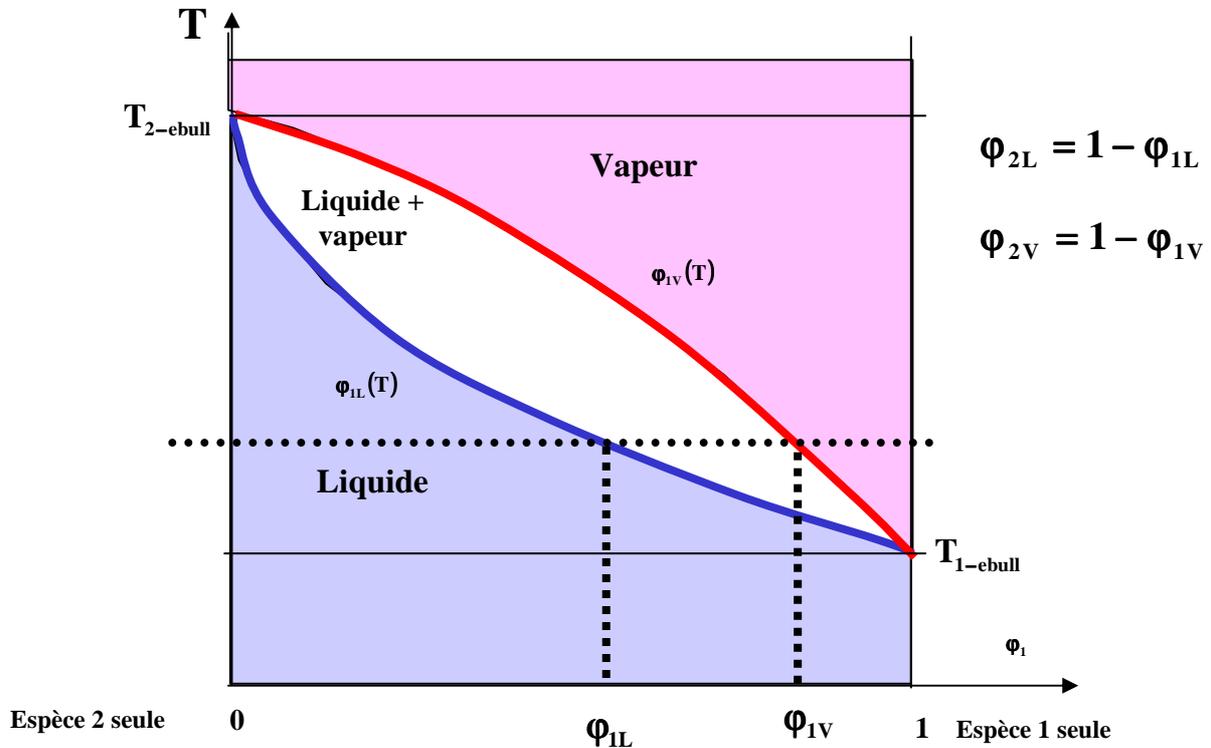


Pour une fraction molaire globale ϕ_{10} donnée du constituant 1, pour les fortes pressions ($p > p_i$) tout le mélange est liquide, pour les faibles pressions ($p < p_j$) tout le mélange est à l'état de vapeur, pour ($p_i < p < p_j$) on a un équilibre entre phases. On lit la fraction molaire dans le liquide ϕ_{1L} sur la courbe d'ébullition et la fraction molaire dans le liquide ϕ_{1V} sur la courbe de rosée pour la même pression p .

9.2.8 Diagramme isobare d'un mélange binaire

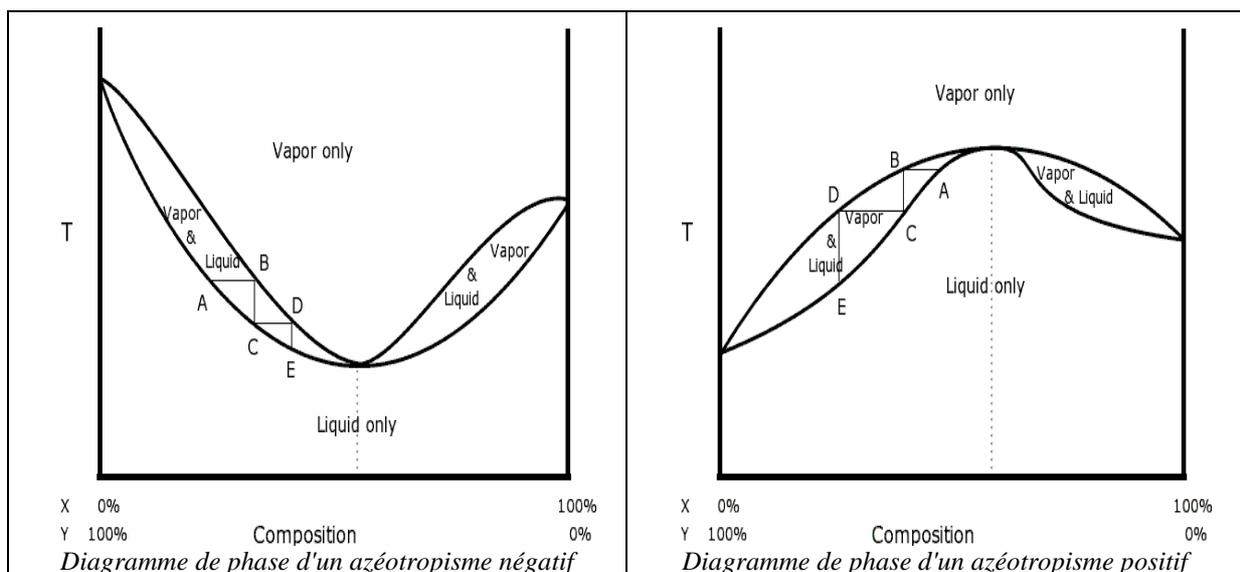
Un diagramme analogue au précédent peut être obtenu en maintenant la pression et en prenant la température comme variable. On peut montrer que dans cette représentation les courbes de rosée $T = T(\phi_{1V})$ et d'ébullition $T = T(\phi_{1L})$ sont des portons d'exponentielles.

Remarquons que la pression saturante $p_{\text{vsi}}(T)$ de chaque constituant n'est plus constante.



Remarques : Mélanges azéotropes

C'est le cas par exemple du mélange eau – éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Dans ce cas la température d'ébullition de l'azéotrope positif, est inférieure à celle des constituant purs.



9.2.9 Exercice d'application : mélange eau (2) et méthanol (1)

Examinons le chauffage isobare d'un mélange d'eau et de méthanol initialement à 60 °C et sous 1 bar. La fraction molaire du méthanol en phase liquide est $\varphi_{IL} = 0,20$

État du mélange à $t = 90$ °C ?

On remarque qu'à 60 °C et sous 1 bar, l'eau et le méthanol sont à l'état liquide.

On lit sur le diagramme ci-dessous que la température d'apparition de la première bulle de vapeur est de 80°C et la disparition de la dernière goutte de liquide se produit à 94 °C.

Pour $t = 90$ °C, on détermine la fraction molaire de méthanol en phase liquide

$\varphi_{IL} = 0,075$ et la fraction molaire de méthanol en phase vapeur $\varphi_{IV} = 0,35$

On remarque que l'évaporation du méthanol (plus volatil) conduit à un mélange de vapeur plus riche en méthanol que celui en phase liquide.

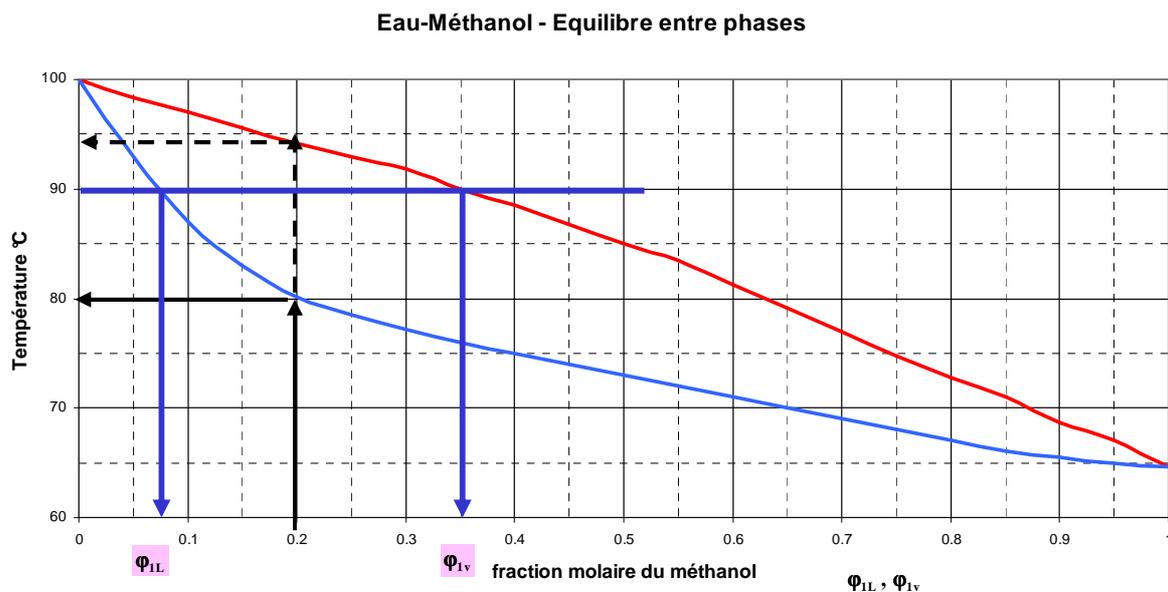
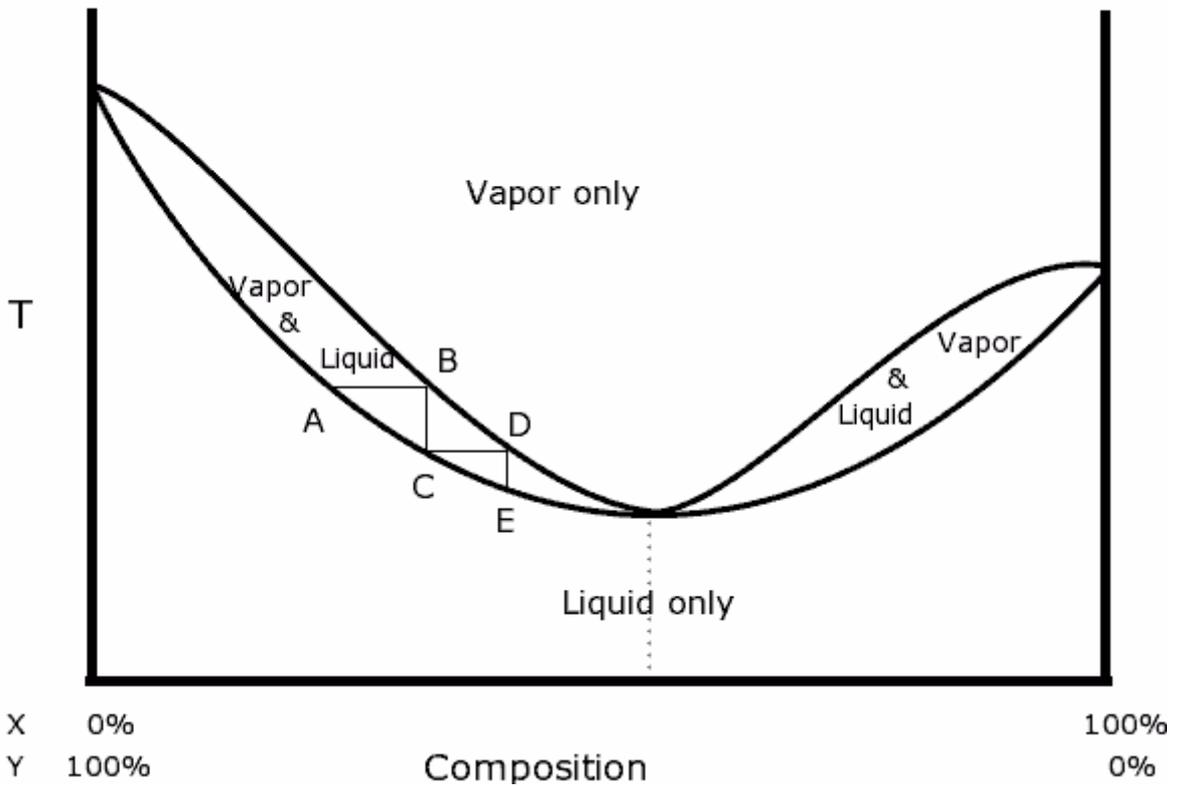
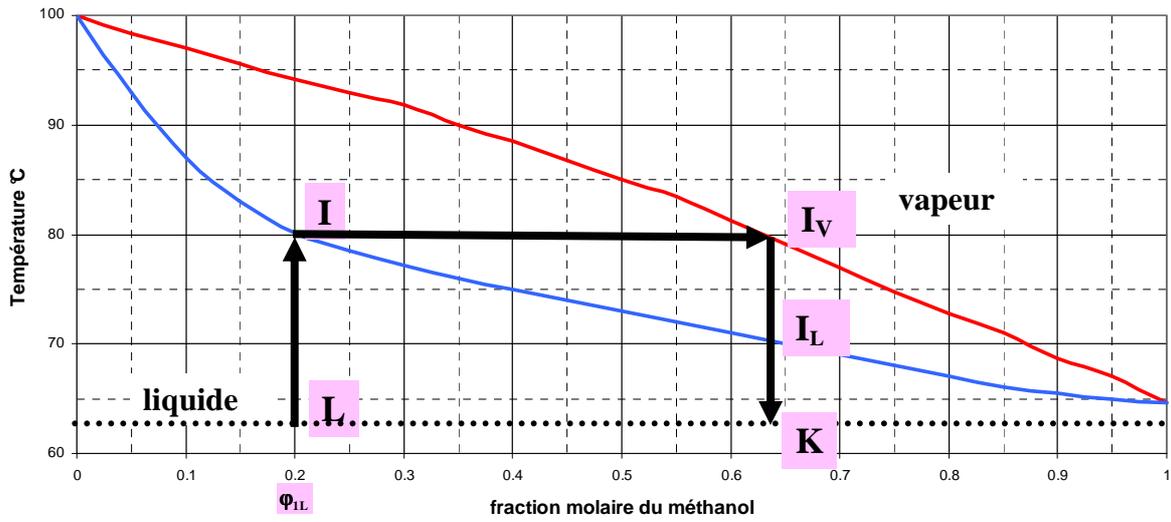


Diagramme isobare : eau – méthanol sous un bar absolu

Distillation

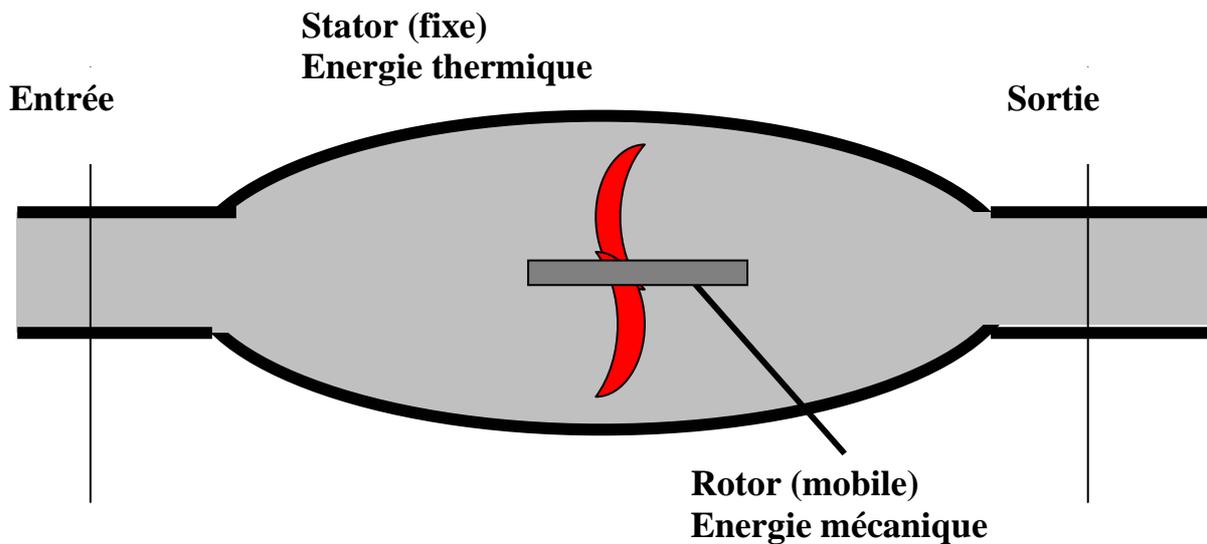
Dans une distillation simple, on chauffe (en L) un mélange de liquides (ici eau – méthanol) à pression constante. Au point I, on prélève la vapeur dont la composition est donnée par le point I_V , puis on condense la vapeur (refroidissement isobare) jusqu'en K. Le liquide obtenu est ainsi plus riche en méthanol que l'état initial. On peut alors faire une nouvelle distillation à partir du nouveau mélange de liquide pour l'enrichir à nouveau.

Eau-Méthanol - Equilibre entre phases



10 Transformations dans les systèmes ouverts

10.1 Lois de conservation et bilans



10.1.1 Conservation de la masse et de l'énergie (1^{er} Principe)

Pour des machines à flux permanent de masse et pour un système mono constituant:

- Conservation de la masse $\dot{m}_E = \dot{m}_S$
- Premier principe : $(\dot{H}_S - \dot{H}_E) + (\dot{E}_{CS} - \dot{E}_{CE}) + \dot{m}g(Z_S - Z_E) = W_u + Q$

10.1.2 Bilans d'énergie cinétique - Bilans d'énergie mécanique

Equation de Gibbs : $dh = Tds + vdp$ ou $d\dot{H} = \dot{m}Tds + \dot{m} \frac{dp}{\rho}$

Par intégration entre l'entrée et la sortie $\dot{H}_S - \dot{H}_E = \dot{m} \int_E^S Tds + \dot{m} \int_E^S \frac{dp}{\rho}$

et en utilisant l'égalité de Jouquet : $\int_E^S Tds = \int_E^S Tds_{\text{reversible}} + \int_E^S Tds_{\text{irréversible}} = q + \psi$

Il vient

$$\dot{H}_S - \dot{H}_E = \dot{Q} + \dot{\Psi} + \dot{m} \int_E^S \frac{dp}{\rho}$$

Et par différence avec le bilan d'énergie $(\dot{H}_S - \dot{H}_E) + (\dot{E}_{CS} - \dot{E}_{CE}) + \dot{m}g(Z_S - Z_E) = \dot{W}_u + \dot{Q}$

On obtient le bilan d'énergie mécanique pour les systèmes ouverts :

$$(\dot{E}_{CS} - \dot{E}_{CE}) = -\dot{m}g(Z_S - Z_E) + \dot{W}_u - \dot{m} \int_E^S \frac{dp}{\rho} - \dot{\Psi}$$

Dans de nombreuses applications, la variation d'énergie cinétique et la variation de l'énergie potentielle sont faibles (inférieures au pourcent). Dans ces cas on pourra écrire :

$$\dot{W}_u = \dot{m} \int_E^S \frac{dp}{\rho} - \dot{\Psi}$$

10.2 Transformation réversibles

10.2.1 Transformation réversibles dans un appareil statique

Dans un appareil statique la puissance utile est nulle Si on fait l'hypothèse de réversibilité les lois de bilan s'écrivent, en négligeant la variation d'énergie potentielle:

Premier principe $(\dot{H}_S - \dot{H}_E) + (\dot{E}_{CS} - \dot{E}_{CE}) = \dot{Q}$

Bilan d'énergie mécanique $(\dot{E}_{CS} - \dot{E}_{CE}) = - \dot{m} \int_E^S \frac{dp}{\rho}$

10.2.2 Transformation isobare réversible dans un appareil statique

C'est généralement le cas des échangeurs de chaleur sans pertes de charge. Dans ce cas la puissance transférée \dot{W}_u est nulle: $(\dot{H}_S - \dot{H}_E) + (\dot{E}_{CS} - \dot{E}_{CE}) + \dot{m}g(Z_S - Z_E) = \dot{Q}$ ou plus simplement en négligeant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle :

$$(\dot{H}_S - \dot{H}_E) = \dot{Q} = \dot{m} \int_E^S T ds$$

C'est également le cas des condenseurs, des bouilleurs et des évaporateurs (sans pertes de charge) dans lesquels le liquide et la vapeur sont en équilibre. L'écoulement est ainsi également isotherme :

$$(\dot{H}_S - \dot{H}_E) = \dot{Q} = \dot{m} \int_E^S T ds = \dot{m} T_e (s_S - s_E)$$

10.2.2.1 Tuyère isentropique

Une tuyère transforme l'énergie de pression en énergie cinétique, l'écoulement est généralement adiabatique. En faisant l'hypothèse de réversibilité, on a:

$$(\dot{H}_S - \dot{H}_E) + (\dot{E}_{CS} - \dot{E}_{CE}) = 0 \quad \text{et} \quad (\dot{E}_{CS} - \dot{E}_{CE}) = - \dot{m} \int_E^S \frac{dp}{\rho}$$

L'utilisation du modèle du gaz parfait, puisque $\frac{p}{\rho^\gamma} = \text{Cte}$, conduit à :

$$\frac{T_S}{T_E} = 1 + \frac{U_E^2}{2C_p T_E} \left(1 - \frac{U_S^2}{U_E^2} \right) \quad \frac{T_S}{T_E} = \left[\frac{T_S}{T_E} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{et} \quad \frac{\rho_S}{\rho_E} = \left[\frac{T_S}{T_E} \right]^{\frac{1}{1-\gamma}}$$

Ces expressions conduisent à des résultats différents suivant que la tuyère est convergente ou divergente et également suivant que l'écoulement est subsonique ou supersonique.

10.2.2.2 Pompe idéale

On fait l'hypothèse d'écoulement incompressible d'un fluide incompressible (liquide).

On néglige également les variations d'énergie cinétique et potentielle (pompe horizontale). Les équations de bilan conduisent à :

$$\dot{W}_P = \dot{H}_S - \dot{H}_E = \dot{m}(h_S - h_E) = \int_{ES} \frac{dp}{\rho} = \frac{\dot{m}}{\rho_e} (p_S - p_E)$$

soit la puissance de la pompe :

$$\dot{W}_P = \frac{\dot{m}}{\rho_e} (p_S - p_E)$$

et une augmentation d'enthalpie massique de:

$$(h_S - h_E) = \frac{1}{\rho_e} (p_S - p_E)$$

L'augmentation de température et :

$$(T_S - T_E) = \frac{(p_S - p_E)}{\rho_e C_{pL}}$$

Application numérique.

$(p_S - p_E) = 10 \text{ bars}$, $\dot{m} = 1 \text{ Kg/s}$ avec $C_{pL} = 4180 \text{ J/kg/K}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$

Conduit à : $\dot{W}_P = 1 \text{ kWatt}$, $(h_S - h_E) = 1 \text{ kJ/kg}$ et $(T_S - T_E) = 0,24^\circ\text{C}$

En fait on aurait pu s'attendre à avoir une élévation de température négligeable. En effet si on utilise les relations :

$$dh = Tds + v_L dp = v dp \quad \text{et} \quad dh = C_{pL} dT + (1 - \alpha_L T) v_L dp$$

$$C_{pL} dT - \alpha_L T v_L dp = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{\alpha_L T}{\rho_L C_{pL}}$$

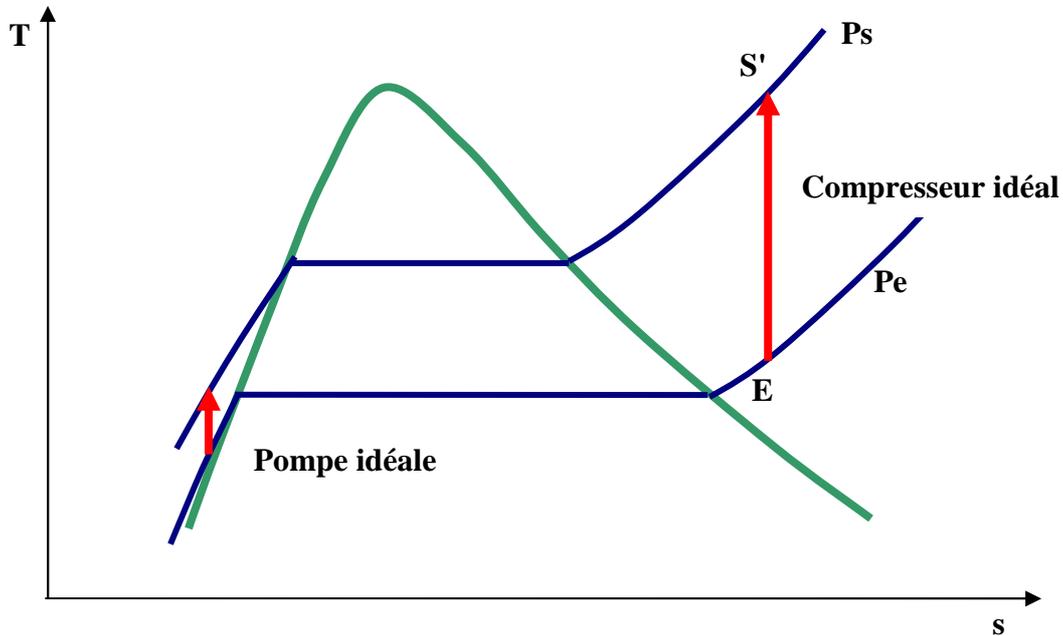
On peut estimer que l'élévation de température dans une pompe est très faible et peut être négligée.

Par exemple pour de l'eau:

$$C_{pL} = 4180 \text{ J/kg/K}, \rho = 1000 \text{ kg/m}^3 \text{ et } \alpha_L \approx 10^{-4} \text{ K}^{-1}. \quad \frac{dT}{dp} \approx 0$$

10.2.2.3 Compresseur idéal

C'est une compression isentropique (voir chapitre suivant)



10.2.2.4 Compression isotherme réversible

La compression isotherme (isenthalpique pour un gaz parfait). d'un gaz conduit à

$$\dot{W}_C + \dot{Q} = 0.$$

Pour la réaliser, il est donc nécessaire d'évacuer une puissance thermique égale à la puissance de compression. Elle est techniquement très difficile à réaliser.

La compression isotherme de gaz parfait conduit à :

$$p_S v_S = p_E v_E \quad \text{et} \quad \dot{W}_C = \dot{m} \int_E^S v dp = \dot{m} \int_E^S p v \frac{dp}{p} = \dot{m} p_E v_E \int_E^S \frac{dp}{p} = \dot{m} r T_E \ln \left[\frac{p_S}{p_E} \right]$$

Exemple : air $r = 287 \text{ J/kg/K}$ et $\gamma = 1,4$, $T_E = 300 \text{ K}$, $\tau_C = 4$ et $m = 1 \text{ k/s}$

$$\text{Compression isotherme :} \quad \dot{W}_C = \dot{m} r T_E \ln \left[\frac{p_S}{p_E} \right] = 119 \text{ kW} \quad \text{et} \quad \dot{Q} = -119 \text{ kW}$$

10.3 Transformations irréversibles

10.3.1 Equations

On se place dans le même cadre d'hypothèses en négligeant les variations d'énergie cinétique et potentielle, et en variables massiques

$$h_{TS} - h_{TE} = w_u + q \quad \text{avec} \quad h_T = h + \frac{U^2}{2} + gZ$$

$$: (\dot{E}_{CS} - \dot{E}_{CE}) + \dot{m}g(Z_S - Z_E) = \dot{W}_u - \dot{m} \int_E^S \frac{dp}{\rho} - \dot{\Psi} \quad \text{avec} \quad \psi > 0$$

10.3.2 Transformation irréversibles dans un appareil statique

C'est par exemple ($w_u=0$) l'écoulement d'un fluide en conduite ou à travers une vanne.

$$h_{TS} - h_{TE} = q$$

$$\left(\frac{U_S^2}{2} - \frac{U_E^2}{2} \right) + g(Z_S - Z_E) + \int_E^S \frac{dp}{\rho} = -\dot{\Psi} \quad \text{avec} \quad \psi > 0$$

Il en résulte que cette transformation conduit à une décroissance de l'énergie mécanique

a) *Écoulement en conduite permanent et adiabatique d'un fluide incompressible :*

$$h_{TS} = h_{TE}$$

Dns ce cas

$$\left(\frac{U_S^2}{2} - \frac{U_E^2}{2} \right) + g(Z_S - Z_E) + \frac{(p_S - p_E)}{\rho} = -\dot{\Psi} \quad \text{avec} \quad \psi > 0$$

$$\left(\frac{U_S^2}{2g} - \frac{U_E^2}{2g} \right) + (Z_S - Z_E) + \frac{(p_S - p_E)}{\rho g} = -\frac{1}{g} \dot{\Psi}$$

En conduite elle est associée à la perte de charge par frottement du fluide sur la paroi la conduite. Pour la vanne, elle résulte de la perte de charge singulière réée par la vanne.

Elle se traduit généralement par une perte de pression.

b) *écoulement adiabatique à travers une vanne en négligeant a variation d'énergie cinétique et d'énergie potentielle*

$$h_S - h_E = 0$$

$$\int_E^S \frac{dp}{\rho} = -\dot{\Psi} \quad \text{avec} \quad \psi > 0$$

La dissipation d'énergie mécanique se traduit essentiellement par une chute de pression, c'est une transformation à enthalpie constante, l'élévation de température reste faible pour les liquides et pour les gaz assimilables à des gaz parfaits:

$$h_S - h_E = Cp(T_S - T_E) = 0$$

11 Compressions et détente

11.1 Equations de base

En général ans les compressions et les détente la variation d'énergie cinétique et la variation de l'énergie potentielle sont faibles (inférieures au pourcent), elles seront négligées par la suite.

$$h_s - h_E = w_C + q \quad w_C = \int_E^S \frac{dp}{\rho} + \psi$$

La puissance extérieure de compression fournie \dot{W}_C est positive, elle se traduit par une augmentation de pression (compression) mais puissance extérieure n'est pas intégralement transformée énergie mécanique $\dot{m} \int_E^S \frac{dp}{\rho}$ puisqu'une une partie de \dot{W}_C est dissipée en chaleur $\dot{\Psi}$.

On peut donc introduire un rendement thermodynamique qui est, en fait, le pourcentage

d'énergie mécanique donné au fluide :

$$\eta = \frac{\dot{m} \int_E^S \frac{dp}{\rho}}{\dot{W}_u} = 1 - \frac{\dot{\Psi}}{\dot{W}_u}$$

Plusieurs possibilités s'offrent pour a détermination d'un compression soit à 'aide d'un modèle de gaz, soit par l'utilisation des tables thermodynamiques, soit par l'utilisation des diagrammes thermodynamiques ou finalement l'utilisation d'un code de calcul.

11.2 Compressions réversibles

11.2.1 Compression adiabatique

C'est une compression isentropique ($\dot{Q} = 0$ et $\dot{\Psi} = 0$)

$$\dot{W}_C = \dot{H}_S - \dot{H}_E = \dot{m} \int_E^S \frac{dp}{\rho}$$

Toute l'énergie mécanique fournie est transmise au fluide.

11.2.1.1 Modèle du gaz parfait

Gaz parfait (compresseur) :

$$\dot{W}_C = \dot{m}(h_s - h_E) = \dot{m} C_p (T_S - T_E)$$

$$\frac{p}{T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} = \text{Cte} \quad \text{soit} \quad \frac{T_S}{T_E} = \left(\frac{p_S}{p_E} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Notation : Taux de compression $\tau_c = \frac{p_s}{p_E}$ et $y_c = \left(\frac{p_s}{p_E}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ soit $\frac{T_s}{T_E} = y_c > 1$

$$\dot{W}_c = \dot{m} C_p (T_s - T_E) = \dot{m} C_p T_E \left(\frac{T_s}{T_E} - 1 \right) = \dot{m} C_p T_E (y_c - 1) = \dot{m} C_p T_E \left(\left(\frac{p_s}{p_E} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)$$

Exemple : air $r = 287 \text{ J/kg/K}$ et $\gamma = 1,4$, $T_E = 300 \text{ K}$, $\tau_c = 4$ et $m = 1 \text{ k/s}$

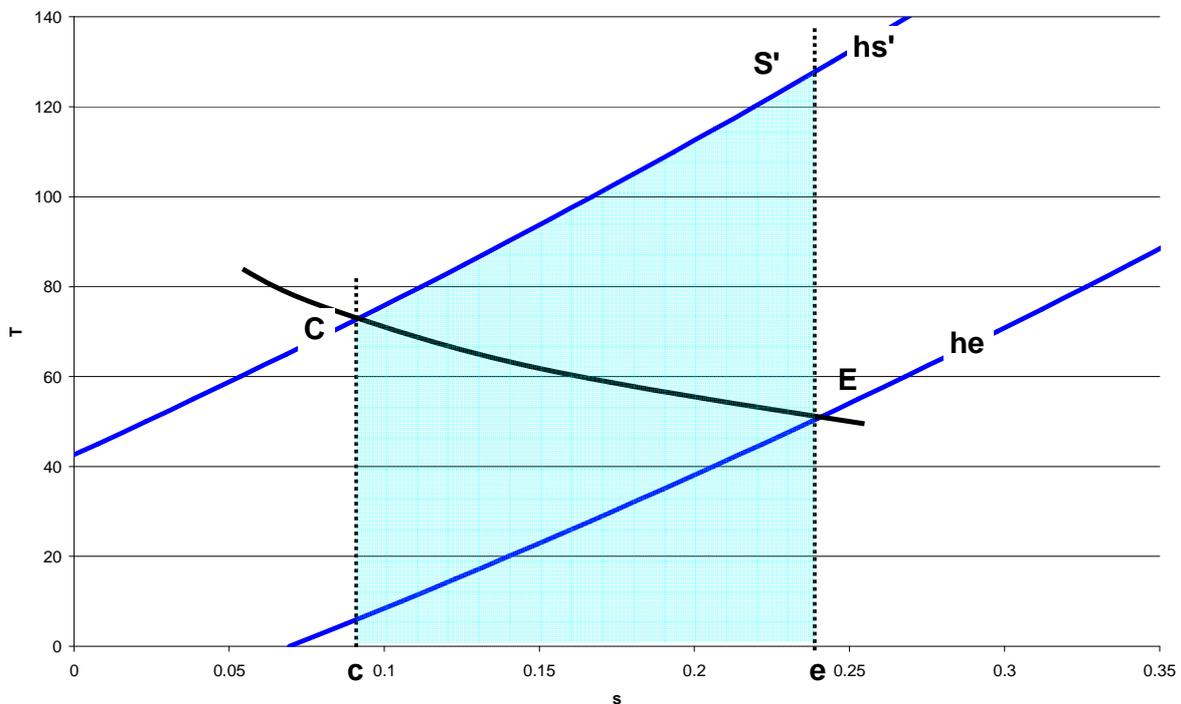
Compression isentropique : $T_s = T_E \left(\frac{p_s}{p_E} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 446 \text{ K}$ $\dot{W}_c = \dot{m} C_p (T_s - T_E) = 146 \text{ kW}$

Rappel: Compression isotherme : $\dot{W}_c = \dot{m} r T_E \ln \left[\frac{p_s}{p_E} \right] = 119 \text{ kW}$ et $\dot{Q} = -119 \text{ kW}$

La puissance nécessaire à une compression isotherme est inférieure à la puissance nécessaire à une compression isentropique.

11.2.1.2 Diagramme entropique

La connaissance de l'état du fluide (T_E, h_E) en entrée permet de lire directement l'état du fluide en sortie (T_s, h_s) peut être lu directement sur le diagramme entropique.



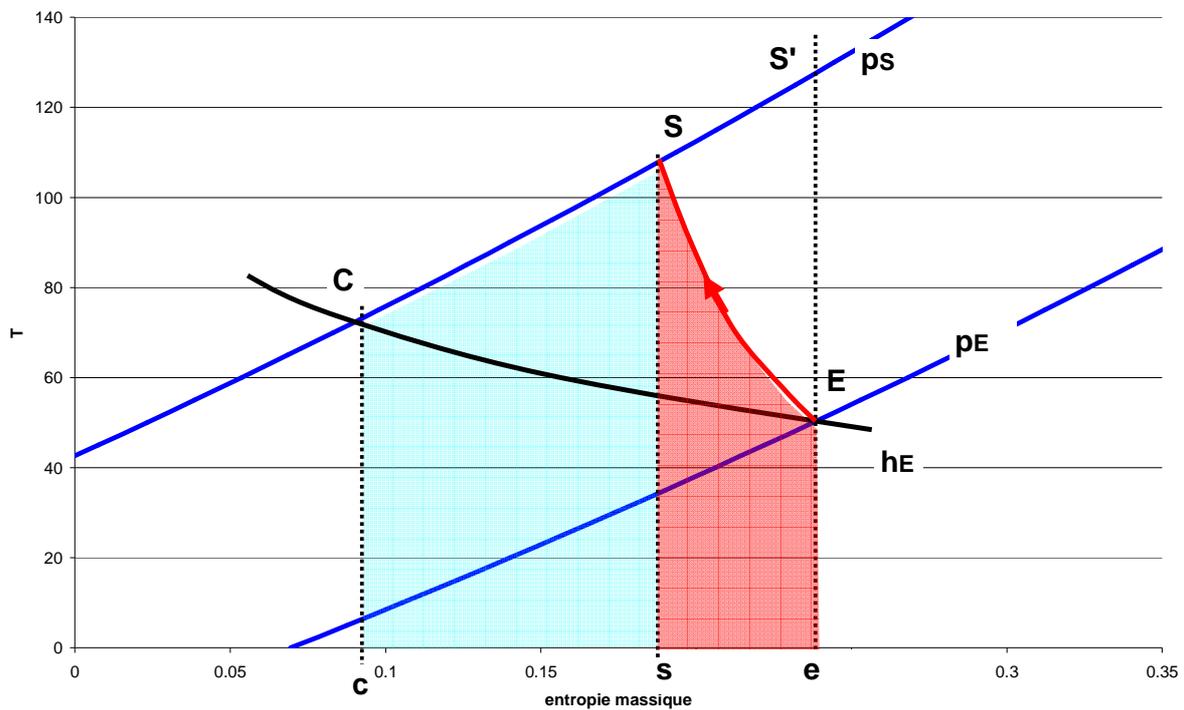
Le travail massique est déduit simplement par : $w_c = h_{s'} - h_E$

Remarque

$$w_c = h_{S'} - h_E = h_{S'} - h_E = \int_C^{S'} dh = \int_C^{S'} (Tds + vdp) = \int_C^{S'} Tds = \text{Aire}(cCS'e)$$

11.2.2 Compression réversible refroidie

L'augmentation de température dans la compression augmente le volume massique, ceci se traduit par un travail de compression important. Ce travail sera moindre si on diminue la température en sortie. Il est ainsi préférable, si possible de refroidir la compression. Le cas limite étant la compression isotherme (voir par ailleurs).



Pour une compression réversible refroidie on a : $h_S - h_E = w_c + q = \int_E^S \frac{dp}{\rho}$

Avec: $q = \int_E^S Tds_{rev} = \text{Aire}[eESs] < 0$

Et $h_S - h_E = h_S - h_C = \int_C^S dh = \int_C^S (Tds + vdp) = \int_C^S Tds = \text{Aire}(cCSs) > 0$

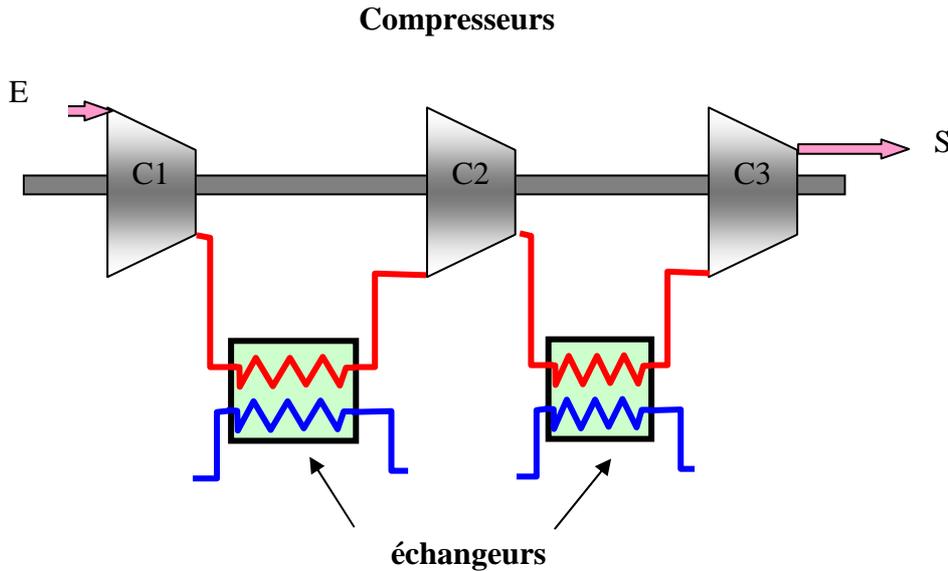
La puissance du compresseur est donc égale à

$$: w_c = h_S - h_E + |q| = \text{Aire}(cCSs) + \text{Aire}(sSEe) = \text{Aire}(cSEe)$$

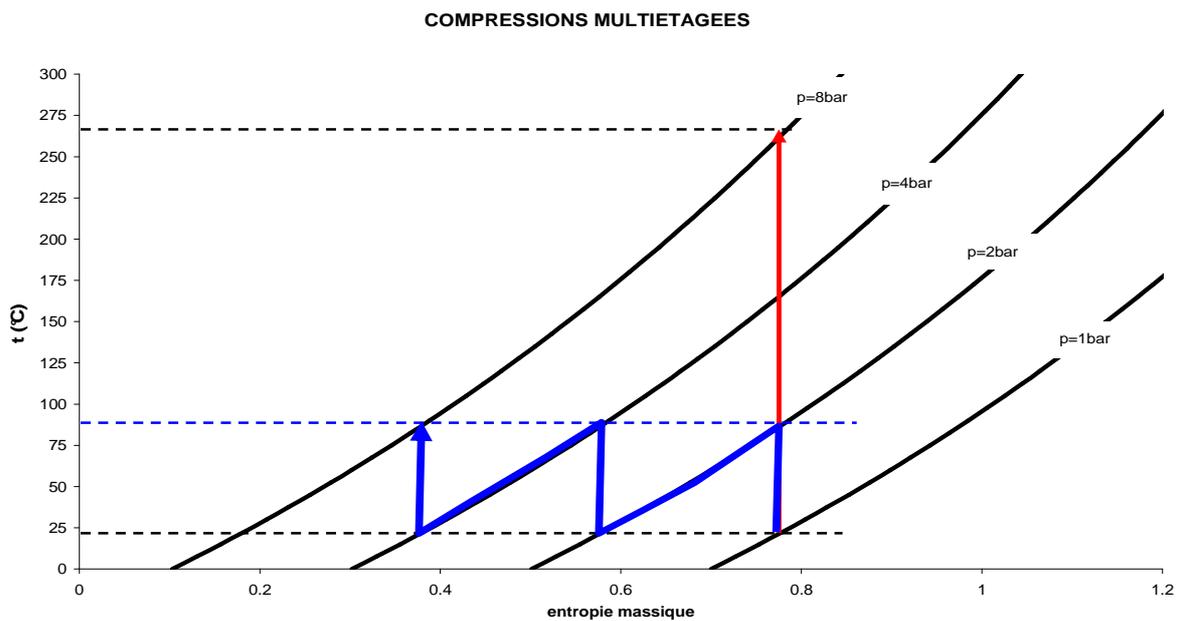
Ainsi on constate bien que le travail nécessaire pour une compression refroidie est moindre que le travail pour une compression isentropique.

11.2.3 Compressions multi-étagées réversibles refroidies

Le refroidissement important d'un compresseur est technologiquement difficile. Les échangeurs de chaleur sont en effet des dispositifs volumineux qui demandent des surfaces d'échanges importantes qui ne peuvent être disposées sur la surface externe du compresseur. La solution la plus efficace est de disposer de plusieurs compresseurs adiabatiques en série et de refroidir la sortie de chaque compresseur (voir schéma)



Pour "n" compresseurs, si on néglige les pertes de charge dans les "n-1" échangeurs, le taux de compression élémentaire est $\tau_{Ci} = \left(\frac{P_S}{P_E}\right)^{\frac{1}{n}}$. Ci-dessous un exemple pour trois compresseurs.



11.3 Compressions réelles (irréversibles)

11.3.1 Introduction

On se place dans le même cadre d'hypothèses en négligeant les variations d'énergie cinétique et potentielle, et en variables massiques :

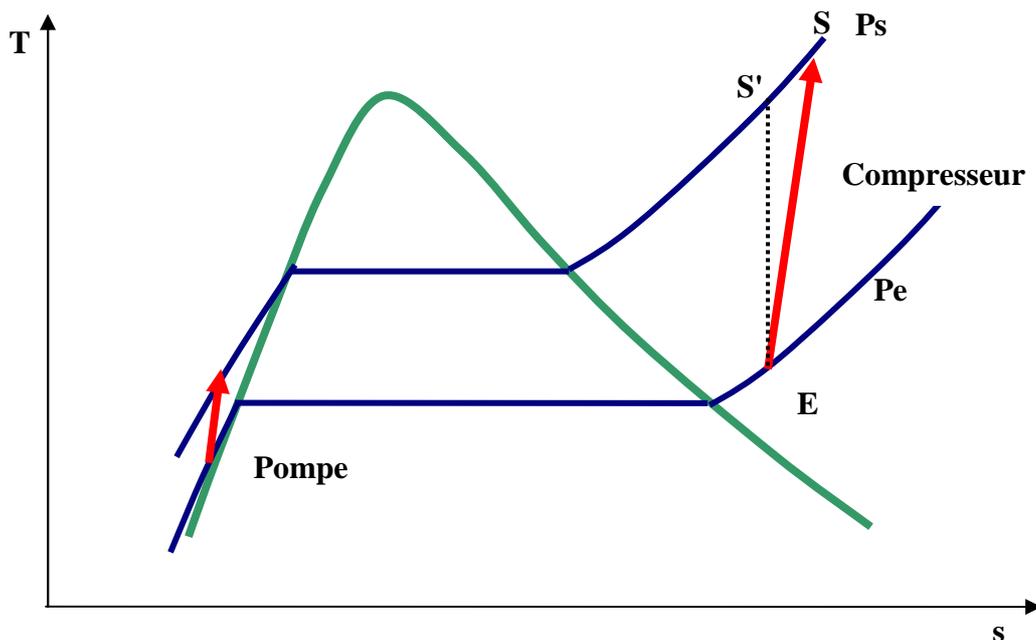
$$h_S - h_E = w_C + q \quad w_C = \int_E^S \frac{dp}{\rho} + \psi$$

La dissipation mécanique (ψ) n'est généralement pas connue. Il est nécessaire d'obtenir des renseignements supplémentaires concernant le fonctionnement de la pompe ou du compresseur. En particulier, on peut obtenir du constructeur le rendement de la machine. Cependant, il y a plusieurs façons de définir le rendement. Pour une compression adiabatique, on définit un rendement isentropique qui compare la puissance de compression réelle à la puissance minimale de compression (isentropique). On définit également un autre rendement thermodynamique qui compare la puissance réellement donnée au fluide $\int_E^S \frac{dp}{\rho}$ à la puissance

mécanique nécessaire à la compression w_C . Mais le calcul de $\int_E^S \frac{dp}{\rho}$ n'est possible que si l'on connaît la relation entre la masse volumique et la pression à l'intérieur de la machine. L'hypothèse généralement utilisée est de supposer que la transformation est polytropique.

L'effet du refroidissement sur la compression est formellement semblable à celui obtenu pour les compressions réversibles. Ainsi seules les compressions adiabatiques seront examinées.

11.3.2 Compressions adiabatiques



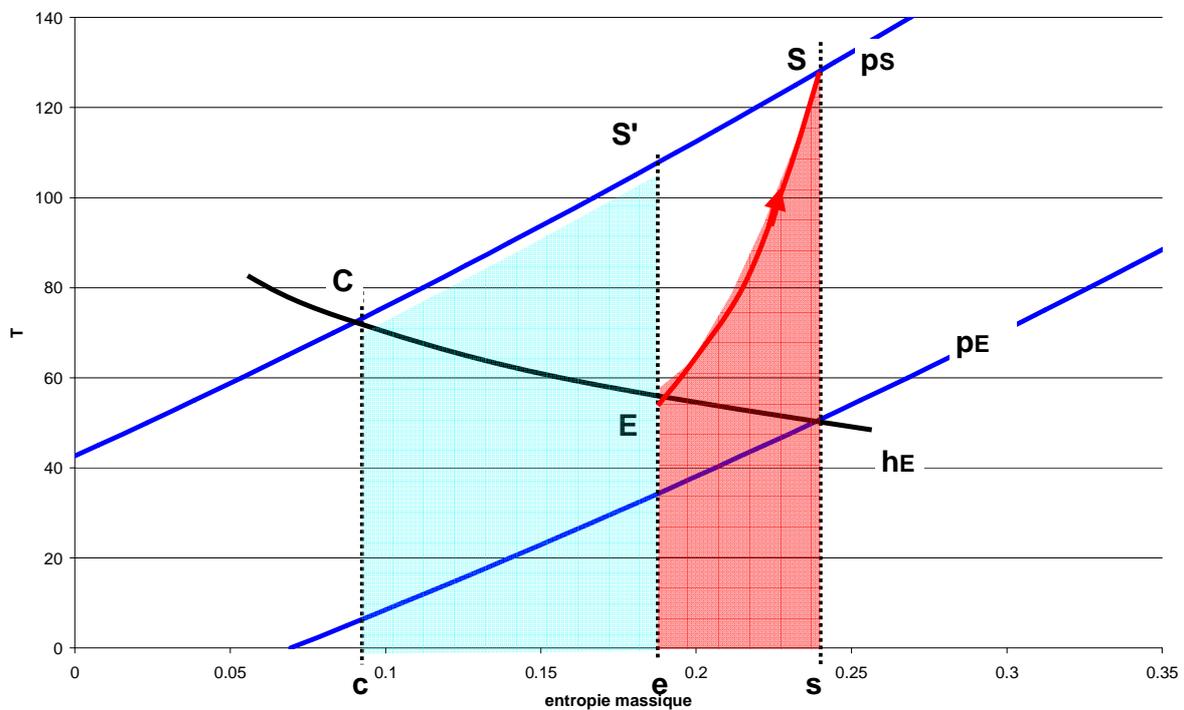
L'effet de l'irréversibilité de compressions adiabatiques est clairement mis en évidence sur le diagramme ci-dessus. On observe une augmentation d'entropie dû à la dissipation d'énergie mécanique (ψ).

$$h_S - h_E = w_C \quad w_C = \int_E^S \frac{dp}{\rho} + \psi$$

11.3.3 Rendement isentropique

Il compare la puissance de compression réelle à la puissance d'un compresseur idéal

$$h_S - h_E = w_C \quad h_{S'} - h_E = w_{C_{isent}} \quad \eta_{isent} = \frac{w_{C_{isent}}}{w_C} = \frac{h_{S'} - h_E}{h_S - h_E}$$



$$w_C = h_S - h_E = h_S - h_C = \text{Aire}[cCSs]$$

$$w_{C_{isent}} = h_{S'} - h_E = h_{S'} - h_C = \text{Aire}[cCS'e]$$

$$\eta_{isent} = \frac{w_{C_{isent}}}{w_C} = \frac{h_{S'} - h_E}{h_S - h_E} = \frac{\text{Aire}[cCS'e]}{\text{Aire}[cCSs]} < 1$$

Modèle gaz parfait

Le rendement isentropique pour un gaz parfait peut être évalué :

$$h_s - h_E = Cp(T_s - T_E) \quad h_{s'} - h_E = Cp(T_{s'} - T_E) \quad \eta_{IC} = \frac{T_{s'} - T_E}{T_s - T_E}$$

$$\text{avec } \frac{T_{s'}}{T_E} = \left[\frac{p_s}{p_E} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = [\tau_c]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = y_c \quad \text{soit} \quad \frac{T_s}{T_E} = 1 + \frac{(y_c - 1)}{\eta_{IC}}$$

$$\text{et } \dot{W}_C = \dot{m} Cp T_E \frac{(y_c - 1)}{\eta_{IC}}$$

11.3.4 Rendement polytropique

L'expression précédente n'est pas un rendement thermodynamique classique, il ne fait que comparer la puissance de compression réelle à la puissance isentropique. Il ne permet ni de calculer la puissance réelle transmise au fluide, ni la dissipation. Pour ce faire il faut connaître la loi d'évolution dans le compresseur. Elle certainement inconnue. On fait alors l'hypothèse polytropique.

Pour n fluide parfait elle est de la forme : $p v^n = Cte$

Elle recouvre en fait plusieurs lois d'évolutions :

n	Transformations
0	ISOBARE
1	ISOTHERME
γ	ISENTROPIQUE
infini	ISOCHORE

Ainsi, on fera l'hypothèse que $\int_E^S v dp \cong \left[\int_E^S v dp \right]_{\text{Polytropique}}$

Le calcul de la puissance mécanique est alors possible à condition de connaître la valeur de l'exposant polytropique "n".

$$\left[\int_E^S v dp \right]_{\text{Polytropique}} = \frac{n}{n-1} \frac{p_E}{\rho_E} \left[\tau_c^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]$$

Détermination de n par la connaissance de T_S

L'utilisation du modèle du gaz parfait conduit à une expression semblable à celle trouvée dans

le cas isentropique soit : $\frac{T_S}{T_E} = \left[\frac{p_S}{p_E} \right]^{\frac{n-1}{n}}$ Elle permet de calculer la valeur de "n".

Rendement polytropique

IL est défini par : $\eta_p = \frac{\int_{\text{poly}} \frac{dp}{\rho}}{w_C}$ soit $\eta_p = \frac{\frac{n}{n-1} \frac{p_E}{\rho_E} \left[\tau_C^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]}{h_S - h_E}$

Si on utilise la relation :

$$h_S - h_E = C_p(T_S - T_E) = \eta_p = \frac{\gamma}{\gamma-1} r T_E \left[\frac{T_S}{T_E} - 1 \right] = \frac{\gamma}{\gamma-1} r T_E \left[\tau_C^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]$$

$$\text{Il vient } \eta_p = \frac{\frac{n}{n-1} \frac{p_E}{\rho_E} \left[\tau_C^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]}{\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p_E}{\rho_E} \left[\tau_C^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]} = \frac{n}{n-1} \frac{\gamma-1}{\gamma}$$

$$\boxed{\eta_p = \frac{n}{n-1} \frac{\gamma-1}{\gamma}}$$