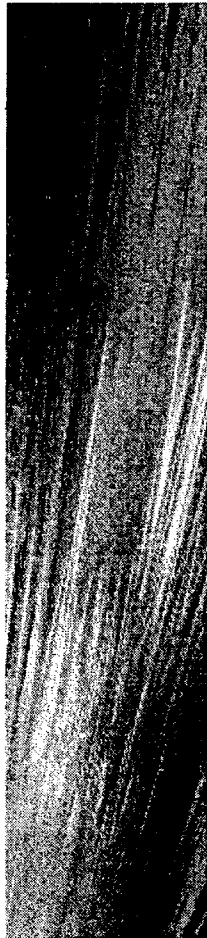




TOULOUSE

P  
O  
L  
Y  
C  
O  
P  
E  
T



THERMODYNAMIQUE

FABRE J.

2005



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE d'ELECTROTECHNIQUE,  
d'ELECTRONIQUE, d'INFORMATIQUE ET d'HYDRAULIQUE DE TOULOUSE  
2, RUE CHARLES CAMICHEL BP 7122 F-31071 TOULOUSE CEDEX 7  
TELEPHONE +33 (0) 561 588 200 TELECOPIE +33 (0) 561 620 976



*"Un des caractères les plus attrayants de la Thermodynamique a toujours été sa puissance d'unification par la réduction d'une très large catégorie de phénomènes à quelques idées simples".*

P. GLANSDORFF et I. PRIGOGINE

*Introduction du livre : "Structure,  
Stabilité,  
Fluctuation".*



## NOTATIONS

a	activité relative
b	deuxième coefficient du viriel par unité de masse
B	covolume ou deuxième coefficient du viriel
c	chaleur massique dans une transformation
$c_i$	concentration en masse du constituant i
$c_p$	chaleur massique à pression constante
$c_v$	chaleur massique à volume constant
e	énergie interne par unité de masse
E	énergie interne
f	énergie libre par unité de masse
F	énergie libre
f	fugacité
g	enthalpie libre par unité de masse/ou/accélération de la pesanteur
G	enthalpie libre
h	enthalpie par unité de masse
H	enthalpie
k	coefficient de compressibilité
L	chaleur latente
m	masse
n	exposant polytropique
p	pression
q	chaleur fournie par unité de masse

Q	chaleur fournie
r	constante du gaz parfait
R	constante universelle des gaz parfaits
s	entropie par unité de masse
S	entropie
t	temps/ou/température relative (°C)
T	température absolue (°K)
u	vitesse
v	volume massique
V	volume
w	travail par unité de masse
W	travail
x	titre d'une vapeur humide
z	cote par rapport à un plan de référence
$\alpha$	coefficient de dilatation isobare
$\beta$	coefficient d'augmentation de pression isochore
$\gamma$	rapport des chaleurs massiques $c_p$ et $c_v$
$\xi$	exergie par unité de masse
$\lambda$	activité absolue
$\eta$	rendement
$\epsilon$	coefficient d'efficacité
$\mu$	potentiel chimique
$\rho$	masse volumique
$\varphi$	fraction molaire

## I N T R O D U C T I O N

*Il est mal aisé de définir la thermodynamique, car comme le fait remarquer GUGGENHEIM<sup>(\*)</sup>, le mot est mal choisi pour le domaine d'intérêts qu'elle est censée recouvrir. Si l'on s'en tient à la seule interprétation étymologique, on définirait donc la thermodynamique comme "la partie de la physique qui traite des relations entre les phénomènes mécaniques et calorifiques" (du grec thermos, chaud). Or, le champ d'application est en fait beaucoup plus étendu : par thermodynamique, il faut en effet sous entendre thermochimie (relation entre phénomènes chimiques et calorifiques), thermoélectricité (relation entre phénomènes électriques et calorifiques), etc... c'est-à-dire tous les domaines où interviennent des phénomènes de transfert liés à la structure de la matière.*

*En effet, les bilans de masse, de quantité de mouvement et d'énergie de la physique mettent en jeu, des transports dus au mouvement massique moyen et des transports moyens dus au mouvement d'agitation moléculaire. La thermodynamique s'intéresse plus particulièrement à ces derniers en décrivant les conséquences statistiques au plan macroscopique du comportement de la matière au plan microscopique.*

<sup>(\*)</sup> "Thermodynamique" E.A. GUGGENHEIM, Dunod.

Une excellente illustration de la puissance de description des lois phénoménologiques de la thermodynamique classique est fournie par le modèle du gaz parfait issu de la théorie cinétique des gaz.

La méthode consiste à se donner un schéma physique du gaz au plan microscopique et par traitement statistique, à déduire les lois macroscopiques correspondantes.

L'application à une molécule de l'équation fondamentale de la mécanique entraîne :

$$m \cdot \frac{d^2(\vec{OM})}{dt^2} = \vec{F}$$

où  $m$  est la masse de la molécule  $\vec{OM}$  le vecteur repérant sa position par rapport à un repère galiléen et  $\vec{F}$ , l'ensemble des forces s'exerçant sur elle par les autres molécules ou par les parois contenant le gaz. L'équation s'écrit aussi :

$$m \cdot \frac{d}{dt} (\vec{OM} \cdot \vec{u}) - m \cdot u^2 = \vec{F} \cdot \vec{OM}$$

où  $\vec{u} = \frac{d}{dt} (\vec{OM})$  vitesse de la molécule.

La moyenne statistique prise sur un grand nombre de systèmes identiques conduit à :

$$m \cdot \frac{d}{dt} (\overline{\vec{OM} \cdot \vec{u}}) - m \cdot \overline{u^2} = \overline{\vec{F} \cdot \vec{OM}}$$

(l'opérateur  $\overline{\quad}$  est la moyenne statistique).

Considérons alors un système stationnaire, c'est-à-dire non évolutif dans le temps (la situation correspond bien sûr à la notion d'équilibre que l'on précisera plus loin) : la dérivée par rapport au temps disparaît et on obtient le théorème du viriel de Clausius :



On admettra alors l'hypothèse d'ergodicité, qui consiste à identifier la moyenne statistique relative à un grand nombre de molécules appartenant chacune à des systèmes identiques indépendants, à la moyenne temporelle relative à une molécule unique observée pendant un intervalle de temps très long.

Considérons alors un gaz où les molécules soient suffisamment éloignées les unes des autres pour que les forces d'interaction entre elles puissent être négligées (c'est l'hypothèse de base) et plaçons nous dans un récipient sphérique de rayon  $r_0$  grand devant la distance intermoléculaire. Les seules forces à comptabiliser sont celles qu'exerce la paroi sur les molécules. Soit  $N$  le nombre de molécules :

$$N \cdot m \cdot \overline{u^2} = -N \cdot \overline{\vec{F} \cdot \vec{OM}}$$

Prenant l'origine au centre de la sphère et à partir de la définition de la pression :

$$N \cdot m \cdot \overline{u^2} = p \cdot 4\pi r_0^3 = 3p \cdot V$$

où  $V$  est le volume du récipient.

Comme  $\frac{N \cdot m}{V} = \rho$  la masse volumique, il vient :

$$\uparrow \rho = \frac{m}{3} \overline{u^2}$$

On introduit alors une variable macroscopique nouvelle  $T$ , rendant compte de l'agitation moléculaire de translation moyenne du milieu, appelée température et définie par :

$$\frac{3}{2} kT = m \cdot \frac{\overline{u^2}}{2} \quad \text{avec}$$

$k$  la constante de Boltzmann ( $= 1,38 \cdot 10^{-23}$  J./deg.)

$m \cdot \frac{\overline{u^2}}{2}$  : énergie cinétique moyenne de translation d'une molécule.

En introduisant :

$\mathcal{N}$  : nombre de molécules par mole (ou d'Avogadro, =  $6,025 \cdot 10^{23}$ /Mole)

$R = \mathcal{N}k$  : constante universelle (= 8,32 J/Mole. deg.)

$M = \mathcal{N}m$  : masse molaire

Il vient :

$$\frac{p}{\rho} = \frac{R}{M} \cdot T$$

équation d'état des gaz parfaits.

On exprime ainsi une relation entre des grandeurs telles que pression, température, masse volumique, à l'équilibre, à partir de l'analyse statistique du comportement du milieu à l'échelle microscopique. L'utilisation de telles relations suppose que l'on a perdu la mémoire précisément de la structure de la matière en s'attachant uniquement à décrire localement le milieu par des grandeurs nouvelles dites macroscopiques.

L'objet de la thermodynamique classique est de dégager les propriétés communes de ces lois et des conséquences que ces propriétés peuvent avoir par couplage entre phénomènes thermiques, mécaniques, chimiques, électriques etc...

Comme toute science physique les fondements de la thermodynamique classique reposent sur un nombre minimal d'axiomes, qui soient capables, par déductions logiques, de rendre compte de tous les phénomènes que l'on se propose d'expliquer. Cette "axiomatique" n'est pas unique et pour donner un exemple, on peut bâtir un système

déductif rendant compte des phénomènes mécaniques, soit à partir du postulat exprimant l'équivalence des torseurs des forces et des quantités d'accélération, soit à partir du postulat de moindre action : elles rendent également compte par des cheminements différents des mêmes phénomènes.

Comme il a été montré dans l'exemple précédent, on peut envisager de dégager les lois de la thermodynamique macroscopique à partir de l'analyse statistique du milieu à l'échelle moléculaire, sans l'aide de postulats.

On peut ainsi introduire des grandeurs macroscopiques comme la température et l'entropie, et exprimer des relations les liant pour des milieux simples, avec des grandeurs mécaniques, pression, viscosité etc... C'est la démarche de la thermodynamique statistique. Cela pose néanmoins le problème du passage du discontinu au continu en basant les fondements d'une science déterministe sur une approche probabiliste.

Une fois admise la nécessité d'axiomes, l'un des problèmes le plus délicats réside dans l'introduction des grandeurs température et entropie.

La première est très physique parce que directement accessible au sens tactile de chaque être (du moins dans une plage de variation raisonnable) : elle est liée à la notion relative de "chaud" et de "froid" ; c'est aussi une grandeur fondamentale qui a une dimension indépendante, notée  $[\theta]$  dans les systèmes actuels d'unités. Malgré cela, on s'aperçoit à la lecture des différents traités, que c'est une grandeur délicate à introduire.

La seconde, l'entropie, notée  $S$ , est généralement très floue. Une analyse dimensionnelle, basée sur l'équivalence du produit  $T.S$

à une énergie, montre qu'elle a pour dimension  $[ML^2T^{-2}\theta^{-1}]$  :  
on peut alors essayer de rechercher un sens physique à la grandeur  
ainsi définie.

Faisons table rase et réexaminons la dimension de  $T$  à partir  
du raisonnement statistique et de la définition donnée pour  $T$  dans  
l'exemple précédent :

$$T = \frac{1}{k} \cdot m \cdot \frac{\overline{u^2}}{3}$$

La constante de Boltzmann dépend uniquement des unités choisies : à priori il n'est pas nécessaire qu'elle soit dimensionnée. Donc la température aura la dimension d'une énergie  $[ML^2T^{-2}]$ .  
L'entropie est alors une grandeur sans dimension, dans laquelle il devient vain de définir une réalité physique perceptible ; elle apparaît par l'analyse statistique comme une mesure du désordre moléculaire.  
Avant d'aborder la thermodynamique macroscopique il n'est pas inutile de se pénétrer de ces réalités.

Les notes qui suivent sont essentiellement orientées vers la compréhension du comportement thermodynamique des milieux continus et en particulier des fluides, au voisinage de l'équilibre. Toutes les notions fondamentales de dynamique seront supposées connues et seront rappelées au besoin sans démonstration : on fera de plus pour les milieux étudiés l'hypothèse de continuité par parties.

## DEFINITIONS ET AXIOMES

*Ce chapitre sera donc réservé à l'établissement des définitions et des axiomes de base établis avec le plus de généralités possibles dans le but d'une part de développer les conséquences essentielles de la thermodynamique de l'équilibre (conditions de l'équilibre, stabilité des systèmes, transition de phase, cycles thermodynamiques etc...), d'autre part de pouvoir introduire les axiomes de la thermodynamique des processus irréversibles en vue de l'étude des lois de comportement phénoménologiques des milieux continus (conduction thermique, diffusion de masse, frottement, etc...).*

*On donnera tout d'abord des définitions concernant le système thermodynamique et la notion d'équilibre. On donnera ensuite en les expliquant une série d'axiomes correspondant aux différents "principes physiques de la thermodynamique".*

---



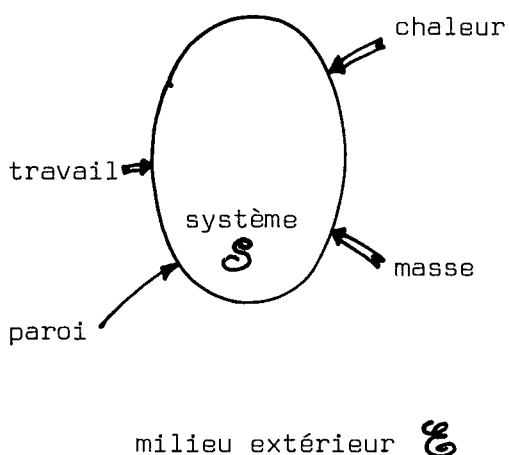
## 1. LE SYSTÈME THERMODYNAMIQUE

DEFINITION 1. Un système thermodynamique est un corps ou une réunion de corps, à l'état solide, liquide ou gazeux, séparés du milieu extérieur par des paroi et pouvant subir des évolutions mécaniques, physiques et chimiques.

Par le mot corps il faut entendre soit corps chimiquement pur, soit mélange homogène de corps purs : chaque corps pur est un constituant du système.

Par le mot paroi il faut entendre des surfaces réelles ou des surfaces imaginaires.

Il faut donner des précisions concernant les différentes évolutions évoquées. Par évolution mécanique il faut entendre naturellement des déplacements dans un champ de force, ou déplacement relatifs des parois sous l'action de contrainte, processus entraînant un travail échangé entre le système et le milieu extérieur. Par évolution physique il peut s'agir de changements de phase, flux de chaleur, flux de masse etc... Enfin, par évolution chimique il est question bien entendu de réactions chimiques.

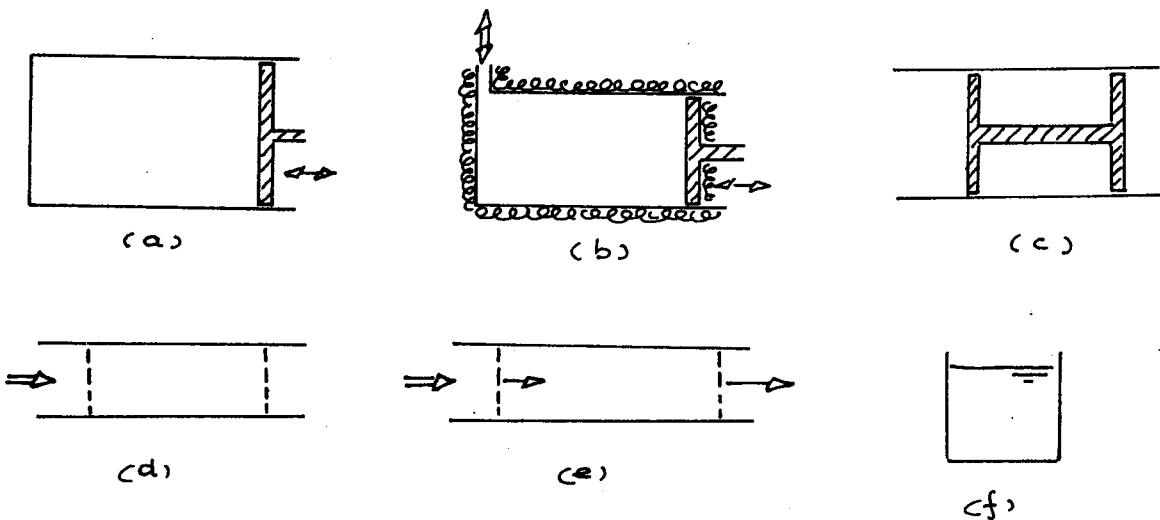


En résumé on peut considérer qu'un système a la possibilité d'échanger avec le milieu extérieur du travail, de la matière ou de la chaleur. Ces échanges se font naturellement à travers les parois et l'on pourra caractériser celles-ci par leur aptitude à permettre ces échanges.

DEFINITION 2. On dira en conséquence qu'une paroi est adiabatique si elle ne permet pas les échanges de chaleur, imperméable si elle ne permet pas les échanges de masse, semi perméable à un constituant si elle permet l'échange de ce constituant, rigide si elle ne permet pas les échanges de travail. Un système est dit fermé si ses parois sont imperméables, ouvert dans le cas contraire. Il est dit isolé si les parois sont imperméables, adiabatiques et rigides.

Ces définitions suggèrent toutefois deux remarques. Tout d'abord notons qu'un système à parois rigides peut en fait échanger du travail s'il se déplace en bloc dans un champ de forces extérieures ; il est donc nécessaire de préciser qu'un système à parois rigides n'échangera pas de travail par l'intermédiaire des forces de surface. Ensuite nous avons parlé de parois adiabatiques alors que la chaleur doit être considérée à ce stade de l'exposé comme une notion inconnue. C'est l'un des points délicats car la chaleur ne peut être introduite que par l'axiome correspondant au premier principe. Il faudrait donc plutôt admettre l'existence de parois adiabatiques comme un axiome ou ce qui reviendrait au même l'existence de transformations adiabatiques.

Exemples de systèmes :





- (a) Cylindre fermé par un piston emprisonnant une masse de fluide : système fermé à parois non rigides : peut échanger travail et chaleur.
- (b) Cylindre identique à (a) excepté la communication avec l'extérieur et la présence du calorifuge : système ouvert à parois non rigides : peut échanger travail et masse.
- (c) Cylindre fermé par deux pistons : système fermé à parois non rigides : peut échanger travail et chaleur. Remarquons en anticipant sur la suite de l'exposé que c'est un système ne pouvant échanger qu'un travail irréversible car le volume reste constant. Cet exemple montre donc qu'un système pour lequel la variation de volume est nulle n'a pas forcément des parois rigides.
- (d) Tube dans lequel circule un fluide, les parois sont constituées du tube lui-même et de deux parois imaginaires fixes. C'est un système ouvert à parois rigides : peut échanger chaleur et masse.
- (e) Exemple identique à (d) mais les parois imaginaires se déplacent avec le fluide de manière à ne pas laisser passer de matière. C'est un système fermé à parois non rigides : peut échanger chaleur et travail.
- (f) Liquide contenu dans un récipient. La surface libre est une paroi non matérielle bien que n'étant pas imaginaire.

Des exemples de parois semi-perméables existent : le platine est perméable à l'hydrogène : le verre à l'hélium. Certains tissus organiques jouent un rôle sélectif vis à vis d'un constituant.

Notons que la notion n'apparaît jusqu'ici que comme surface limitant le système du milieu extérieur. En fait cette notion est beaucoup plus générale et l'on peut très bien concevoir l'existence d'une paroi séparant deux parties d'un même système. On peut dès lors imaginer des systèmes particuliers n'ayant pas de parois internes.

*DEFINITION 3. 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.*

L'importance de ces notions réside dans le fait que l'on pourra utiliser le passage du système complexe au système simple par suppression des parois pour commenter la notion d'équilibre et l'évolution de l'entropie des systèmes.

*DEFINITION 4. Une phase est une partie d'un système sans paroi matérielle interne dans laquelle on n'observe pas de discontinuités macroscopiques des grandeurs physiques.*

On connaît bien sûr les équilibres entre phases solides et liquides, phases liquides et gazeuses, phases solides et gazeuses où l'on observe au passage de la frontière entre phases une discontinuité de masse volumique. Il existe aussi différentes phases cristallines de l'état solide que l'on peut distinguer par les propriétés géométriques, mécaniques, optiques, électriques etc... Citons par exemple les différents états cristallins de la glace, du soufre, du silicium...

Remarque Notons l'existence de deux phases liquides de l'hélium près du zéro absolu<sup>(\*)</sup>, que l'on distingue par les différences de diffusité moléculaire (viscosité, conductivité etc...).

(\*) à 2°19 °k l'hélium présente une discontinuité de deuxième espèce (sur le coefficient de dilatation en particulier). Le point triple ou point  $\lambda$  sépare la phase hélium I de la phase hélium II. Les propriétés physiques de l'hélium II sont particulièrement remarquables (voir "Mécanique des fluides", LANDAU, "Thermodynamique", ROCARD).

Notons aussi que dans un gaz, une onde de choc apparaît d'après la définition comme une surface de séparation de deux phases comprimée et détendue d'un même corps. Il n'y a aucun inconvénient à convenir que la définition s'applique aussi à ce contre exemple de la notion classique de phase.

Un système comportant plusieurs phases peut donc être considéré comme complexe, la paroi de séparation entre phases étant dans ce cas non matérielle.

Ces quelques définitions étant posées il reste à faire la description du système. On peut décider qu'elle sera globale ou locale. Il convient donc à ce stade de préciser certaines caractéristiques essentielles des grandeurs que l'on utilisera.

*DEFINITION 5. Une grandeur est dite extensive si elle possède des propriétés additives d'ensemble. Si c'est une grandeur macroscopique locale elle est dite intensive.*

Ces propriétés s'expriment formellement de la manière suivante : soit  $S_1, S_2$  des parties d'un système simple et  $V_1, V_2$  les valeurs prises par la grandeur  $V$  pour chacune de ces parties, si  $V_1 + V_2$  est la valeur prise par  $V$  pour  $S_1 \cup S_2$ ,  $V$  est une grandeur extensive. Ainsi le volume, l'énergie cinétique, la masse, sont des grandeurs extensives. La pression, la température, la masse volumique, sont au contraire des variables intensives.

*DEFINITION 6. On dit qu'une grandeur est objective si elle ne dépend pas du référentiel.*

Des grandeurs mécaniques comme vitesse, taux de rotation, énergie cinétique, travaux des forces de volume etc... sont non objectives. Par contre la pression, la température, l'énergie interne (qui sera définie plus loin) sont objectives.

Ainsi une description expérimentale du système se fera naturellement à l'aide de grandeurs objectives. Et il est clair qu'une description globale se fera à l'aide de grandeurs extensives alors qu'une description locale exigera l'emploi de grandeurs intensives.

Considérons un système simple, mécaniquement au repos. Il est possible d'en faire une description globale en le caractérisant par son volume, et les masses de chacun de ses  $n$  constituants :  $V, m_1, \dots, m_n$  soit  $n+1$  variables.

Il faudra ajouter une grandeur nouvelle que nous introduirons ultérieurement : l'énergie interne.

Malgré tout cette description globale n'est pas assez précise et ne peut pas dans le cas le plus général caractériser un système. Il faut une description locale en chaque point à l'aide de variables intensives : par exemple :  $v$  (volume massique),  $c_1, \dots, c_n$  (concentration des constituants 1..  $n$ ),  $e$ , énergie interne par unité de masse.

On voit donc apparaître la nécessité de connaître la répartition spatiale de  $n+2$  grandeurs, c'est-à-dire un nombre partiellement infini de valeurs : c'est précisément l'ensemble de ces valeurs qui caractérise l'état du système. Le problème se simplifie par bonheur si l'on ne s'intéresse qu'à des états particuliers appelés "états d'équilibre".

## 2. LES ÉTATS D'ÉQUILIBRE ET LES TRANSFORMATIONS

AXIOME 1. Pour un système simple il existe des états particuliers appelés états d'équilibre qui sont complètement caractérisés par les variables extensives et objectives suivantes : l'énergie interne  $E$ , le volume  $V$ , et les masses de chacun des  $n$  constituants,  $m_1, m_2, \dots, m_n$  : ces grandeurs sont appelées variables d'état.

On peut introduire la nécessité du concept d'énergie interne ou d'une grandeur équivalente de la manière suivante. Considérons un système à un seul constituant pour l'instant. On utilise pour la décrire des grandeurs dont les dimensions s'expriment en fonctions des trois grandeurs fondamentales de la mécanique : longueur, masse et temps. (On a écarté volontairement la température pour des raisons évoquées en introduction). Donc, outre la masse et le volume, il est nécessaire d'introduire une grandeur indépendante : on a choisi l'énergie intrinsèque du système ou énergie interne.

Cet axiome est fondamental et introduit une nouvelle grandeur. D'après l'axiome cette grandeur doit être objective : c'est l'énergie propre du système indépendante de tout mouvement macroscopique par rapport à un référentiel quelconque. Cependant cela ne nous permet pas encore de quantifier cette nouvelle grandeur. Toutefois on peut appréhender sa nature physique qui est liée à la structure de la matière et aux mouvements microscopiques : elle représente la somme de l'énergie d'agitation moléculaire (de translation, de vibration, de rotation etc...) et de l'énergie développée par les forces d'interactions intermoléculaires. Pour un gaz à faible pression et grande température, les molécules sont éloignées les unes des autres, l'énergie développée par les forces d'interaction est faible : le gaz dans ces conditions se comporte comme un gaz parfait.

Reprenons l'exemple de la théorie cinétique appliquée au gaz parfait, pour illustrer l'introduction de l'énergie interne.

$$E = E_{tr} + E_{rot} + E_{vib}$$

Somme des  
énergies de : translation/rotation/vibration..

Ceci en absence d'énergie d'interaction. On peut identifier  $E_{tr}$  au terme  $Nm \cdot \overline{u^2}$  où  $N$  est le nombre de molécules. Soit encore :

$$E_{tr} = \frac{3}{2} nRT$$

où  $n = N/c^p$  est le nombre de moles.

On admettra sans le commenter le principe d'équipartition de l'énergie sur chaque degré de liberté de translation, de rotation, de vibration. Ainsi sur chaque degré de liberté sera attaché l'énergie  $E_{tr}/3$  puisqu'il y a trois degrés de liberté selon trois directions arbitraires indépendantes de l'espace : soit  $\frac{nRT}{2}$ .

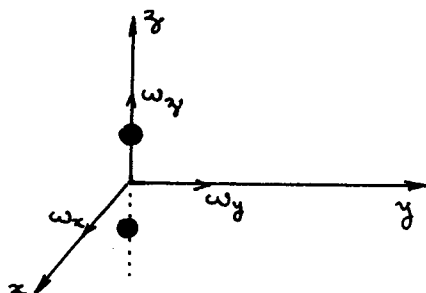
Pour le cas des gaz monoatomiques (He, Ar, Ne etc...) il n'y a pas d'énergie de rotation ou de vibration.

$$E = \frac{3}{2} nRT$$

Pour le cas des gaz diatomiques ( $N_2$ ,  $H_2$ , etc...) il y a deux degrés de liberté possible pour l'énergie de rotation et en outre un degré de liberté pour l'énergie de vibration : soit

$$E_{rot} = 2 \cdot \frac{nRT}{2} \quad \text{et} \quad E_{vib} = \frac{nRT}{2}$$

$$E = 3nRT$$



Les résultats de la théorie cinétique sont en bon accord avec l'expérience pour les gaz monoatomiques et divergent pour le gaz diatomique par suite d'une mauvaise estimation de l'énergie de vibration.

Un système à l'équilibre est donc complètement décrit par la connaissance de l'ensemble :

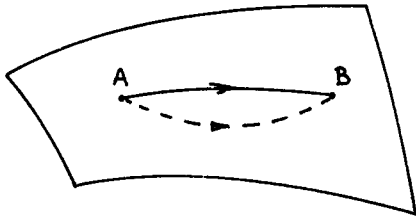
$$(1) \quad E, V, m_1, \dots, m_n$$

Le même ensemble peut aussi décrire des états hors d'équilibre.

Il doit donc exister une grandeur permettant de distinguer les différents états correspondant à un même ensemble (1). Cette grandeur appelée entropie, notée  $S$ , est une fonction croissante de la probabilité de l'état du système. L'état d'équilibre étant, parmi tous ceux envisageables, un état particulier, on conçoit alors que  $S$  prenne une valeur donnée pour chaque sensible (1) :

$$(2) \quad S = S(E, V, m_1, \dots, m_n)$$

Dans l'hyperespace à  $n + 3$  dimensions, la fonction  $S$  est représentée par une hypersurface appelée surface des états d'équilibre.



En thermostatique on s'intéressera précisément aux transitions entre les états d'équilibre.

*DEFINITION 7. Une transformation thermodynamique est un ensemble de processus mécaniques et physico-chimiques qui font passer un système d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre. La transformation sera dite réversible si les états intermédiaires sont des états d'équilibre, irréversible dans le cas contraire.*

Ainsi une transformation réversible s'inscrit sur la surface des états d'équilibre, ce qui n'est pas le cas pour une transformation irréversible. La notion de réversibilité implique que le chemin suivi peut-être parcouru dans les deux sens : ceci est évident puisque tous les états intermédiaires sont des états d'équilibre. En effet soit  $S_A$  la valeur de  $S$  à l'état d'équilibre  $A$  ;  $S_{A'} = S_A + dS_A$ , celle de  $S$  à l'état d'équilibre au point  $A'$  infiniment voisin. On passe de  $A$  à  $A'$  par un accroissement des  $n + 2$  variables :  $dE_A, dV_A, dm_{1A}, \dots, dm_{nA}$ . On passe de  $A'$  à  $A$  par l'accroissement  $dE_{A'} = -dE_A$ ,  $dV_{A'} = -dV_A$  etc... Hors de l'équilibre le raisonnement n'est plus vrai car les  $n+2$  variables ne suffisent plus à caractériser l'état du système.

On notera  $R(A,B)$  ou  $R_{AB}$  une transformation réversible de l'état  $A$  à l'état  $B$ , et  $T(A,B)$  ou  $T_{AB}$  une transformation irréversible entre les mêmes états.

### 3. PREMIER PRINCIPE

L'énergie interne ainsi définie apparaît comme un élément complémentaire d'un autre terme : l'énergie cinétique  $E_c$  du système qui représente la partie non objective de l'énergie totale  $E_t$  du système :

$$(3) \quad E_t = E_c + E$$

De l'énergie cinétique on rappelle que sa variation est due aux travaux des forces intérieures et extérieures du système et donc :

$$(4) \quad \boxed{\Delta E_c = W_I + W_E}$$

Pour déterminer l'énergie interne on est obligé d'introduire un autre axiome correspondant au premier principe de la thermodynamique, ou principe de conservation de l'énergie.

AXIOME 2. Pour un système fermé la variation de l'énergie totale du système au cours d'une transformation  $T(AB)$  est égale au travail des forces extérieures s'exerçant sur le système et à la chaleur fournie.<sup>(\*)</sup>

$$(5) \quad \boxed{\Delta E_T = W_E + Q}$$

où  $\Delta$  indique une variation d'une grandeur entre deux états.

(\*) l'axiome met en valeur le fait que l'énergie totale ne peut varier spontanément mais par une action externe que caractérisent  $W_E$  et  $Q$ .



Ayant défini l'énergie totale, la chaleur apparaît comme une définition découlant de l'axiome 2.

Energie interne, travail et chaleur s'expriment donc dans les mêmes unités : le joule dans le système **SI**. La dimension de ces grandeurs est naturellement  $[ML^2T^{-2}]$ . De plus, l'énergie interne est définie à une constante additive près.

Les grandeurs nouvellement définies ne seront complètement connues que lorsque l'on aura trouvé un moyen de les quantifier.

Considérons un système simple fermé, chimiquement inerte et au repos mécanique, un moyen de mesurer la chaleur consiste à maintenir le système dans un même état d'équilibre.

$$\begin{aligned} \text{Dans ces conditions :} \quad & \Delta E = 0 \\ & \Delta E_c = 0 \\ & \text{et} \\ & W_E = -Q \end{aligned}$$

Comme on sait mesurer le travail on peut en déduire le flux de chaleur. Donc ceci est théoriquement possible. Malheureusement le maintien du système dans le même état d'équilibre suppose que  $E$  est maintenu constant, donc que l'on sait mesurer cette grandeur. Il faut alors disposer d'une autre grandeur, par exemple la température, mais celle-ci ne peut-être encore introduite à ce stade de l'exposé.

Certains auteurs proposent donc de considérer le système contenu dans des parois adiabatiques. On a alors la possibilité de mesurer les variations d'énergie interne directement à partir du travail  $W_E$  puisque  $Q$  étant nul on aura :

$$\Delta E = W_E .$$

On est obligé d'introduire alors une notion expérimentale supposée connue : celle de parois adiabatiques : c'est-à-dire il faut postuler que certaines parois ont la propriété d'empêcher tout flux de chaleur avant d'avoir déterminé comment mesurer cette grandeur.

Que représente physiquement le premier principe ? Des relations (4) et (5) on tire :

$$(6) \quad \Delta E = Q - W_I$$

Les forces internes qui naissent à l'intérieur du système produisent deux types de travaux : un travail du frottement dissipatif et donc négatif, et un travail des forces de pression dans le déplacement relatif des parties du système ; ou travail élastique.

$$W_I = W_f + W_p$$

$$-W_I = |W_f| - W_p$$

Ainsi :

$$\Delta E = Q + |W_f| - W_p$$

La variation d'énergie interne est donc due à trois termes : un flux de chaleur surfacique  $Q$ , une production interne de chaleur non compensée  $|W_f|$  (c'est un terme dissipatif) que nous montrerons devoir être toujours positive lorsque nous appliquerons le second principe, et un terme dû au travail des forces de pression qui est un terme de production soit positif soit négatif. Les deux termes  $Q + |W_f|$  font varier la "chaleur interne" du système, le terme  $W_p$  fait varier son énergie potentielle de pression par variation de volume. Ces constatations sont de nature physique et n'ont bien sûr aucun caractère déductif par rapport aux axiomes formulés.

REMARQUE 1. D'un point de vue historique ce sont les expériences de Joule en 1843 qui ont mis en évidence le premier principe, appelé principe de l'équivalence entre travail et chaleur puisque ces deux grandeurs apparaissent de manière symétrique dans la relation. Dans certaines circonstances, en utilisant un cycle thermodynamique ( $\Delta E = 0$ ), Joule montrait que le rapport  $\frac{W_E}{Q}$  restait constant.

Les deux grandeurs étant mesurées respectivement en kilogrammètres et en kilocalories, il trouvait comme valeur de la constante 423 kgm/kcal, (à rapprocher de la valeur considérée comme exacte de 426,8 kgm/kcal soit 4,186 Joules/cal.). Si l'on convient de mesurer  $W_E$  et  $Q$  dans les mêmes unités et en prenant pour convention que  $Q$  est un flux entrant dans le système on obtient :

$\frac{W_E}{Q} = -1$  soit  $W_E + Q = 0$  pour un cycle, ce qui correspond bien au principe énoncé.

REMARQUE 2. Si l'on différencie la relation (5) on obtient :

$$(7) \quad dE_c + dE = \delta W_E + \delta Q$$

et nous ferons la distinction entre  $dE$  et  $\delta Q$  en notant que  $dE$  est une différentielle totale exacte puisque  $E$  ne dépend que de l'état du système, alors que  $Q$  est une forme différentielle dont l'intégration dépend du chemin suivi. Au cours de la transformation entre les états  $A$  et  $B$  on intégrera (7) de la façon suivante :

$$\int_{AB} dE_c = E_{cB} - E_{cA}$$

$$\int_{AB} dE = E_B - E_A$$

$$\int_{AB} \delta W_E = W_E$$

$$\int_{AB} \delta Q = Q$$

$$E_{cB} - E_{cA} + E_B - E_A = W_E + Q$$

REMARQUE 3. Il est important de noter que l'on a fait aucune hypothèse sur la réversibilité de la transformation. Aussi le premier principe s'applique entre deux états d'équilibre quelque soit le chemin suivi.

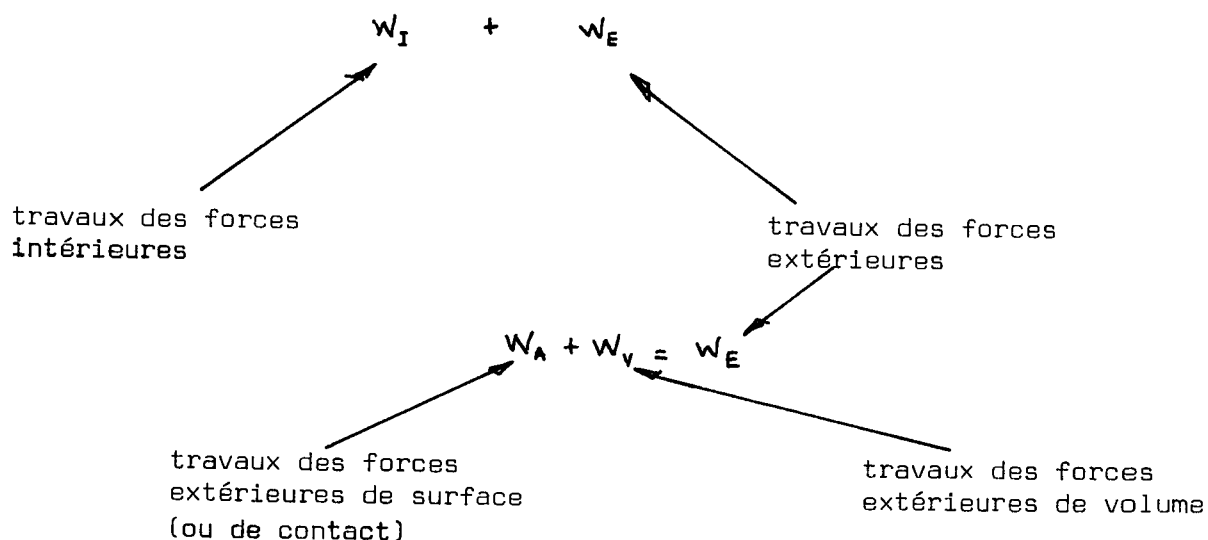
REMARQUE 4. Pour un système isolé  $W_E + Q = 0$  et l'on en tire :  $E_t =$  constante. Le premier principe exprime la conservation de l'énergie pour un système isolé.

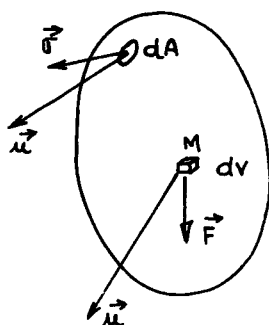
REMARQUE 5. L'énergie interne apparaît comme une variable extensive, ce qui est une évidence. Pourtant dans son évaluation il a fallu nécessairement négliger l'énergie de surface qui pour des systèmes à fortes courbures comme des petites gouttes n'est pas négligeable.

#### 4. AUTRE EXPRESSION DU PREMIER PRINCIPE

Il est possible de mettre en évidence une autre formulation dans laquelle l'énergie potentielle du système apparaît. Auparavant il est nécessaire de mettre en évidence les différents travaux des forces exercées sur le système. Nous avons déjà fait la différence entre forces extérieures et forces intérieures :

travaux des forces s'exerçant sur le système





-  $W_I$  : travail des forces intérieures qui naissent avec les déformations : dans les fluides et les solides ces travaux s'expriment par :

$$\delta W_I = - \int_V \tilde{\Sigma} \cdot \tilde{D} \cdot dt \cdot dv$$

où  $V$  est le volume du système

$\tilde{\Sigma}$  le tenseur des contraintes

$\tilde{D}$  le tenseur des vitesses de déformation. Il faut ajouter parfois des travaux dus à des flux diffusifs, lorsqu'il y a plusieurs constituants sur lesquels s'exercent des forces de nature différente.<sup>(\*)</sup>

-  $W_A$  : travail des forces de contact s'exerçant sur la surface limitant le système. Elles sont généralement définies par leur densité surfacique  $\vec{\sigma}$  ou contrainte.  $\delta W_A$  s'exprime par une quadrature sur la surface :

$$\delta W_A = \int_A \vec{\sigma} \cdot \vec{u} \cdot dt \cdot dA$$

où  $A$  est la surface limitant le système

et  $\vec{u}$  la vitesse au point d'élément d'aire  $dA$

-  $W_V$  : travail des forces à distance s'exerçant sur toutes les parties du système : elles sont définies par leur densité massique  $\vec{g}$ . Ce sont généralement des forces de champ conservatif. On connaît trois exemples familiers : les champs électriques, magnétiques et de gravitation. Le travail élémentaire  $\delta W_V$  s'exprime par :

$$\delta W_V = \int_V \rho \cdot \vec{g} \cdot \vec{u} \cdot dt \cdot dv$$

(\*) Un mélange d'ions et de molécules neutres placées dans un champ électrique donnent lieu à des travaux de forces intérieures liés aux flux diffusifs de masse.

Considérons le cas d'un système simple fermé évoluant dans le seul champ de gravitation défini par la densité volumique de force  $\vec{g}$  (ici accélération de la pesanteur)

$$\delta W_V = \vec{g} \int_V \rho \vec{u} dt \cdot dV$$

Si  $O$  est l'origine du repère dans lequel on observe le mouvement et  $M$  le point matériel suivi :

$$\vec{u} = \frac{d(\vec{OM})}{dt}$$

$$\int_V \rho \cdot \vec{u} dt \cdot dV = \int_V \rho \cdot d(\vec{OM}) \cdot dV = d \int_V \rho \cdot \vec{OM} \cdot dV \quad (*)$$

or le centre de gravité  $G$  du système est défini par :

$$m \cdot \vec{OG} = \int_V \rho \cdot \vec{OM} \cdot dV$$

où  $m = \int_V \rho \cdot dV$  est la masse du système

ainsi  $\delta W_V = \vec{g} \cdot d(m \cdot \vec{OG}) = m \cdot \vec{g} \cdot d(\vec{OG})$  pour un système fermé naturellement.

Utilisant alors un repère muni d'un axe  $Oz$  vertical dirigé vers le haut, le travail  $\delta W_V$  devient :

$$\delta W_V = -m \cdot g \cdot dz$$

où  $g = |\vec{g}|$  et  $z$  est la cote du centre de gravité.

Au cours d'une transformation quelconque  $T_{AB}$ ,  $W_V$  sera donc donné par :

$$W_V = - \int_{AB} m \cdot g \cdot dz = -mg(z_B - z_A) = -mg \Delta z$$

(\*) On rappelle que si  $f$  est une grandeur et  $V$  un volume limité par une surface  $A$  que l'on suit dans le mouvement macroscopique moyen :

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \cdot f \cdot dV = \int_V \rho \frac{df}{dt} \cdot dV \quad - \text{ en vertu de la conservation de la masse.}$$

Portant dans la relation générale du premier principe on obtient :

$$(7) \quad \boxed{\Delta E + \Delta E_c + mg \Delta z = W_A + Q}$$

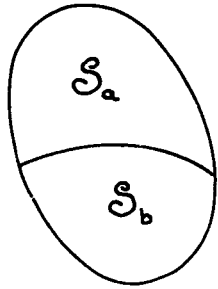
ou encore :  $\Delta(E + E_c + mgz) = W_A + Q$

Aux côtés de l'énergie interne et de l'énergie cinétique apparaît le terme  $mgz$  qui n'est pas autre chose que l'énergie potentielle du système dans un champ de gravité. Dans ces conditions on voit que l'on ne comptabilise pas alors dans les travaux ceux concernant les forces de volume.

## 5. LE DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

L'axiome précédent définissant l'équivalence du travail et de la chaleur est incomplet. En effet au cours d'un cycle s'il est vrai que en fournissant du travail ( $W_E > 0$ ) on peut recueillir de la chaleur ( $Q < 0$ ) , rien ne nous permet d'affirmer qu'en fournissant de la chaleur ( $Q > 0$ ) on ne peut pas convertir la totalité en travail moteur ( $W_E < 0$ ) . Le deuxième principe permet de compléter cette lacune. Il part de la constatation que nous avons faite qu'il doit exister une fonction  $S$  caractéristique des états d'équilibre du système.

On pose alors le problème fondamental de la thermostatique de la manière suivante : considérons un système isolé formé de deux sous-systèmes  $S_a$  et  $S_b$  séparés entre eux par une paroi rigide, imperméable, adiabatique, (on pourra imaginer un cylindre à deux compartiments contenant des mélanges différents de fluides de température différentes) : on dira que  $S$  est contraint.



Chaque parties  $\mathcal{S}_a$  et  $\mathcal{S}_b$  est en équilibre et peut être définie par un ensemble de variables extensives (1).  $\mathcal{S}$  est alors défini par :

$$E = E_a + E_b$$

$$V = V_a + V_b$$

$$\vdots$$

$$m_i = m_{ia} + m_{ib}$$

$$\vdots$$

Enlevons la paroi interne, le système évolue vers un nouvel équilibre tel que les grandeurs extensives précédentes ne varient pas (le système est isolé). Imaginons un autre couple de départ  $\mathcal{S}'_a$  et  $\mathcal{S}'_b$  tel que la répartition soit différente :

$$E = E'_{a'} + E_{b'}$$

$$V = V_{a'} + V_{b'}$$

$$\vdots$$

$$m_i = m_{i a'} + m_{i b'}$$

C'est un autre état contraint du système. Si l'on enlève la paroi le système évoluera vers le même état d'équilibre que précédemment en vertu de l'axiome 1 : il évolue vers l'état le plus probable.

Considérons alors une grandeur : nouvelle, appelée entropie,  $\mathcal{S}$ , ayant aussi des propriétés d'extensivité. Elle devra pouvoir caractériser les états contraints en prenant des valeurs différentes pour chacun d'eux. Le seul état singulier est l'état d'équilibre non contraint pour lequel  $\mathcal{S}$  prendra selon la définition soit la plus grande soit la plus petite valeur.

AXIOME 3 (\*) Il existe une fonction  $\mathcal{S}$  (appelée entropie du système) définie pour chaque état d'équilibre (fonction d'état), et ayant les propriétés suivantes :

- elle est extensive
- c'est une fonction continue et différentiable des variables

(\*) "Thermodynamics" H.B. CALLEN.



- c'est une fonction monotone croissante de  $E$
- les valeurs prises par les variables d'état pour un système simple à l'équilibre sont celles qui maximisent la fonction  $S$  parmi tous les états d'équilibre contraints du système.

L'examen de ces propriétés permet de tirer des conclusions intéressantes que l'on exploitera par la suite. On écrira donc à l'équilibre :

$$(8) \quad S = S(E, V, m_1, \dots, m_n)$$

Cette équation est l'équation fondamentale du système.

#### a. PROPRIÉTÉ D'EXTENSIVITÉ

Considérons un système formé par la réunion de  $t$  parties identiques caractérisées chacune par l'état :  $E, V, m_1, \dots, m_n$ . On pourra écrire :

$$(9) \quad S(tE, tV, tm_1, \dots, tm_n) = t.S(E, V, m_1, \dots, m_n).$$

cette relation ne fait que traduire la propriété d'extensivité. Donc  $S$  est une fonction homogène du premier ordre des variables  $E, V, m_1, \dots, m_n$

En particulier si on s'intéresse à un système simple ne comportant qu'un seul constituant : il est caractérisé par l'état :  $E, V, m$ . Soit une partie du système caractérisé par :  $e, v, 1$  faisons  $t = m$  dans (9) il vient :

$$S(me, mv, m) = m.S(e, v, 1)$$

où  $e = E/m$  énergie interne massique

$v = V/m$  volume massique

et où l'on posera :

$$s(e, v) = S(e, v, 1) \quad \text{entropie massique}$$

La relation (9) devient :

$$(10) \quad S(E, V, m) = m \cdot s(e, v)$$

On notera que  $s, e, v$  sont des paramètres intensifs ;  
 $s$  s'exprime en Joules par kg (J/kg) et a pour dimension  $[L^2 T^{-2}]$

La propriété s'étend de la même manière à la relation (8) et  
 l'on obtient :

$$(11) \quad S(E, V, m_1, \dots, m_n) = m \cdot S(e, v, c_1, \dots, c_n)$$

où

$$m = m_1 + \dots + m_n$$

$c_i = m_i/m$  est la concentration du constituant  $i$

et

$$1 = c_1 + \dots + c_n$$

La propriété d'homogénéité permet de réduire de 1 le nombre de variables indépendantes nécessaires à la description du système et l'on peut énoncer la propriété suivante :

*L'état d'équilibre d'un système simple fermé à n constituants est complètement déterminé par la connaissance des n+1 variables intensives suivantes : e, v et n-1 concentrations.*

b. FONCTION CONTINUE ET DIFFERENTIABLE ; MONOTONE CROISSANTE DE  $E$

On peut donc résoudre (8) et écrire :

$$(12) \quad E = E(S, V, m_1, \dots, m_n)$$

*On peut alors considérer qu'à l'équilibre  $S$  doit être maximal ou  $E$  minimal :*

d'autre part :

$$(13) \quad \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, m_1, \dots, m_n} > 0 \quad (*)$$

(\*) Les variables en indice signifient que lors de la dérivation  $V, m_1, \dots, m_n$  sont maintenus constants. Cette précision ne serait pas nécessaire si l'on travaillait toujours avec le même ensemble de variables d'état.



## CONSEQUENCES PHYSIQUES DE L'EQUILIBRE

*L'équation fondamentale définie au chapitre précédent, qui caractérise un système donné, est la base de départ de l'étude des conditions d'équilibre des systèmes à partir du problème fondamental de la thermostatique : on considère un système contraint isolé comportant pour simplifier deux sous-systèmes simples séparés par une paroi imposant une contrainte donnée. Après avoir oté la paroi, le système évolue vers un nouvel équilibre correspondant à une augmentation d'entropie. C'est l'étude de cette évolution qui imposera des conditions fondamentales sur l'équilibre que l'on se propose de faire dans ce chapitre. Auparavant on va introduire la variable température à partir de l'équation fondamentale comme une définition et l'on vérifiera par la suite si ce concept est en accord avec les observations expérimentales.*

---



## 1. TEMPÉRATURE, PRESSION, POTENTIEL CHIMIQUE

L'équation fondamentale du système :

$$S = S(E, V, m_1, \dots, m_n) \quad \text{ou}$$

$$E = E(S, V, m_1, \dots, m_n)$$

est la représentation dans un espace à  $n + 3$  dimensions des états d'équilibre, par une hypersurface figée pour un système donné.

Un déplacement infinitésimal sur cette même surface<sup>(\*)</sup> conduira à un état voisin tel que la variation d'énergie interne sera :

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, m_1, \dots, m_n} ds + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, m_1, \dots, m_n} dV + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial E}{\partial m_i} \right)_{S, V, m_1, \dots, m_{i-1}, m_{i+1}, \dots} dm_i$$

On posera par définition :

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, m_1, \dots, m_n} \quad \text{température}$$

$$p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, m_1, \dots, m_n} \quad \text{pression}$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial E}{\partial m_i} \right)_{S, V, m_1, \dots, m_{i-1}, m_{i+1}, \dots} \quad \text{potentiel chimique de l'espèce } i \text{ (**)}$$

(\*) C'est une évolution infinitésimale réversible puisqu'elle se situe sur la surface des états d'équilibre.

(\*\*) On a décidé de travailler avec les masses et non avec les moles. Le potentiel chimique défini ici sera donc un potentiel chimique par unité de masse. Si  $\mu_i^*$  est le potentiel chimique molaire et  $M_i$  la masse molaire, on a donc :

$$\mu_i = \mu_i^* / M_i$$

La définition des nouvelles grandeurs introduites, montre qu'elles ont des propriétés d'homogénéité d'ordre zéro, c'est-à-dire qu'elles sont intensives.

$T$ ,  $p$  et  $\mu_i$  sont donc des fonctions des variables  $S, V, m_1, \dots, m_n$  et l'on écrit :

$$(1) \begin{cases} T = T(S, V, m_1, \dots, m_n) = T(p, \vartheta, c_1, \dots, c_n) \\ p = p(S, V, m_1, \dots, m_n) = p(p, \vartheta, c_1, \dots, c_n) \\ \vdots \\ \mu_i = \mu_i(S, V, m_1, \dots, m_n) = \mu_i(p, \vartheta, c_1, \dots, c_n) \end{cases}$$

Ces relations constituent des équations d'état. Callen propose cette définition en faisant remarquer que l'une quelconque des équations d'état ne contient que des informations partielles sur le système. En particulier la connaissance de  $T$  ne permet pas de remonter à  $E$ . Par contre l'équation fondamentale décrit complètement le système puisque l'ensemble des équations d'état en découle.

La relation s'écrit alors :

$$(2) \quad dE = Tds - pdv + \mu_1 dm_1 + \dots + \mu_n dm_n$$

Les grandeurs nouvellement définies sont des grandeurs intensives. Leur dimension respective et leur unité peuvent être déduite immédiatement :

-  $p$  a pour dimension  $[ML^{-1}T^{-2}]$  et pour unité le Pascal ( $Pa$ ) dans le système **SI**. Cette unité étant petite on lui préfère plus volontiers le bar (1 bar : 10 Pascals).

-  $\mu$  a pour dimension  $[L^2T^{-2}]$  : c'est une énergie par unité de masse qui s'exprime en Joules par kg (J/Kg).

-  $T$  est une grandeur dont la dimension est liée au choix de celle de  $S$ . On a fait remarquer dans le premier chapitre que



pouvait être considérée comme une énergie en se basant sur la signification statistique de la notion de température. On devrait donc normalement considérer  $T$  comme une énergie et  $S$  comme sans dimension. Bien que cette démarche soit entièrement justifiée, il faut toutefois se conformer aux unités internationales adoptées. La température intervient dans le système  $SI$  comme une grandeur indépendante de dimension notée  $[0]$  et mesurée en degré (deg.)<sup>(\*)</sup>. Bien qu'elle ait été introduite par (2), on n'a toujours pas le moyen de mesurer  $T$ .

On admettra donc provisoirement que c'est possible. La condition

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, m_1, \dots, m_n} > 0$$

imposée au chapitre précédent entraîne naturellement  $T > 0$  ce qui est en accord avec les définitions d'échelle qui ont été adoptées pour la température.

-  $\Delta$  l'entropie a pour dimension dans le système  $SI, [L^2 T^{-2} \theta^{-1}]$  et est exprimée en Joules par kilogramme par degré (J/kg/deg.).

Jusqu'ici la signification des termes  $Tds$  et  $-pdv$  n'apparaît pas très clairement et il est nécessaire de montrer auparavant quelles sont les conditions d'équilibre des systèmes pour la mettre en évidence.

On peut exprimer d'une autre manière les grandeurs définies à partir de l'équation fondamentale :

$$e = e(p, v, c_1, \dots, c_n)$$

La relation de dépendance  $\sum_{i=1}^n c_i = 1$  permet d'abaisser d'une unité le nombre de variables indépendantes.

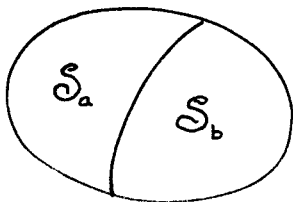
(\*) On distingue le repérage de  $T$  exprimé en kelvin ( $^{\circ}k$ ) et la mesure de variations de température exprimée en degré (deg.).

Il est alors facile de voir que :

$$\begin{aligned}
 T &= \left( \frac{\partial e}{\partial A} \right)_{S, c_1, \dots, c_{n-1}} \\
 p &= - \left( \frac{\partial e}{\partial v} \right)_{A, c_1, \dots, c_{n-1}} \\
 &\vdots \\
 \mu_i &= \left( \frac{\partial e}{\partial c_i} \right)_{A, v, c_1, \dots} + \mu_n \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

Ceci fait apparaître, que le potentiel chimique de l'espèce  $i$  n'est défini que relativement à une espèce particulière prise pour référence, en exemple l'espèce  $n$ . Le nombre d'équations d'état indépendantes est ainsi abaissé d'une unité. On reprendra cette question au chapitre suivant.

## 2. CONDITION D'ÉQUILIBRE DES SYSTÈMES



Considérons un système isolé complexe  $S$  formé de deux sous systèmes  $S_a$  et  $S_b$  séparés par une paroi imperméable, adiabatique et rigide.

L'équation fondamentale du système  $S$  s'écrit :

$$S = S_a + S_b$$

d'après les propriétés d'extensivité de  $S$ . Or pour chacune des deux parties l'on peut écrire aussi :

$$S_a = S_a(E_a, V_a, m_{1a} \dots m_{na})$$

$$S_b = S_b(E_b, V_b, m_b \dots m_{nb})$$

Enlevons la paroi contraignant le système. Des échanges diffusifs de masse et de chaleur vont se produire de telle sorte que le système évoluera vers un état d'équilibre correspondant à un maximum de la fonction entropie. Au voisinage de cet équilibre  $dS = 0$  on peut alors chercher quelles sont les conditions que les deux systèmes  $S_a$  et  $S_b$  auraient dû remplir pour qu'après avoir ôté la paroi, l'équilibre initial ne soit pas modifié. La condition imposée est donnée par l'application de l'axiome 3 : il faut que  $S$  soit extrémum donc :

$$dS = 0$$

$$dS_a + dS_b = 0$$

Or :

$$dS_a = \frac{dE_a}{T_a} + \frac{p_a}{T_a} dV_a - \frac{\mu_{1a}}{T_a} dm_{1a} \dots - \frac{\mu_{na}}{T_a} dm_{na}$$

$$dS_b = \frac{dE_b}{T_b} + \frac{p_b}{T_b} dV_b - \frac{\mu_{1b}}{T_b} dm_{1b} \dots - \frac{\mu_{nb}}{T_b} dm_{nb}$$

Mais d'autre part puisque le système est isolé :

$$E = E_a + E_b \quad \text{avec} \quad dE = 0$$

$$V = V_a + V_b \quad \text{"} \quad dV = 0$$

$$m_i = m_{ia} + m_{ib} \quad \text{"} \quad dm_i = 0$$

Ce qui conduit à la relation :

$$\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b}\right) dE_a + \left(\frac{p_a}{T_a} - \frac{p_b}{T_b}\right) dV_a - \left(\frac{\mu_{1a}}{T_a} - \frac{\mu_{1b}}{T_b}\right) d\mu_{1a} \dots - \left(\frac{\mu_{na}}{T_a} - \frac{\mu_{nb}}{T_b}\right) d\mu_{na} = 0$$

Et l'on tire le système d'équations :

$$\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_a = T_b$$

$$\frac{p_a}{T_a} - \frac{p_b}{T_b} = 0 \quad \Rightarrow \quad p_a = p_b$$

$$\frac{\mu_{1a}}{T_a} - \frac{\mu_{1b}}{T_b} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_{1a} = \mu_{1b}$$

⋮

$$\frac{\mu_{na}}{T_a} - \frac{\mu_{nb}}{T_b} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_{na} = \mu_{nb}$$

On peut conclure que deux systèmes sont en équilibre entre eux si leur température, leur pression et leur potentiel chimique sont égaux.

On distingue généralement trois types d'équilibre :

- équilibre thermique supposant l'égalité des températures
- équilibre mécanique supposant l'égalité des pressions
- équilibre chimique supposant l'égalité des potentiels chimiques des différentes espèces.

On voit ainsi une confirmation de la notion intuitive que l'on possède sur l'équilibre des systèmes simples.

Remarquons que la démonstration aurait été identique si l'on avait considéré  $S_a$  comme le système et  $S_b$  comme le milieu extérieur et l'on peut énoncer :

Un système simple à parois non rigides, non adiabatiques et perméables est en équilibre avec le milieu extérieur et sa température, sa pression et ses potentiels chimiques sont identiques à ceux du milieu extérieur.

### 3. ÉCHANGES RÉVERSIBLES DE TRAVAIL ET DE CHALEUR

On peut alors mettre en évidence les notions de travail et chaleur réversibles. Commençons à reconnaître la notion de travail. Considérons pour cela un système fermé simple, au repos mécanique, et à un seul constituant ou chimiquement inerte.

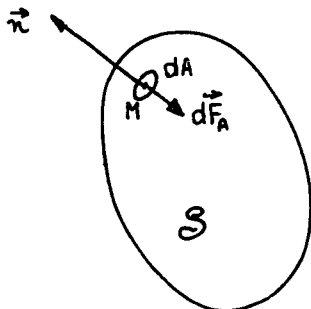
Du premier principe on peut tirer :

$$dE = \delta W_A + \delta Q \quad (dE_c = dz = 0)$$

Mais d'autre part sur la surface des états d'équilibre :

$$dE = Tds - p dv$$

On se propose naturellement d'identifier  $\delta Q$  à  $Tds$  et  $\delta W_A$  à  $-p dv$  au voisinage de l'équilibre. La démonstration est immédiate pour un milieu isotrope. En effet la seule contrainte restante est la contrainte normale de pression qui est constante dans le système comme l'indique la condition d'équilibre mécanique.



Orientons la surface du système par un vecteur unitaire normal dirigé vers l'extérieur. La force élémentaire s'exerçant sur  $dA$  sera :

$$d\vec{F}_A = -p \cdot \vec{n} \cdot dA$$

Et le travail élémentaire :

$$\delta W_A = \int_A d(\vec{\omega M}) \cdot d\vec{F}_A$$

où  $d(\vec{OM})$  le déplacement de l'élément  $dA$  est égal à  $\vec{u}.dt$  ( $\vec{u}$ : vitesse de l'élément d'aire  $dA$ )

$$\delta W_A = dt. \int_A \vec{u}.d\vec{F}_A$$

$$\delta W_A = -p dt \int_A \vec{u}.\vec{n}.dA$$

En transformant l'intégrale de surface en intégrale de volume il vient :

$$\delta W_A = -p dt. \int_V \text{div } \vec{u}.dv$$

Or l'équation de continuité du système (conservation de la masse) s'écrit :

$$\text{div} (p\vec{u}) = -\frac{\partial p}{\partial t}$$

c'est à dire :

$$\text{div } \vec{u} = -\frac{1}{p} \frac{dp}{dt} = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$$

où l'opération  $\frac{d}{dt}$  est une dérivée particulière lorsque l'on suit le point dans son mouvement :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u}.\vec{grad}$$

le volume massique ayant même valeur partout<sup>(\*)</sup> on peut écrire :

$$\delta W_A = -p \frac{dv}{v} \int_V dv = -p v \frac{dv}{v}$$

<sup>(\*)</sup> Des conditions d'équilibre on tire :  $T(M) = T_0$ ,  $p(M) = p_0$ ,  $\mu_1(M) = \mu_{10}$   
Des relations (1) on peut extraire une relation de la forme :  
 $v(T_0, p_0 \dots) = v(T_M, p_M \dots)$  indépendant de  $M$ .

On en déduit l'expression du travail, au voisinage de l'équilibre, des forces de surface :

$$(4) \quad \boxed{\delta W_A = -p dV}$$

Donc le terme  $Tds$  représente bien la chaleur au voisinage de l'équilibre.

$$(5) \quad \boxed{\delta Q = T ds}$$

L'expression (2) fait toutefois apparaître des termes supplémentaires dont nous n'avons pas parlé jusqu'ici : il s'agit de :

$$\sum_{i=1}^n \mu_i dm_i$$

On posera par définition :

$$(6) \quad \delta W_c = \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i$$

et  $\delta W_c$  est appelé travail chimique au voisinage de l'équilibre.

$$(7) \quad dE = \delta Q + \delta W_A + \delta W_c$$

REMARQUE 1. La chaleur jouant un rôle particulier dans l'expression ci-dessus il sera fréquent de noter :

$$\begin{array}{ll} p_1 = -p & dx_1 = dV \\ p_2 = \mu_1 & dx_2 = dm_1 \\ \vdots & \vdots \\ p_m = \mu_n & dx_m = dm_n \end{array}$$

Et en groupant ensemble tous les travaux, l'expression (2) s'écrit :

$$(8) \quad dE = TdS + \sum_{i=1}^m p_i dx_i$$

REMARQUE 2. Les expressions des travaux et chaleur sont valables au voisinage d'un état d'équilibre ou sur la surface des états d'équilibre c'est-à-dire dans une transformation réversible. Ils sont donc appelés aussi travaux et chaleur réversible.

#### 4. LES ÉCHANGES DE CHALEUR

##### a. REVERSIBILITE ET IRREVERSIBILITE

En thermodynamique les échanges de chaleur jouent un rôle particulier et de l'identification de  $\delta Q$  avec  $TdS$  dans une évolution réversible on déduit que :

*Une transformation adiabatique réversible s'effectue à entropie constante : c'est une isentropique.*

La proposition inverse n'est pas vraie mais une isentropique réversible est une adiabatique.

Ainsi pour un système subissant des évolutions réversibles, l'entropie ne peut varier que par les flux de chaleur à travers la paroi : on dira que cette variation provient du flux d'entropie :  $ds_e^{(*)}$

(\*) les apports de chaleur par rayonnement peuvent aussi être considérés comme des flux.



Prenons alors un système isolé en évolution irréversible. L'axiome 3 indique que le système se rapproche d'un équilibre pour lequel la fonction  $S$  tend vers un maximum :  $dS > 0$ . Mais  $\delta Q$  est alors nul puisque le système est isolé. Et la relation  $\delta Q = T ds$  ne peut être valable. Puisque le flux d'entropie est nul il est nécessaire qu'au sein du système il existe une production d'entropie  $dS_i$  et que celle-ci soit positive :  $dS_i \geq 0$ . Ainsi  $dS$  apparaît pour une évolution irréversible comme la somme de deux termes :  $dS_e$  flux d'entropie et  $dS_i$  production interne d'entropie.

$$(9) \quad dS = dS_e + dS_i \quad dS_i \geq 0$$

Et comme  $T dS_e = \delta Q$

il vient :

$$(10) \quad \delta Q < T ds \quad \text{dans une évolution irréversible.}$$

La condition pour que le flux de chaleur soit réversible découle des conclusions sur l'équilibre : il faut que les deux parties qui participent à cet échange soient à des températures qui diffèrent d'un infiniment petit  $dT$ . On voit donc que les transferts réversibles de chaleur ne peuvent qu'être très lents et c'est la raison pour laquelle une évolution réversible est aussi qualifiée de quasi-statique.

Généralement le milieu extérieur échangera de la chaleur avec le système par l'intermédiaire de sources qui apparaissent comme des réservoirs de chaleur de très grande capacité dont la température sera peu influencée par les flux de chaleur. On introduit donc une notion idéale pour le raisonnement.

DEFINITION : Une source de chaleur est un système susceptible d'échanger de la chaleur tout en restant à température constante.

Dans une telle définition il apparaît que la source subira une évolution isotherme : elle reste donc en équilibre et au cours d'une évolution avec un autre système on pourra considérer que la production d'entropie au sein de la source est nulle. L'atmosphère joue souvent le rôle de source de même qu'un système subissant un changement de phase en absorbant ou en dégageant de la chaleur latente à pression constante.

Pour qu'un système échange de la chaleur de manière réversible avec une source il faut donc que les deux ensembles soient en équilibre thermique donc que le système évolue de manière isotherme à la température de la source. C'est une condition qui est généralement trop contraignante pour que dans la pratique la réversibilité thermique puisse exister. En fait cette dernière dépend de la vitesse du processus et du temps de relaxation thermique du système qui est une fonction décroissante de la conductivité des enveloppes et du milieu.

#### b. CRITERE DE STABILITE DE L'EQUILIBRE THERMIQUE

On peut maintenant se poser la question suivante : l'axiome 3 permet-il de connaître le sens des échanges de chaleur entre deux systèmes à températures différentes ?

Pour résoudre il faut auparavant avoir résolu cette autre question : l'équilibre thermique atteint est-il stable et à quelle condition ?

Dans ce but considérons un système simple, en équilibre défini par l'ensemble des variables d'état :  $S, V, m_1, \dots, m_n$  (on utilisera  $S$  à la place de  $E$ , ce qui ne change rien au raisonnement). A l'aide d'une paroi diathermale<sup>(\*)</sup>, imperméable et rigide, partageons le système en deux sous systèmes de volumes égaux : chacun de ces systèmes sera défini par

(\*) non adiabatique.

$\frac{S}{2}, \frac{V}{2}, \frac{m_1}{2} \dots \frac{m_n}{2}$  . L'énergie interne de chaque système sera :

$$E = E \left( \frac{S}{2}, \frac{V}{2}, \frac{m_1}{2} \dots \frac{m_n}{2} \right) = \frac{E_0}{2}$$

Imposons à chaque partie ainsi définie, une variation virtuelle de la valeur de l'énergie interne de chacun par les variations d'entropie respectives  $\delta S_a$  et  $\delta S_b$  de telle sorte que :

$$\delta S_a = -\delta S_b$$

Soit  $E_a$  et  $E_b$  les nouvelles valeurs de  $E$  pour chaque partie respective. En développant  $E_a$  au voisinage de la valeur  $E_0/2$  il vient :

$$E_a = \frac{1}{2} \left[ E_0 + \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_0 \delta S_a + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_0 \delta S_a^2 + \dots \right]^{(*)}$$

De même :

$$E_b = \frac{1}{2} \left[ E_0 + \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_0 \delta S_b + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_0 \delta S_b^2 + \dots \right]^{(*)}$$

Et l'énergie totale du système  $E$  est la somme  $E_a + E_b$  ; soit en tenant compte de la condition sur  $\delta S_a$  et  $\delta S_b$  :

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_0 \delta S_a^2$$

$$(11) \quad E - E_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_0 \delta S_a^2$$

$E - E_0$  représente une petite variation autour de l'équilibre. Pour que celui-ci soit stable il faut que  $E_0$  soit une minorante des valeurs  $E$  (axiome 3).

Il faut donc que :

(\*) Les dérivées partielles sont naturellement prises à  $V, m_1 \dots m_n$  constants.

$$(12) \quad \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V, m_1, \dots, m_n} \geq 0$$

Comme  $\left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, m_1, \dots, m_n} = T$

L'équilibre est stable si :

$$(13) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, m_1, \dots, m_n} \geq 0$$

L'inégalité (13) reflète en fait une réalité physique extrêmement banale. Si on multiplie les deux côtés par  $T$  on obtient :

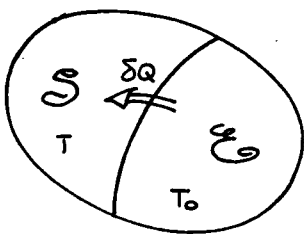
$$\left( T \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, m_1, \dots, m_n} \geq 0$$

Or  $\delta Q = T ds$  chaleur réversible, donc :

$$(14) \quad \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_{V, m_1, \dots, m_n} \geq 0$$

La relation signifie que lorsqu'on fournit de la chaleur à un système, tout en maintenant constant son volume, sa température augmente.

Cette condition permet de mettre en évidence le sens selon lequel se font les échanges de chaleur.



Considérons un système  $S$  en contact avec une source de chaleur  $C$  par l'intermédiaire d'une paroi imperméable, rigide et diathermale ;  $C \cup S$  est isolé de sorte que l'énergie totale reste constante. Soit  $T_0$  la température de la source  $T$  celle du système et  $\delta Q$  la chaleur fournie au système.

Si  $\delta Q$  est positif  $dT$  le sera aussi, de sorte que pour que  $T$  tende vers  $T_0$  comme le prévoit le second principe, il est nécessaire que  $T$  soit inférieur à  $T_0$ . De sorte que l'on vérifie qualitativement la loi de Fourier.

## 5. LES ÉCHANGES DE TRAVAIL

### a. CHALEUR NON COMPENSÉE

Les conclusions du deuxième principe se résument donc de manière fort simple à travers les deux relations :

- $\delta Q = Tds$  au cours d'une évolution réversible
- $\delta Q < Tds$  au cours d'une évolution irréversible.

Considérons un système fermé à un constituant ; qu'implique cette dernière inégalité. Supposons le système immobile, cela ne limite pas le raisonnement.

La variation  $dE$  d'énergie interne sera :

$$dE = \delta Q + \delta W_A$$

D'autre part :

$$dE = Tds - p dv$$

Par identification si

$$Tds > \delta Q$$

(15)  $-p dv < \delta W_A$  dans une évolution irréversible et en posant

(16)  $Tds = \delta Q + \delta \psi$

où  $\delta\psi$  est une quantité toujours positive appelée "chaleur non compensée", il vient :

$$(17) \quad -p dv = \delta w_A - \delta\psi$$

Il apparait donc que le travail réversible est un travail extrémal. Soit :  $\delta w = -\delta w_A$ ,  $\delta w$  est donc le travail des forces qu'exercent le système sur le milieu extérieur (travail "fourni" par le système).  
Et

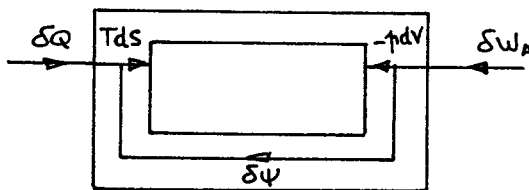
$$(18) \quad p dv = \delta w + \delta\psi$$

Ainsi  $\delta w$ , dans une transformation infinitésimale est maximum lorsque  $\delta\psi$  est nul c'est-à-dire lorsque le processus est réversible.

Multipliant (9) par  $T$  on peut lier  $\delta\psi$  et la production d'entropie :

$$(19) \quad \delta\psi = T ds_i$$

L'évaluation de  $\delta\psi$  fait l'objet de la thermodynamique des processus irréversibles et conduit à l'élaboration des lois de comportement thermomécanique, thermochimique et thermoélectrique des milieux.



On peut se représenter par l'image simpliste ci-contre, la transformation d'une partie de travail en "chaleur interne" par les processus de dissipation mécanique et thermique.

En fin de compte  $\delta\psi$  apparait dans une irréversibilité comme une transformation de travail possible en chaleur.

## b. CRITERE DE STABILITE DE L'EQUILIBRE MECANIQUE

Considérons un système simple, en équilibre mécanique, défini par l'ensemble des variables d'état :  $S, V, m_1, \dots, m_n$ . Partageons le système en deux sous-systèmes à l'aide d'une paroi souple, imperméable et adiabatique. Imposons aux deux sous-systèmes de petites variations de volume  $\delta V_a$  et  $\delta V_b$  de sorte que  $\delta V_a = -\delta V_b$ . L'équilibre mécanique est ainsi rompu et si celui-ci est stable le système doit revenir à la position initiale. L'énergie interne de chaque partie est donc :

$$E_a = \frac{1}{2} \left[ E_0 + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_0 \delta V_a + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_0 \delta V_a^2 + \dots \right]^{(*)}$$

$$E_b = \frac{1}{2} \left[ E_0 + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_0 \delta V_b + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_0 \delta V_b^2 + \dots \right]$$

Et la variation totale de l'énergie interne du système sera :

$$E - E_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_0 \delta V_a^2$$

Cette quantité doit être positive pour que  $E_0$  soit minimum parmi toutes les valeurs que peut prendre  $E$  lorsque le système est contraint. Donc :

$$(20) \quad \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{S, m_1, \dots, m_n} \geq 0$$

donc d'après la définition de  $p$  :

$$(21) \quad \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S, m_1, \dots, m_n} \leq 0$$

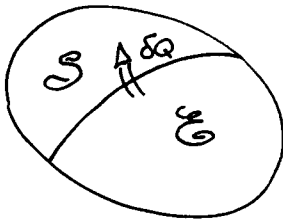
Cette condition revêt une signification physique évidente. Lorsque l'on diminue à entropie constante le volume du système, sa pression doit augmenter.

(\*) Les dérivées partielles sont à  $S, m_1, \dots, m_n$  constants.

## 6. LES IRREVERSIBILITÉS

### a. LES IRREVERSIBILITÉS DITES EXTERNES

On a examiné la production d'entropie dans les échanges de travail et de chaleur. Pour préciser cette notion envisageons tout d'abord un cas particulier pour lequel ni le système ni le milieu extérieur ne sont sources de production.



On peut alors écrire :

$$\delta Q = T ds$$

où  $\delta Q$  est la chaleur fournie à  $\mathcal{S}$

Mais comme  $\mathcal{E} \cup \mathcal{S}$  est isolé,

$\delta Q_0$  la chaleur fournie à  $\mathcal{E}$  par  $\mathcal{S}$  vérifie l'égalité :

$$\delta Q + \delta Q_0 = 0$$

Et comme  $\mathcal{E}$  est en évolution réversible :

$$\delta Q_0 = T_0 dS_0$$

où l'indice 0 est affecté à  $\mathcal{E}$ .

Ainsi :

$$T ds + T_0 dS_0 = 0$$

Comme  $T \neq T_0 \Rightarrow dS + dS_0 \neq 0$ . Le deuxième principe indique que cette quantité doit être positive. Ainsi en appelant :

$$dS_i = dS + dS_0$$

la production d'entropie, on aura :

$$(22) \quad dS_i = dS_0 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = dS \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$



En conclusion il y a production d'entropie ; cette production n'est localisée ni à l'intérieur du système ni à l'intérieur du milieu extérieur. Elle se fait donc de manière externe au moment de la transmission de la chaleur. On peut localiser cette perte à travers les parois : c'est une perte par conduction liée aux gradients de température qui existent à l'intérieur de ces parois. Toutefois la terminologie pertes externes n'est pas tout à fait exacte, car les parois sont partie intégrante soit du système, soit du milieu extérieur puisque par définition ce qui n'est pas le système est le milieu extérieur.

A partir de (22) on peut se faire une idée de la signification du terme de production  $dS_i$ . Si  $T > T_0$ , le milieu joue le rôle de source froide,  $\delta Q < 0$  et :

$$T_0 dS_i = -\delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = \delta \psi'$$

$T_0 dS_i$  est un terme de perte  $\delta \psi'$  proportionnel à la quantité  $\delta Q$  de chaleur échangée et au terme  $\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$  qui, nous le verrons, est le rendement d'une machine idéale de Carnot fournissant un travail entre les sources chaude  $T$  et froide  $T_0$ . Autrement dit, on perd une quantité d'énergie  $T_0 dS_i$  équivalente au travail qui aurait pu être fournie par une machine idéale recevant à la température  $T$  la chaleur  $\delta Q$ .

Si  $T_0 > T$  le raisonnement inverse peut-être appliqué avec le système comme source froide. Il suffit de considérer (22) sous la forme :

$$T_0 dS_i = \delta Q \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) = \delta \psi'$$

Un exemple d'irréversibilité de type externe est donné par la situation suivante. Prenons 1 kilogramme d'eau à la température  $T$  telle que  $T > T_0$  ( $T_0$  étant la température de l'ambiance externe). Si les parois du récipient contenant cette eau ne sont pas adiabatiques, le système va évoluer vers l'équilibre thermique du milieu extérieur dont la capacité calorifique est infinie.

La chaleur échangée sera alors :

$$Q = E_F - E_I$$

où  $F$  est l'état final et  $I$  l'état initial. En anticipant sur la suite notons que :

$$E = mcT - E_0$$

où  $c$  est la chaleur massique de l'eau et  $E_0$  une constante.

$$Q = mc(T_0 - T)$$

Le milieu extérieur a vu son entropie varier de la quantité :

$$\Delta S_o = \int_{IF} \frac{\delta Q_o}{T_o} = -\frac{Q}{T_o} = mc \left( \frac{T}{T_o} - 1 \right)$$

Le système a vu son entropie varier d'une quantité :

$$\Delta S = \int_T^{T_o} \frac{\delta Q}{T} = mc \int_T^{T_o} \frac{dT}{T} = mc \log \frac{T_o}{T}$$

La variation totale d'entropie sera :

$$\Delta S_i = mc \left[ \log \frac{T_o}{T} + \left( \frac{T}{T_o} - 1 \right) \right]$$

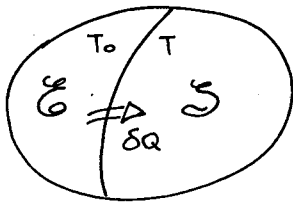
La quantité  $\Delta S_i$  est positive puisque en développant le logarithme, on obtient si  $T$  n'est pas trop différent de  $T_o$  :

$$\Delta S_i \approx \frac{mc}{2} \left( \frac{T}{T_o} - 1 \right)^2$$

On notera que par déduction précédente  $T_o \Delta S_i$  représente la perte équivalente au travail que l'on aurait pu récupérer à l'aide d'une machine idéale fonctionnant entre la source à température variable  $T$  et le milieu à température  $T_o$ .

## b. LES IRREVERSIBILITES INTERNES

L'étude des irréversibilités internes se fait en faisant abstraction des irréversibilités externes. Or celles-ci se produisent quand il y a transfert de chaleur entre deux systèmes de températures différentes. Il existe donc deux cas à envisager : celui où les deux systèmes sont à la même température, celui où il n'y a pas de transfert de chaleur (donc une évolution adiabatique).



Considérons le cas de la figure ci-contre. On supposera que les pertes sont internes au système. On écrit alors l'égalité (16) pour le flux de chaleur  $\delta Q$  fourni à  $S$ .

$$\delta Q = T_0 dS - \delta\psi \quad \text{où} \quad \delta\psi > 0$$

( $\delta\psi$  est le terme de pertes).

Pour le milieu extérieur on écrit :

$$\delta Q_0 = T_0 dS_0$$

L'ensemble  $S \cup S_0$  est isolé et :

$$\delta Q + \delta Q_0 = 0$$

$$T_0 (dS + dS_0) = \delta\psi$$

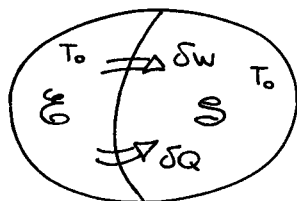
Or, la somme des variations d'entropie représente la production puisque  $S \cup S_0$  est isolé, et l'on a :

$$(23) \quad dS_i = \frac{\delta\psi}{T_0}$$

Les pertes internes sont génératrices d'une production d'entropie.

L'exemple le plus simple est celui de la résistance électrique qui chauffe dans un bain dont la surface d'échange est assez grande pour

qu'il reste à la température ambiante. Le schéma est alors représenté par la figure ci-contre. Pour le système l'état ne varie pas et l'on écrit que la variation d'énergie interne est nulle. Alors :



$$\delta w + \delta Q = 0$$

De même  $dS = 0$  pour la même raison et :

$$\delta \psi + \delta Q = 0$$

Par identification, on a naturellement :

$$\delta w = \delta \psi$$

Et la production d'entropie est liée au travail fourni à la résistance par :

$$dS_i = \frac{\delta \psi}{T_0}$$

le travail a été dissipé en chaleur.

Le cas de l'évolution adiabatique est tout aussi intéressant et la relation (16) s'écrit alors, le système évoluant à la température  $T$  uniforme :

$$T dS = \delta \psi$$

Comme le milieu évolue réversiblement et ne reçoit pas de chaleur :

$$dS_e = 0$$

Et la production se fait comme précédemment au niveau du système :

$$(24) \quad dS_i = \frac{\delta \psi}{T}$$

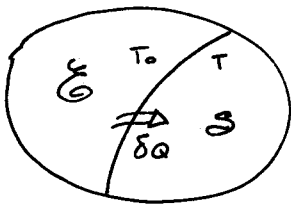
La relation précédente permet de donner à la production d'entropie tout son sens. Il est clair en effet qu'à l'égalité de pertes internes le système qui sera le siège de la production d'entropie la plus

faible sera celui pour lequel la température sera la plus grande. Et cela est logique. En effet, si l'on veut bien considérer les pertes internes comme une transformation d'un travail en chaleur, cela signifie que le terme  $\delta\psi$  représente une chaleur produite par dissipation de manière interne ; cette chaleur a une valeur énergétique d'autant plus grande qu'elle est à température élevée. En effet, la fraction  $\delta\psi$  ainsi produite est transformable en travail dans la proposition de  $(1 - \frac{T_0}{T})$ , où  $T_0$  est la température ambiante.

Pour résumer, il est important de retenir que les frottements produits à température élevée sont moins gênant que ceux qui sont produits à basse température.

### C. IRREVERSIBILITE INTERNES ET EXTERNES

Généralisons le cas et considérons entre  $S$  et  $S_0$  un flux  $\delta Q$  de chaleur et une dissipation interne à  $S$ ,  $\delta\psi$ .



On écrira donc :

$$\delta Q = T ds - \delta\psi$$

$$\delta Q_0 = T_0 ds_0 = -\delta Q$$

Admettons pour simplifier que  $T > T_0$  ce qui ne restreint pas la généralité du raisonnement.

Il vient :

$$ds_i = ds + ds_0 = -\delta Q \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\delta\psi}{T}$$

Soit encore :

$$(25) \quad ds_i = -\frac{\delta Q}{T_0} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) + \frac{\delta\psi}{T}$$

que l'on peut encore mettre sous la forme :

$$(26) \quad ds_i = \frac{\delta\psi'}{T_0}$$

Avec :

$$(27) \quad \delta\psi' = -\delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + \frac{T_0}{T} \delta\psi$$

Où  $\delta\psi'$  représente des pertes totales normalisées à la température de la source froide. La mise en évidence de ces pertes est très importante : deux termes figurent dans l'expression.

$-\delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$  : c'est la quantité de chaleur pondérée par sa valeur énergétique autrement dit ce terme représente le travail qu'aurait pu produire  $|\delta Q|$  dans son transfert de  $T$  à  $T_0$ , dans une machine idéale.

$-\frac{T_0}{T} \delta\psi$  : ce terme a une signification différente. Considérons la quantité  $\delta\psi$  à la température  $T$ . Elle a une valeur énergétique égale à  $\delta\psi \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$ , représentant le travail qu'elle peut produire dans une machine idéale. La différence est donc rejetée à la source froide de température  $T_0$ , c'est  $\frac{T_0}{T} \delta\psi$

Pour résumer  $\delta\psi'$  représente le travail global équivalent que l'on aurait pu produire sans irréversibilité avec le milieu extérieur.

## GENERALISATION DE LA NOTION D'EQUILIBRE

*Par l'étude des propriétés analytiques des potentiels thermodynamiques que l'on introduira dans ce chapitre, on généralisera les conséquences de la stabilité de l'équilibre thermostatique intrinsèque des systèmes. L'application des conditions de stabilité se traduit, sur un certain nombre de coefficients expérimentaux directement accessibles à la mesure, par quelques propriétés physiques remarquables de la matière.*

*Avant d'aborder le cas des fluides, on applique dans ce chapitre les notions concernant l'équilibre, à la déformation d'un solide simple, et à l'aimantation d'un corps.*

---





1. LES PROPRIÉTÉS DE LA FONCTION  $E(S, V, m_1, \dots, m_n)$ 

La fonction  $E(S, V, m_1, \dots, m_n)$  ou plus généralement  $E(S, X_1, \dots, X_m)$  est une fonction homogène du premier ordre de  $S, X_1, \dots, X_m$

Donc  $E$  peut s'écrire :

$$E = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{X_1, \dots, X_m} \cdot S + \left( \frac{\partial E}{\partial X_1} \right)_{S, X_2, \dots, X_m} \cdot X_1 + \dots + \left( \frac{\partial E}{\partial X_m} \right)_{S, X_1, \dots, X_{m-1}} \cdot X_m$$

En tenant compte de la définition des fonctions  $T$  et  $\mu_i$ , il vient :

$$(1) \quad E = TS + \sum_{i=1}^m \mu_i \cdot X_i$$

Soit encore :

$$(2) \quad E = TS - pV + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot m_i$$

Cette relation est la relation d'Euler. On pourrait raisonner de même avec la fonction  $S(E, V, m_1, \dots, m_n)$  Il vient :

$$(3) \quad S = \frac{E}{T} + \frac{pV}{T} - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \cdot m_i$$

A partir de la relation (1) on peut tirer une relation différentielle entre les variables intensives. En différentiant (1), il vient :

$$dE = TdS + \sum_{i=1}^m \mu_i dx_i + SdT + \sum_{i=1}^m X_i d\mu_i$$

Comme d'autre part :

$$dE = TdS + \sum_{i=1}^m \mu_i dx_i$$

On peut tirer la relation de Gibbs-Duhem :

$$(4) \quad SdT + \sum_{i=1}^m x_i \cdot d\mu_i = 0$$

Soit encore :

$$(5) \quad SdT - Vdp + \sum_{i=1}^n m_i \cdot d\mu_i = 0$$

Dans la représentation entropique la relation de Gibbs-Duhem prend la forme :

$$(6) \quad E \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) + V \cdot d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{i=1}^n m_i \cdot d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = 0$$

La relation montre que les variables intensives sont liées entre elles par une relation de dépendance.

La relation fondamentale  $E(S, V, m_1, \dots, m_n)$  caractérise complètement le système et contient à son sujet toutes les informations. A partir de  $E$  on peut connaître en particulier les équations d'état  $T(S, V, \dots)$ ,  $p(S, V, \dots)$  etc... Inversement la connaissance d'une équation d'état ne donne pas une information complète puisqu'on ne peut grâce à elle remonter à la détermination de la relation fondamentale.

Supposons par exemple que nous ayons à faire à un système à un seul constituant. Les variables d'état sont pour la représentation entropique :  $S, V, m$

Supposons connues deux équations d'état sur les trois. La relation de Gibbs-Duhem fournit alors la relation supplémentaire qui permet de définir la fonction  $E$ .

Elle s'écrit en effet :

$$d\mu = \frac{1}{m} [Vdp - SdT]$$

où  $dp$  et  $dT$  sont des différentielles de deux fonctions d'état, et  $\mu$  apparaît ainsi par la relation ci-dessus comme une fonction de  $S, V, m$ . La connaissance de  $\mu, T, p$  permet de retourner à  $E$  par la relation :

$$dE = Tds - pdv + \mu dm$$

Cela revient en fait à travailler directement sur des variables intensives. En effet d'après la relation (1) du chapitre précédent, les équations d'état ont la forme :

$$T = T(p, v)$$

$$p = p(p, v)$$

Or la propriété d'extensivité nous a montré que l'on pouvait écrire  $E$  sous la forme :

$$E = m.e(p, v)$$

Compte tenu de la définition de  $T$  et de  $p$  on a donc, d'après la relation (3) du chapitre précédent :

$$de = Tds - p dv$$

L'intégration de cette dernière relation donne la relation fondamentale.

#### APPLICATION AU CAS DU GAZ PARFAIT

On se propose de rechercher la relation fondamentale d'un gaz parfait à partir des deux équations d'état qui le définissent.

$$pV = m\epsilon T \quad \text{ou} \quad pv = \epsilon T \quad - \text{loi de Mariotte}$$

$$E = m\epsilon_c T \quad \text{ou} \quad e = \epsilon_c T \quad - \text{énergie interne fonction de la température}$$

- $\kappa$  est la constante du gaz égale à  $R/M$  où  $M$  est la masse molaire et  $R$  la constante universelle égale à 8,32 J/(Mole-deg).
- $C_v$  est la chaleur massique à volume constant que nous définirons ultérieurement : c'est dans ce cas particulier une constante.

D'après la relation (3) du chapitre précédent, on peut écrire :

$$d\mu = \frac{de}{T} + \frac{p dv}{T}$$

$$d\mu = c_v \frac{de}{e} + \kappa \frac{dv}{v}$$

$$(7) \quad \mu - \mu_0 = c_v \log \frac{e}{e_0} + \kappa \log \frac{v}{v_0}$$

C'est la relation fondamentale dans la représentation entropique.

Le calcul peut aussi s'effectuer de la manière suivante.

D'après (6) :

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{1}{m} \left[ E d\left(\frac{m c_v}{E}\right) + v d\left(\frac{m \kappa}{v}\right) \right]$$

$$\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_0}{T_0} = -c_v \log \frac{E}{E_0} - \kappa \log \frac{v}{v_0}$$

$$(8) \quad S - S_0 = m \left[ c_v \log \frac{E}{E_0} + \kappa \log \frac{v}{v_0} \right]$$

Cette relation est identique à (7).

## 2. LES POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

DEFINITION : Un potentiel thermodynamique est une transformée de Legendre (\*) par rapport à une ou plusieurs variables d'état des fonctions  $S$  ou  $E$ .

Ainsi un potentiel thermodynamique apparaît donc comme une fonction d'un autre ensemble de variables que celles utilisées pour l'équation fondamentale. Les potentiels ainsi définis contiennent chacun autant d'informations que la relation fondamentale. Ces deux conclusions sont des conséquences des propriétés de la transformation de Legendre. On définit trois potentiels couramment utilisés, transformés de Legendre par rapport à  $S, V$ .

### a. L'ENTHALPIE

C'est la transformée de Legendre par rapport à  $V$  de  $E(S, V, \dots)$

On la notera  $H$ .

$$\text{Or } \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, m} = -p \quad (**)$$

Donc  $H$  est une fonction de  $S, p, m_1, \dots, m_n$  et s'écrit :

$$(9) \quad H = E + pV$$

Ou encore en différentiant :

$$(10) \quad dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i$$

D'après la relation d'Euler :

$$(11) \quad H = TS + \sum_{i=1}^n \mu_i m_i$$

(\*) Voir annexe

(\*\*) On notera désormais que la dérivation est prise en maintenant  $m_1, \dots, m_n$  constants en notant simplement  $m$  en indice de la dérivation

Et en notant  $h = \frac{H}{m}$ , l'enthalpie par unité de masse, il vient :

$$(12) \quad dh = Tds + vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i.$$

#### b. L'ENTHALPIE LIBRE OU FONCTION DE GIBBS

C'est la transformée de Legendre de  $E$  par rapport à  $S$  et  $V$ . Elle est notée  $G$  et elle est fonction de  $T, p, m_1, \dots, m_n$ .

$$(13) \quad G = E - TS + pV$$

$$(14) \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dm_i$$

$$(15) \quad G = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot m_i.$$

Et si  $g$  est l'enthalpie libre par unité de masse, on peut écrire :

$$(16) \quad dg = -sdT + vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i$$

Notons que d'après (15) pour un système chimique à un constituant,  $g$  s'identifie avec le potentiel chimique  $\mu$ .

#### c. L'ENERGIE LIBRE OU FONCTION DE HELMHOLTZ

C'est la transformée de Legendre de  $E$  par rapport à  $S$ . Elle est notée  $F$  et c'est une fonction de  $T, V, m_1, \dots, m_n$ .

$$(17) \quad F = E - TS$$

$$(18) \quad dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i$$

$$(19) \quad F = -pV + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot m_i$$

En notant  $f$  l'énergie libre par unité de masse du constituant, on trouve :

$$(20) \quad df = -sdt - p dv + \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i$$

#### d. LES FONCTIONS DE MASSIEU

Alors que  $H, G, F$  sont les transformées de Legendre de  $E$  les fonctions de Massieu sont les transformées de Legendre de  $S$ . On se contente ici de signaler leur existence.

### 3. LES RELATIONS DE MAXWELL

Considérons la relation :

$$E = E(S, V, \dots)$$

Supposons que  $m_1, \dots, m_n$  soient maintenus constants. Après différentiation il vient :

$$dE = T ds - p dv$$

Et dans ces conditions puisque  $dE$  est une différentielle totale exacte :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$$

Soit encore :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, m} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, m}$$

Ainsi pour chaque potentiel thermodynamique on peut tirer plusieurs relations de ce type : elles constituent ce qu'il est convenu d'appeler les relations de Maxwell.

Il n'est pas utile de donner la totalité des relations de Maxwell. Quatre cependant sont importantes : ce sont celles qui résultent du maintien des masses constantes dans les potentiels.

Il s'agit de :

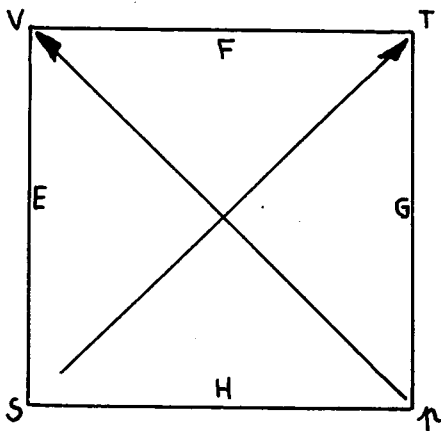
$$(21-1) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,m} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,m}$$

$$(21-2) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,m} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,m}$$

$$(21-3) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,m} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,m}$$

$$(21-4) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,m} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,m}$$

On peut les retrouver en utilisant le diagramme mnémotechnique suivant dû à BORN.

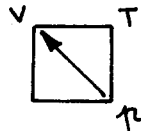
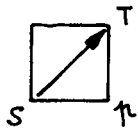


On place les potentiels  $E, F, G, H$  dans l'ordre alphabétique sur les côtés d'un carré de sorte que  $E$  se trouve sur celui de gauche et  $F, G, H$  sur les autres côtés en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre. On dispose sur les sommets adjacents à chaque côté, les variables d'état du potentiel associé au côté, de sorte que deux



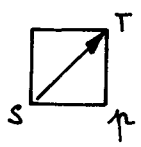
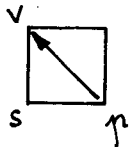
variables conjuguées se trouvent sur une même diagonale. Les flèches sont portées pour marquer la dissymétrie.

EXEMPLE :



$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

La dissymétrie des positions des flèches donne le signe - .



$$\left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

La symétrie des positions donne le signe + .

#### 4. GÉNÉRALISATION DE LA CONDITION DE STABILITÉ

##### a. PROPRIÉTÉ DE CONVEXITÉ DES FONCTIONS S ET E

Considérons la fonction  $E(S, v, \dots)$ . Les conditions de stabilité de l'équilibre mécanique et de l'équilibre thermique que l'on a déjà démontré ont amené à démontrer que :

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{v, m} \geq 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial v^2}\right)_{S, m} \geq 0$$

Cette notion peut être généralisée en montrant que la fonction  $E(S, v, \dots)$  jouit de propriétés particulières de convexité par rapport à l'ensemble de ses variables naturelles.

Auparavant il est plus simple de montrer à partir de l'axiome 3 que  $S(E, v, \dots)$  possède des propriétés de convexité.

Si  $S_a$  et  $S_b$  sont deux systèmes de  $S$ , système isolé, et si :

$$E = E_a + E_b \quad / \quad V = V_a + V_b \quad / \quad m_1 = m_{1a} + m_{1b} \quad / \quad \dots$$

L'axiome 3 s'écrit :

$$S\left(\frac{E_a + E_b}{2}, \frac{V_a + V_b}{2}\right) \geq \frac{1}{2} S(E_a, V_a \dots) + \frac{1}{2} S(E_b, V_b \dots)$$

$S$  vérifie bien une propriété de convexité.

Et d'après le sens de l'inégalité,  $S$  est concave.

Et si la propriété :

$$S(E_a + E_b, V_a + V_b, \dots) \geq S(E_a, V_a, \dots) + S(E_b, V_b, \dots)$$

est vérifiée, on peut toujours trouver  $E \leq E_a + E_b$  tel que :

$$S(E, V_a + V_b, \dots) = S(E_a, V_a, \dots) + S(E_b, V_b, \dots)$$

puisque  $S$  est une fonction croissante de  $E$

Et donc :

$$E(S_a + S_b, V_a + V_b, \dots) \leq E(S_a, V_a, \dots) + E(S_b, V_b, \dots)$$

$E$  vérifie une propriété de convexité d'après le sens de l'inégalité, c'est une fonction convexe.

La condition de stabilité indiquée précédemment se déduit des propriétés de convexité. On doit avoir en effet la matrice :

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & & & & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial m_n} \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & & & \\ & & \frac{\partial^2 E}{\partial m_n \partial S} & & \\ & & & \frac{\partial^2 E}{\partial m_n^2} & \end{vmatrix}$$

définie positive.

Selon la nature du processus considéré, on utilisera l'une ou l'autre des fonctions potentielles définies. C'est en cela précisément, que réside l'intérêt de leur emploi.

*On notera en particulier que les équations définissent complètement le système, comme l'équation caractéristique dont elles dérivent.*

## 5. QUELQUES COEFFICIENTS REMARQUABLES

### a. LES COEFFICIENTS DE COMPRESSIBILITE

- Coefficient de compressibilité isotherme :

$$(23) \quad k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial \bar{v}}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\bar{p}} \left( \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{v}} \right)_T$$

avec  $\bar{p} = \frac{1}{\bar{v}}$  masse volumique

- coefficient de compressibilité isentropique (\*)

$$(24) \quad k_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = -\frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial \bar{v}}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{\bar{p}} \left( \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{v}} \right)_S$$

### b. LES CHALEURS MASSIQUES

- Chaleur massique à  $p$  constant

$$(25) \quad c_p = \frac{T}{m} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

où  $Q$  est la chaleur dans un processus réversible.

(\*) Notons que  $\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S = a^2$  où l'on montrera que  $\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S > 0$ . Le paramètre  $a$  est homogène à une vitesse, on montre facilement que  $a$  est la célérité isentropique des petites perturbations, ou célérité des ondes sonores dans le milieu.

Et l'on tire en particulier les conditions :

$$(22.1) \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V, m} \geq 0$$

$$(22.2) \quad \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S, m} \geq 0$$

$$(22.3) \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, m}^2 + \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V, m} \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S, m} \leq 0$$

Relations que l'on commentera ultérieurement. On admettra par la suite que ces inégalités sont des inégalités strictes.

#### b. PROPRIÉTÉ DE CONVEXITÉ DES POTENTIELS

Puisque  $E$  est convexe et compte tenu du fait que la transformée de Legendre d'une fonction convexe est concave par rapport aux variables conjuguées et convexe, par rapport aux autres, on en déduit donc que :

- L'enthalpie  $H$  est une fonction concave de  $p$  et convexe de  $S, m_1, \dots, m_n$
- L'enthalpie libre  $G$  est une fonction concave de  $T$  et  $p$ , et convexe des  $m_1, \dots, m_n$
- L'énergie libre  $F$  est une fonction concave de  $T$ , convexe de  $V, m_1, \dots, m_n$

D'une manière générale on retiendra que les potentiels transformés de  $E$ , sont convexes pour leurs variables extensives, concaves pour leurs variables intensives.

Et l'on conclura que :

*Un système évolue naturellement vers sa position d'équilibre de manière à minimiser :*

- $H$  - dans un processus isobare
- $F$  - dans un processus isotherme
- $G$  - dans un processus isobare et isotherme.

- chaleur massique à  $V$  constant

$$(26) \quad C_v = \frac{T}{m} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

- On définit aussi  $\gamma$  rapport des chaleurs massiques

$$(27) \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

c. LE COEFFICIENT DE DILATATION A  $p$  CONSTANT

$$(28) \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{\bar{p}} \left( \frac{\partial \bar{p}}{\partial T} \right)_p \quad (*)$$

d. COEFFICIENT D'AUGMENTATION DE PRESSION A  $V$  CONSTANT

$$(29) \quad \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

e. RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS

$$\gamma = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p / \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial \eta}{\partial V} \right)_S / \left( \frac{\partial \eta}{\partial V} \right)_T = \frac{k_T}{k_S}$$

$$(30) \quad \boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{k_T}{k_S}}$$

$$C_p = C_v + \frac{T}{m} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Soit encore :

$$(31) \quad \boxed{C_p = C_v + \frac{TV\alpha^2}{m k_T}} \quad (\text{relation de Mayer})$$

On démontre aussi aisément que :

$$(32) \quad \alpha = \beta \cdot k_T p$$

(\*) On peut montrer à l'aide de la concavité de  $G$  que :  $\alpha^2 < \frac{C_p k_T}{V T}$

## f. SIGNE DES COEFFICIENTS

De (22.1), on tire :

$$(33) \quad C_G > 0$$

De (22.2), on tire :

$$(34) \quad k_S > 0$$

Pour le signe de  $C_T$  examinons le potentiel ayant  $T$  et  $\mu$  comme variables indépendantes. C'est  $G$ . Or  $G$  est concave par rapport à  $T$  et  $\mu$  et donc :

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\mu} < 0$$

Or  $-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\mu}$  et donc :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\mu} > 0$$

$$(35) \quad C_T > 0$$

D'après (30) et (34)

$$(36) \quad k_T > 0$$

D'après (31)

$$(37) \quad C_T > C_G > 0$$

$$(38) \quad k_T > k_S > 0$$

APPLICATION AU CAS DU GAZ PARFAIT

Considérons un gaz parfait caractérisé par : la relation fondamentale (8). On en déduit à partir des constantes  $C_v$  et  $\kappa$ .

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

$$k_T = \frac{1}{p}$$

$$C_p = C_v + \kappa \quad (\text{relation de Mayer})$$

$$k_S = \frac{1}{\gamma p}$$

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

Il est facile de voir que :

$$C_p = \frac{\gamma \kappa}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_v = \frac{\kappa}{\gamma - 1}$$

Comme d'autre part :

$$h = e + pv = C_v T + pv = (C_v + \kappa) T = C_p T$$

On conclue que l'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température.

REMARQUE :

On peut exprimer toutes les dérivées partielles du premier ordre en fonction de  $C_p$ ,  $\alpha$ ,  $k_T$ . Pour ces trois dérivées partielles en effet,  $p$  et  $T$  sont prises comme variables indépendantes.

On désire exprimer par exemple :  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = a$  en fonction de  $C_p$ ,  $\alpha$ ,  $k_T$ .

On remarque que :

$$a = \frac{D(S, v)}{D(T, v)} = \frac{D(S, v)}{D(T, p)} / \frac{D(T, v)}{D(T, p)}$$

$$a = \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] / \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

En tenant compte de la relation de Maxwell :

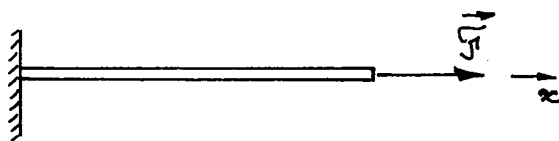
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$a = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Et l'on trouve la relation (31).

## 6. APPLICATION À DIFFÉRENTS SYSTÈMES

### a. TIGE SOLIDE DEFORMABLE



Considérons une tige de longueur \$l\$ susceptible de se déformer sous l'action d'une force colinéaire appliquée \$F\$. Le travail réversible de cette force dans un dépla-

cement \$dl\$ du point d'application sera :

$$\delta W_A = F \cdot dl$$

Et la variation d'énergie interne :

$$dE = \delta Q + \delta W_A = T ds + F dl$$

Il apparaît ainsi que l'équation fondamentale sera de la forme :

$$E = E(S, l)$$

Il revient au même de substituer à cette équation deux équations d'état :

$$\left. \begin{array}{l} T = T(S, l) \\ F = F(S, l) \end{array} \right\} \quad \text{ou plutôt} \quad \left\{ \begin{array}{l} l = l(F, T) \\ S = S(F, T) \end{array} \right.$$



Il est encore équivalent de définir le système considéré, par trois coefficients expérimentaux. Si l'on choisit les variables indépendantes  $\mathcal{F}$  et  $T$ , on a accès facilement par la mesure :

- au coefficient de dilatation linéaire à force constante :

$$\alpha = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}}$$

- à un coefficient d'élasticité isotherme :

$$\frac{1}{\mathcal{E}} = \frac{A}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial \mathcal{F}} \right)_T$$

(où  $A$  est la section de la tige,  $\mathcal{E}$  le module de Young)

- à la chaleur massique à  $\mathcal{F}$  constant :

$$c_{\mathcal{F}} = \frac{T}{\rho A l} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}}$$

Il est facile de montrer que si l'on construit le potentiel enthalpie libre :

$$G = E - TS - \mathcal{F}l \quad \Rightarrow \quad G = G(T, \mathcal{F})$$

La condition de concavité de  $G$  par rapport à  $T$  et  $\mathcal{F}$  entraîne :

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{F}^2} \right)_T < 0 \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial l}{\partial \mathcal{F}} \right)_T > 0 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{E} > 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{F}} < 0 \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} > 0 \quad \Rightarrow \quad c_{\mathcal{F}} > 0$$

L'expression des équations d'état sous forme différentielle devient, en exprimant  $\left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{F}} \right)_T$  à partir d'une relation de Maxwell :  $\left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{F}} \right)_T = \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}}$

$$\begin{cases} dl = l \left( \alpha dT + \frac{d\mathcal{F}}{A\mathcal{E}} \right) \\ ds = l \left( \frac{\rho A c_{\mathcal{F}}}{T} dT + \alpha d\mathcal{F} \right) \end{cases}$$

On peut alors facilement démontrer que si  $c_l$  est la chaleur massique de la tige à longueur constante définie par :

$$c_l = \frac{T}{\rho A l} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_l$$

Alors :

$$C_{\mathcal{F}} = C_l + \frac{T\alpha^2 \mathcal{E}}{\rho}$$

Et comme  $C_l$  est positif (ce que l'on peut voir à partir des propriétés du potentiel  $F = E - TS$ ), le coefficient  $\gamma$  rapport des chaleurs massiques sera nécessairement plus grand que 1 :

$$\gamma = \frac{C_{\mathcal{F}}}{C_l}$$

Faisons alors subir à la tige une compression isotherme réversible suivie d'un relâchement adiabatique.

- Compression isotherme : on applique une force  $\mathcal{F}$  lentement, de sorte que la température reste constante. On calcule les actions extérieures mécaniques et thermiques au cours de l'évolution :

$$W_A = \int \mathcal{F} dl \quad \text{avec} \quad dl = \left( \frac{\partial l}{\partial \mathcal{F}} \right)_T d\mathcal{F}$$

$$Q = \int T ds \quad \text{avec} \quad ds = \left( \frac{\partial s}{\partial \mathcal{F}} \right)_T d\mathcal{F}$$

D'où, en admettant  $\Delta l / l \approx \Delta \mathcal{F} / \mathcal{F}_0 \ll 1$

$$W_A = \frac{l_0 \mathcal{F}^2}{2A\mathcal{E}} \quad / \quad Q = \alpha T_0 l_0 \mathcal{F} \quad (l_0, T_0 : \text{valeurs initiales})$$

$W_A$  est toujours positif.

$Q$  a le signe de  $\alpha \mathcal{F}$ . Pour une compression et un solide courant ( $\alpha > 0$ ),  $\mathcal{F} < 0 \Rightarrow Q < 0$  : la tige cède de la chaleur au milieu extérieur.

- Relâchement adiabatique : on calcule l'action mécanique extérieure et la variation de température. Si l'évolution est réversible, elle s'effectue à entropie constante.

$$W_A = \int \mathcal{F} \cdot dl \quad \text{avec} \quad dl = \left( \frac{\partial l}{\partial \mathcal{F}} \right)_s d\mathcal{F}$$

En tenant compte d'une relation identique à (30) :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathcal{F}}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial \mathcal{F}}\right)_T / \gamma$$

Le travail s'exprime simplement par :

$$W_A = - \frac{l_0 \mathcal{F}^2}{2\gamma A \mathcal{E}} \quad (\text{toujours } < 0)$$

Et la variation de température se calcule à partir de :

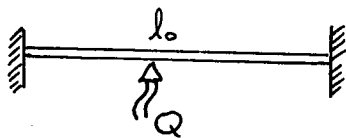
$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{F}}\right)_s d\mathcal{F}$$

D'où l'expression de  $\Delta T$  : (en admettant  $\frac{\Delta T}{T} \approx \frac{\Delta T}{T_0} \ll 1$ )

$$\Delta T \approx \frac{\alpha T_0 \mathcal{F}}{\rho A c_{\mathcal{F}}}$$

Si la détente suit une compression, elle se refroidit puisque  $\mathcal{F}$  est négatif.

Un autre cas intéressant est celui de la tige chauffée entre deux appuis fixes. L'évolution est à longueur constante et on cherche quelle



est la force de réaction sur les appuis lorsque la tige reçoit la quantité de chaleur  $Q$  alors que l'action thermique est réversible.

La variation de température se calcule alors par :

$$\delta Q = T ds = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_l dT$$

Compte tenu de la définition de  $C_l$  calculable à partir de la relation de Mayer :

$$\Delta T = Q / \rho A l_0 c_l$$

Et la force est déterminée par :

$$d\mathcal{F} = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_l dT = - \mathcal{E} A \alpha dT$$

$$\Delta \mathcal{F} = - \frac{\mathcal{E} \alpha Q}{\rho l_0 c_l}$$

La force diminue en valeur algébrique lorsque l'on chauffe (pour un solide courant :  $\alpha > 0$ ). Si la tige était préalablement en traction, celle-ci diminue ; si elle était en compression, celle-ci augmente.

#### b. APPLICATION AU PARAMAGNETISME

On peut mettre en évidence un phénomène physique tout à fait analogue avec des sels paramagnétiques, que l'on refroidit par une suite de transformations isotherme et adiabatique. On rappelle que l'induction magnétique  $\vec{B}$  est liée au champ  $\vec{H}$  et à l'intensité d'aimantation  $\vec{M}$  par la relation :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{M} + \vec{H})$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide.

On se placera dans le cas où champ et induction sont parallèles et où les phénomènes d'hystérésis n'apparaissent pas (évolutions réversibles).

On rappelle que l'on peut poser :

$M = \chi H$  pour les champs faibles (loi linéaire) où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique. On a alors :

$$B = \mu_0 (1 + \chi) H = \mu H$$

Selon que  $\chi$  est négatif ou positif, le corps considéré sera dia ou paramagnétique.

Soit  $\mathcal{M} = M V$  l'aimantation du corps de volume  $V$  ; le travail d'aimantation est alors donné par :

$$\delta W = \mu_0 H d\mathcal{M}$$

Et la variation d'énergie interne s'écrit alors :

$$dE = T dS - p dV + \mu_0 H d\mathcal{M}$$

On peut aussi introduire une enthalpie libre généralisée qui serait :

$$G = E - TS + pV - \mu_0 \chi_0 d\chi_0$$

avec

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 d\chi_0 d\chi_0$$

fonction qui est comme on le sait concave par rapport à  $T, p, \chi_0$

Travaillons à  $p$  constant.

Dans un premier temps, on aimante la substance lentement, de manière isotherme. On peut alors calculer le travail fourni :

$$\delta W = \mu_0 \chi_0 d\chi_0 = \frac{\mu_0}{\chi_V} d\chi_0 d\chi_0$$

qui sera nécessairement du signe de  $\chi$  lors d'une aimantation, donc positif pour un corps paramagnétique.

Faisons alors subir à ce corps une désaimantation adiabatique, et calculons la variation de température du corps. On peut écrire une équation d'état :  $T = T(S, p, \chi_0)$  et :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\chi_0, p} dS + \left(\frac{\partial T}{\partial \chi_0}\right)_{S, p} d\chi_0 + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S, \chi_0} dp$$

Soit, puisque  $dS = dp = 0$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial \chi_0}\right)_S d\chi_0$$

sous-entendu à  $p$  constant.

Le corps se refroidira ou se réchauffera selon le signe de la dérivée.

Considérons maintenant un paramagnétique parfait : il suit la loi de Curie :

$$\chi = \frac{k}{T}$$

Négligeons l'effet de magnétostriction (variation de volume lors d'une variation du champ magnétique) :

$$\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \chi_0} \right)_T \approx 0$$

On pourra donc négliger les variations de volume, si l'on néglige aussi le coefficient de dilatation

$$\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_T$$

On peut écrire :

$$\mathcal{M}_0 = \frac{\mu_0 k V}{T} \chi_0 \quad \text{qui est une équation d'état :}$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \chi_0} \right)_S = - \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\chi_0} \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial \chi_0} \right)_T$$

Or  $(\partial S / \partial \chi_0)_T$  peut s'exprimer à l'aide d'une relation de Maxwell, tirée de l'enthalpie libre  $G$  :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \chi_0} \right)_T = \mu_0 \left( \frac{\partial \mathcal{M}_0}{\partial T} \right)_{\chi_0} = - \frac{\mu_0 k V \chi_0}{T^2}$$

En posant :

$$\frac{T}{m} \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\chi_0} = c_{\chi_0} \quad \text{chaleur massique à } \chi_0 \text{ constant, coefficient positif}$$

pour tenir compte des conditions de stabilité, on aura :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \chi_0} \right)_S = \frac{\mu_0 V k}{m c_{\chi_0}} \cdot \frac{\chi_0}{T}$$

Et ainsi :

$$dT = \frac{\mu_0 V k}{m c_{\chi_0}} \cdot \frac{\chi_0}{T} \cdot d\chi_0$$

Le corps se refroidit, et ce d'autant plus que la température est faible, lorsqu'on le désaimante adiabatiquement. Ce procédé est particulièrement intéressant aux températures proches du zéro absolu et l'on a atteint des valeurs de l'ordre de  $1/10000$  °K.

On peut remarquer que  $E(T, \mathcal{M}_0)$  ne dépend en fait que de  $T$  :

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}_0} dT + \left( \frac{\partial E}{\partial \mathcal{M}_0} \right)_T d\mathcal{M}_0$$

avec :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\chi_b} = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\chi_b} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\chi_b} = m \cdot c_{\chi_b}$$

où  $c_{\chi_b}$  est la chaleur massique à aimantation constante et :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial \chi_b}\right)_T &= \left(\frac{\partial E}{\partial \chi_b}\right)_S + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\chi_b} \left(\frac{\partial S}{\partial \chi_b}\right)_T \\ &= \mu_0 \chi_b - T \mu_0 \left(\frac{\partial \chi_b}{\partial T}\right)_{\chi_b} \end{aligned}$$

en tenant compte d'une relation de Maxwell. En prenant en considération l'équation d'état :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \chi_b}\right)_T = 0$$

$$dE = m \cdot c_{\chi_b} \cdot dT$$

et puisque  $c_{\chi_b}$  ne dépend pas de  $\chi_b$  c'est aussi la chaleur massique à aimantation nulle ou chaleur massique de la substance  $c$ .

$$dE = m \cdot c \cdot dT$$

Alors on peut calculer  $c_{\chi_b}$  en fonction de  $c$  car :

$$c_{\chi_b} = c + \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial \chi_b}\right)_T \left(\frac{\partial \chi_b}{\partial T}\right)_{\chi_b}$$

qui donne en utilisant la relation de Maxwell, déjà indiquée :

$$c_{\chi_b} = c + \frac{\mu_0 V k}{m} \cdot \frac{\chi_b^2}{T^2}$$

Compte tenu du fait que les chaleurs massiques des solides varient avec la température proportionnellement à  $T^3$ , aux faibles valeurs de  $T$ ,  $c$  est négligeable et :

$$c_{\chi_b} \approx \frac{k \mu_0 V}{m} \cdot \frac{\chi_b^2}{T^2}$$

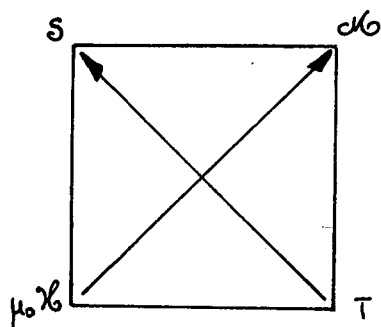
Et la variation de température lors de la désaimantation adiabatique sera :

$$\frac{dT}{T} = \frac{d\chi_b}{\chi_b}$$

On devrait pouvoir atteindre avec une telle loi, par annulation du champ, le zéro absolu ; mais au voisinage de  $T=0^\circ\text{K}$ , la loi de Curie est alors inexacte.

REMARQUE :

Le schéma mnémotechnique permettant de trouver les relations de Maxwell dans les cas où d'autres variables que les variables classiques  $S, T, V, p$  interviennent, peut être réalisé facilement. Prenons l'exemple précédent où interviennent  $S, T, \mathcal{A}_0, \mathcal{V}_0$ . Notons alors qu'au point de vue strictement formel, les variables extensives  $S$  et  $\mathcal{A}_0$  jouent un rôle identique et dans l'expression de  $dE$  les signes de  $TdS$  et  $\mu_0 \mathcal{V}_0 d\mathcal{A}_0$ , sont identiques. Alors on construit le carré en mettant en haut les deux variables extensives et sur les



sommets diagonalement opposés, les variables conjuguées de chacune d'elles. Les flèches indiquent alors que les variables concernées apparaissent avec le même signe dans les expressions des potentiels.

Dans l'exemple on retrouve facilement que :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{A}_0}\right)_T = -\mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{V}_0}{\partial T}\right)_{\mathcal{A}_0}$$



## LES SYSTEMES A UN SEUL CONSTITUANT

*On examine dans ce chapitre les propriétés thermostatiques des fluides, à travers les différents modèles de gaz (gaz parfait, gaz de Berthelot, gaz de Van der Waals) et de liquide. Les changements de phase des fluides sont abordés, à partir des conditions générales d'équilibre mutuel des systèmes.*

*En dernier lieu, on construit à partir des axiomes généraux, une thermostatique des interfaces, pour montrer l'influence de la courbure des surfaces, sur les conditions d'équilibre entre phases.*

---



## 1. LE MODÈLE DU GAZ PARFAIT

Le gaz parfait est une notion idéale ne correspondant à aucune réalité physique. Un gaz parfait est défini par les deux équations d'état :

$$pV = m\alpha T$$

et

$$E = m C_v T$$

où  $\alpha$  et  $C_v$  sont des constantes appelées respectivement constante du gaz et chaleur massique à volume constant.

On montre en théorie cinétique que si au lieu de se référer à l'unité de masse on se réfère à la mole, on a :

$\alpha = \frac{R}{M}$  où  $R = 8,32$  Joules/mole/deg est une constante universelle ne dépendant pas de la nature du gaz, et  $M$  la masse molaire du gaz. On rappelle que une mole est définie comme contenant le même nombre de molécules quelque soit le gaz : c'est le nombre d'Avogadro  $N_A$  ;  $R$  est lié à  $N_A$  par la relation :

$$R = k N_A$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann.

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} / \text{mole}$$

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Joule/deg.}$$

La première équation d'état se met indifféremment sous la forme :

$$pV = nRT \quad \text{ou} \quad pv = \alpha T$$

où  $n$  est le nombre de moles, et la seconde sous la forme :

$$e = C_v T$$

On a vu au chapitre précédent que l'équation fondamentale du gaz parfait est :

$$(1) \quad p - p_0 = c_v \log \frac{e}{e_0} + \kappa \log \frac{v}{v_0}$$

De même le potentiel chimique du gaz parfait a été trouvé égal à :

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\mu_0}{T_0} - c_p \log \frac{e}{e_0} - \kappa \log \frac{v}{v_0}$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$\mu = T \left( \frac{\mu_0}{T_0} - c_p \log T/T_0 + \kappa \log v/v_0 \right)$$

$$\mu = \mu^+(T) + \kappa T \log p$$

$$\mu^+(T) = T \left( \frac{\mu_0}{T_0} - c_p \log T/T_0 - \kappa \log p_0 \right)$$

D'après la relation de Mayer :

$$c_p = c_v + \kappa$$

$$h = e + p v = c_v T + \kappa T$$

$$h = c_p T$$

ou

$$H = m c_p T$$

On rappelle alors que les coefficients remarquables sont :

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

$$k_T = \frac{1}{p}$$

$$k_s = \frac{1}{\delta p}$$

$$c_v = \frac{\kappa}{f-1}$$

$$c_p = \frac{\delta \kappa}{f-1}$$

La constante du gaz  $z$  étant définie en fonction de la masse molaire, les paramètres caractéristiques du gaz parfait sont complètement définis par le rapport  $\gamma$  des chaleurs à pression et volume constants. Ce rapport varie selon le nombre d'atomes que comporte la molécule du gaz. On admet généralement que :

$$\gamma = \begin{cases} 5/3 = 1,67 & \text{pour les gaz monoatomiques} \\ 7/5 = 1,40 & \text{pour les gaz diatomiques.} \end{cases}$$

Pour les gaz dont le nombre d'atomes par molécule est plus grand que 2, la détermination de  $\gamma$  est plus complexe, et dépend de la conformation moléculaire. En ce qui concerne les valeurs indiquées pour  $\gamma$  dans le cas des gaz mono et diatomiques, il faut remarquer qu'elles sont bien prévues par la théorie cinétique, à condition de ne pas prendre en compte pour la molécule diatomique, l'énergie de vibration. On montre cependant, que lorsque la température augmente, une partie de l'énergie interne est affectée à la vibration de la molécule : ceci se traduit par une diminution de  $\gamma$ , les chaleurs massiques  $C_p$  et  $C_v$  augmentant de telle sorte que la relation de Mayer du gaz parfait soit vérifiée.

On donne ci-dessous pour quelques gaz les valeurs de  $\kappa, C_p, C_v, \gamma$  (\*)

gaz	M(g/mole)	$C_p$ (kJ/kg/deg) (0°C, 1atm.)	$C_v$ (kJ/kg/deg) (0°C, 1atm.)	$\gamma$
H <sub>2</sub>	2,02	12,20	10,08	1,41
N <sub>2</sub>	28,02	1,039	0,743	1,40
O <sub>2</sub>	32,00	0,915	0,655	1,40
CO	28,01	1,040	0,743	1,40
CO <sub>2</sub>	44,01	0,815	0,626	1,30
H <sub>2</sub> O	18,02	1,852	1,390	1,33
CH <sub>4</sub>	16,04	2,166	1,647	1,32
NH <sub>3</sub>	17,03	2,055	1,567	1,31
Air	28,96	1,004	0,717	1,40

(\*) Extrait de "La Thermodynamique technique" par A. HOUBERECHTS.

## 2. QUELQUES AUTRES MODÈLES DE GAZ

### a. LE DEVELOPPEMENT DU VIRIEL

Le modèle du gaz parfait est une conséquence des expériences de Boyle et de Mariotte. Elle s'explique statistiquement en ne prenant pas en compte dans le gaz les forces d'interaction moléculaire pour l'évaluation de l'énergie interne. Or cette hypothèse est justement valable lorsque les molécules sont éloignées les unes des autres, c'est-à-dire à faible pression et à grande température (où l'agitation moléculaire prend de l'importance vis à vis des forces d'interaction).

Au contraire à forte pression et faible température on se rapproche des états condensés de la matière (phase solide ou liquide) la loi ainsi proposée n'est plus valable.

On a donc cherché à remplacer l'équation d'état  $pV = nRT$  par une autre relation.

Le produit  $pV$  est voisin de  $nRT$  lorsque la pression est faible et donc on peut développer le produit  $pV$  en série croissante de  $p$  au voisinage de  $p=0$ . Le terme  $nRT$  sera alors le premier terme du développement :

$$(2) \quad nRT = \lim_{p \rightarrow 0} (pV) = A$$

le développement s'écrit donc :

$$(3) \quad pV = A(T) + B(T).p + C(T).p^2 + \dots$$

Il vient donc :

$$(4) \quad V = A(T)/p + B(T) + C(T)p + \dots$$

ou en développant par rapport à  $\frac{1}{V}$  :

$$(5) \quad p = \frac{A(T)}{V} \left[ 1 + \frac{B'(T)}{V} + \frac{C'(T)}{V^2} + \dots \right]$$

On montre aisément que :

$$B' = B \qquad C' = AC + B^2$$

$B', C'$  sont appelés respectivement second et troisième coefficient du viriel, ce sont des fonctions de la température. Notons que  $B$  (ou  $B'$ ) a la dimension d'un volume.

On limitera très souvent le développement au premier ordre de sorte que, en écrivant l'équation d'état, en utilisant les coefficients du viriel par unité de masse de fluide, on trouve :

$$(6.1) \quad \boxed{p = \frac{m\tau T}{V} \left( 1 + \frac{mb}{V} \right)} \quad \text{ou encore :}$$

$$(6.2) \quad \boxed{V = \frac{m\tau T}{p} + mb}$$

Cette relation n'est cependant pas suffisante pour écrire l'équation fondamentale du système. Il faut lui adjoindre une autre équation d'état ; classiquement, on exprime  $E(V, T)$  :

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

$$\text{Or :} \quad \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \qquad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = mC_V.$$

$$\text{On doit exprimer :} \quad \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$$

En tenant compte de :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_S + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T$$

Il vient en utilisant une relation de Maxwell :

$$dE = m \left[ C_v dT + (\beta T - 1) p dv \right]$$

D'après l'équation d'état (6.1),  $\beta T = 1 + \alpha b' \frac{T^2}{v^2}$   
et la deuxième équation d'état devient :

$$(7.1) \quad dE = m \left[ C_v dT + b' \alpha \frac{T^2}{v^2} dv \right]$$

Il est clair que  $E$  dépend de  $T$  et  $v$  et par conséquent si l'on se donne  $C_v(T, v_0)$  on peut définir la relation fondamentale du gaz puisque la variation de  $C_v$  avec  $v$  est fixée par la condition :

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial T} \left( b' \alpha \frac{T^2}{v^2} \right)$$

A la place de l'équation d'état  $E = E(T, v)$  associée à (6.1) on peut substituer une équation de la forme  $H = H(T, p)$  que l'on associera pour des raisons évidentes de commodités à (6.2) :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

Soit en exprimant :

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Il vient :

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



Soit encore en exprimant  $\alpha$  à partir de (6.2) :

$$(7.2) \quad dH = m [c_p dT + (b - b'T) dp]$$

équation d'état dans laquelle la dépendance de  $c_p$  de la pression est connue par la condition :

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial T} (b - b'T) = -b''T \quad \Rightarrow \quad c_p(T, p) = c_p(T, 0) - b''T p$$

Suivi dans le domaine de validité de (6.2) la dépendance de  $c_p$  par rapport à  $p$  est linéaire. Par rapport à  $T$  on se donne une loi polynomiale, et l'on donne ci-après les coefficients de l'approximation :

$$(8) \quad c_p = a_0 + b_0 T + c_0 T^2 + \frac{d_0}{T}$$

pour quelques gaz (\*)

	$a_0$ (kJ/kg/deg)	$b_0 \times 10^3$ (kJ/kg/deg <sup>2</sup> )	$c_0 \times 10^6$ (kJ/kg/deg <sup>3</sup> )	$d_0 \times 10^5$ (kJ.deg/kg)
H <sub>2</sub>	13,74	1,68	-	-
N <sub>2</sub>	1,010	0,091	0,019	-
O <sub>2</sub>	1,082	0,034	-	-0,246
CO	0,986	0,179	-	-

Le coefficient de compressibilité  $k_T$  peut s'écrire :

$$k_T = \frac{m \tau T}{v p^2} = \frac{\tau T}{v p^2}$$

En appelant  $k_T^0 = \frac{1}{p}$  le coefficient de compressibilité du gaz parfait,  $k_T$  s'écrit :

$$(9) \quad k_T = k_T^0 \left(1 - \frac{b}{v}\right) \approx k_T^0 \left(1 - \frac{b p}{\tau T}\right)$$

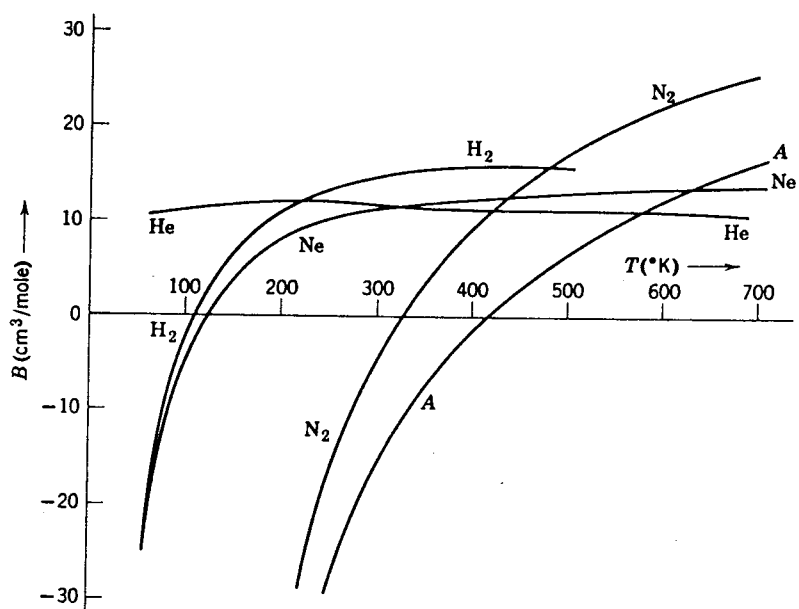
En général  $b$  est négatif aux basses températures et croît avec la température. Il peut devenir positif. La température pour laquelle  $b=0$  est appelée température de Boyle, notée  $T_B$ .

(\*) Extrait de "U.S. Atomic Energy Report" ANL 5750.

Elle a pour quelques gaz les valeurs suivantes :

Ne : 121° K                      N<sub>2</sub> : 327° K  
 Ar : 411° K                      CH<sub>4</sub> : 491° K

L'allure de  $b(T)$  est montrée sur la figure pour différents gaz. (\*)



Une assez bonne approximation de  $b(T)$  a été proposée par Berthelot.

(\*) Tiré des données de R.H. FOWLER et E.A. GUGGENHEIM.

$$(10) \quad b(T) = c_1 - c_2 / T^2$$

Dans ces conditions d'après (9), on conclut que :

$$k_T < k_T^0 \quad \text{pour } T > T_B \quad \text{gaz moins compressible qu'un gaz parfait}$$

$$k_T > k_T^0 \quad \text{pour } T < T_B \quad \text{gaz plus compressible qu'un gaz parfait}$$

Aux faibles températures les gaz sont plus compressibles que les gaz parfaits. Aux fortes températures c'est le contraire qui se produit. (\*)

#### b. LE MODELE DE VAN DER WAALS

L'équation d'état proposée par Van der Waals s'écrit :

$$(11) \quad \left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \tau T \quad \text{où } a, b \text{ sont des constantes.}$$

Pour les faibles pressions elle est équivalente à :

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

En tenant compte, par identification dans (6.2) il vient :

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

On voit que le coefficient du viriel  $b(T)$  ne suit la relation de Berthelot que pour les fortes températures; cette équation est donc assez approchée. Il est nécessaire de compléter pour la connaissance complète du gaz, l'équation (11) par une deuxième équation d'état.

(\*) La température de Boyle de la plupart des gaz est supérieure à 0°C, sauf pour l'hydrogène où elle est inférieure à 0°C. Aussi à 0°C, les gaz sont tous plus compressibles que les gaz parfaits, sauf l'hydrogène.

D'après (7)

$$(\beta T - 1)\eta = \frac{a}{v^2} \quad \text{il vient :}$$

$$(12) \quad dE = m \left[ C_v dT + a \frac{dv}{v^2} \right]$$

Comme d'autre part :

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = a \frac{\partial (1/v^2)}{\partial T} = 0$$

$C_v$  est indépendant de  $v$ . Il suffit donc de se donner la loi de variation de  $C_v$  avec la température pour définir complètement un gaz de Van der Waals. Si par exemple, on suppose  $C_v = \text{constante}$ , (12) devient :

$$(13) \quad E = m \left[ C_v T - \frac{a}{v} \right] + E_0$$

Le modèle de Van der Waals a un intérêt qualitatif pour illustrer le problème du changement de phase.

Le tableau ci-après donne les valeurs des coefficients  $a$  et  $b$  de l'équation de Van der Waals pour un certain nombre de gaz. (\*)

	$a$ ( $\text{bar} \cdot \text{m}^6 / \text{kg}^2$ )	$b$ ( $\text{m}^3 / \text{kg}$ )
$\text{H}_2$	0,0609.	0,0132.
$\text{N}_2$	0,00179	0,00140
$\text{O}_2$	0,00135	0,00099
$\text{CO}$	0,00192	0,00142
$\text{CO}_2$	0,00188	0,00097
$\text{H}_2\text{O}$	0,01705	0,00169
$\text{CH}_4$	0,00887	0,00267
$\text{NH}_3$	0,01457	0,00218

(\*) Calculées à partir des grandeurs molaires proposées par "Handbook of Chemistry and Physics" par R.C. Weast.

## c. LE MODELE DE BERTHELOT

Pour remédier aux inconvénients de l'équation de Van der Waals, Berthelot a proposé un autre modèle plus précis que ce dernier :

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

Et aux faibles pressions cette équation s'écrit :

$$v = \frac{\kappa T}{p} + b - \frac{a}{\kappa T^2}$$

Elle est donc en accord avec la relation (10) de Berthelot. Et l'équation d'état complémentaire devra s'écrire :

$$(15) \quad dE = m \left[ C_v dT + \frac{2a dv}{T v^2} \right]$$

$C_v$  ne doit plus alors être considéré comme indépendant du volume puisque :

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = - \frac{2a}{v^2 T^2}$$

Il vient donc avec une assez bonne approximation :

$$(16) \quad C_v = c(T) + \frac{2a}{v T^2} \approx c(T) \text{ pour } T \text{ grand.}$$

Il suffit encore une fois de pouvoir définir la loi  $c(T)$  pour que les caractéristiques du gaz soient totalement connues.

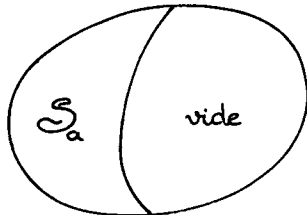
Le modèle de Berthelot représente une assez bonne approximation aux basses pressions.

### 3. LES DÉTENTES DE JOULE ET DE JOULE-THOMSON

Deux expériences extrêmement importantes permettent de mettre en évidence les écarts de comportement d'un gaz par rapport au modèle simple du gaz parfait : ce sont les expériences de Joule et de Kelvin.

#### a. LA DÉTENTE DE JOULE

L'expérience de Joule consiste à faire détendre un gaz dans le vide, le système étant complètement isolé de l'extérieur.



Considérons un système  $S$  isolé formé de deux sous-systèmes séparés par une paroi étanche, adiabatique et imperméable.

L'un des sous-système contient un gaz à la pression  $p$  et la température  $T$ , l'autre sous-système ne contient rien (vide). On enlève la paroi. D'après l'axiome 3 le système va évoluer vers l'équilibre de sorte que l'entropie augmentera. Soit  $V_a$  le volume de  $S_a$  et  $V$  le volume de  $S$ .

$$\text{à l'état initial : } S_I = S_I(E_a, V_a)$$

$$\text{à l'état final : } S_F = S_F(E_a, V)$$

$$\text{avec } S_F \geq S_I$$

$$\text{et } dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

Quelle serait alors la variation de température du système : d'après (7), il vient :

$$m c_v dT + (\beta T - 1) p dv = 0$$

et par conséquent :

$$(17) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{m c_v} (1 - \beta T)$$

Ainsi un gaz dont l'équation d'état est définie par (6.1) verra sa température changer au cours de la détente de Joule, puisque :

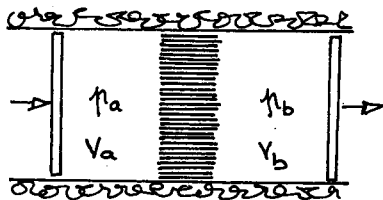
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = - \frac{b' n T^2}{m c_v v^2}$$

Un gaz de Berthelot subissant une détente de Joule doit normalement se refroidir puisque :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = - \frac{a}{c_v T v^2}$$

Un gaz parfait est caractérisé par le fait que sa température reste constante dans la détente.

#### b. LA DETENTE DE JOULE-THOMSON



Considérons la détente ci-contre d'un gaz à travers une restriction. Cette détente est réalisée par le déplacement de deux pistons tels que les pressions  $p_a$  et  $p_b$  soient maintenues constantes de part et d'autre. On suppose que les déplacements des deux pistons se font sans frottement et qu'on peut considérer leurs travaux comme réversibles.

Le système est supposé thermiquement isolé par des parois adiabatiques.

L'énergie interne de l'ensemble ne peut varier que par les travaux des forces de pression :

$$\Delta E = W_A \quad \text{avec} \quad W_A = - \int p \, dV = p_a V_a - p_b V_b$$

Tout revient à dire qu'une certaine masse de gaz de volume  $V_a$  à la pression  $p_a$  a été amenée à occuper le volume  $V_b$  à la pression  $p_b$ , par le travail  $W_A$ , entre le moment initial (avant déplacement) et le moment final (après le déplacement). D'où :

$$W_A = -\Delta(pV) \quad \text{et} \quad \Delta(E + pV) = 0$$

. C'est-à-dire :

$$\Delta H = 0 \quad \Rightarrow \quad H_a = H_b$$

La transformation se fait à enthalpie constante. C'est une détente de Joule-Thomson.

La variation d'enthalpie totale est nulle. La variation de température peut se calculer de la façon suivante : soit  $H$  une fonction de la température et de la pression : comme il a été calculé au paragraphe 2 :

$$(18) \quad dH = m_G \, dT + (1 - \alpha T) v \, dp$$

En écrivant que  $dH = 0$ , on obtient :

$$(19) \quad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{v}{m_G} (\alpha T - 1)$$



Le second membre est naturellement nul pour un gaz parfait.

Pour un gaz défini par l'équation d'état (6), on en déduit :

$$(20) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} (\tau b' - b)$$

Puisque  $p$  diminue au cours de la détente, (\*) le gaz se refroidit si  $\tau b' - b > 0$  et se réchauffe dans le cas contraire.

On peut voir ce que peut impliquer la relation (20) sur un gaz de Berthelot. D'après (10) on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left( \frac{3C_2}{T^2} - C_1 \right) \quad \text{et soit}$$

$$T_i = \sqrt{\frac{3C_2}{C_1}}$$

le gaz se refroidira si  $T < T_i$  et il se réchauffera dans le cas contraire.

$T_i$  est la température d'inversion pour la détente de Joule-Thomson. Cette détente a été utilisée dans le procédé Linde pour liquéfier les gaz. Il suffit que leur température soit inférieure à  $T_i$  et dans ces conditions chaque fois qu'ils sont laminés à travers une restriction, ils se refroidissent. Les résultats de cette détente sont ici appliqués aux gaz mais ils se généralisent aux liquides à partir de la relation (19).

(\*) L'évolution étant irréversible et sans flux de chaleur, on doit avoir en effet :

$$ds > 0$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_H dp \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_H = -\frac{v}{T}$$

$$ds = -\frac{v}{T} dp \quad \text{et} \quad ds > 0 \quad \Rightarrow \quad dp < 0$$

## 4. LES LIQUIDES

Il n'existe pas à proprement parler de modèles pour les liquides. Toutefois les phases condensées présentent un certain nombre de points communs : faibles "compressibilité" et "dilatabilité". Dans ces conditions certaine équation d'état pourra prendre une forme simple dans un voisinage d'un état d'équilibre.

On a mis en évidence au chapitre précédent que la connaissance de trois coefficients remarquables indépendants était suffisante pour décrire correctement un système à un constituant. Ainsi, en adoptant  $T$  et  $p$  comme variables indépendantes on sera amené à déterminer :

$$\alpha(T, p) \quad ; \quad k_T(T, p) \quad ; \quad C_p(T, p)$$

On peut alors dégager quelques conclusions générales à tous les liquides, valable pour des états éloignés du point critique :

- les coefficients  $\alpha, k_T, C_p$  dépendent faiblement de  $p$  pour un large domaine de variation.
- leur dépendance de  $T$  est assez bien prise en compte par un développement polynomial.

### a. COEFFICIENT DE DILATATION : $\alpha$

Les tables donnent généralement pour  $\alpha$  les coefficients d'un développement en série de monomes.

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 (T - T_0) + \alpha_2 (T - T_0)^2 + \dots$$

L'exemple de l'eau dans la gamme 0 - 33°C, conduit à l'expression :

$$10^5 \alpha = -6,43 + 1,70t + 0,02t^2$$

où  $t = T - 273$  température relative ( $^{\circ}\text{C}$ ).

b. COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITE :  $k_T$

Pour la plupart des applications  $k_T$  peut être considéré comme constant. Dans les conditions normales de température il a pour beaucoup de liquides des valeurs de l'ordre de  $10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ .

L'exemple de l'eau montre que  $k_T$  , varie de  $5,18 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  pour des pressions variant de 1 à 200 bars.

c. CHALEUR MASSIQUE :  $C_p$

Pour beaucoup de liquides  $C_p$  varie peu avec  $T$  , de sorte que l'on pourra pour beaucoup d'applications, le considérer comme constant.

Pour l'eau,  $C_p$  varie de la valeur  $4,186 \text{ kJ/kg/deg}$  à  $4,37 \text{ kJ/kg/deg}$  entre  $15^{\circ}\text{C}$  et  $200^{\circ}\text{C}$ .

d. EQUATIONS D'ETAT

A l'aide des relations classiques on peut exprimer deux équations d'état, par exemple  $v(T, p)$  et  $h(T, p)$

$$(21) \quad \begin{cases} dv = v(\alpha dT - k_T dp) \\ dh = C_p dT + (1 - \alpha T) v dp \end{cases}$$

Soit encore si  $\frac{dv}{v} \ll 1$

$$(22) \quad \begin{cases} v \approx v_0 [1 + \alpha(T - T_0) - k_T(p - p_0)] \\ h \approx C_p(T - T_0) + v_0(1 - \alpha T)(p - p_0) \end{cases}$$

Dans l'expression de  $h$  il est fréquent d'avoir :

$$\frac{v(1-\alpha T)(p-p_0)}{C_p(T-T_0)} \ll 1$$

de sorte que l'équation se réduit à :

$$h \approx C_p(T-T_0)$$

e. POTENTIEL CHIMIQUE :  $\mu(T, p)$

Ecrire l'expression de  $\mu(T, p)$  revient à exprimer aussi le potentiel massique  $g(T, p)$ . On y accède à partir de l'équation de Gibbs-Duhem :

$$d\mu = -s dT + v dp$$

Soit encore en maintenant  $T$  constant :

$$\mu = \mu^+(T) + \int_0^p v dp$$

A partir de la définition de  $k_T$  on peut écrire :

$$v(T, p) = v^+(T) (1 - k_T p)$$

Et l'on a :

(23)

$$\mu = \mu^+(T) + p \cdot v^+(T) \left(1 - \frac{k_T p}{2}\right)$$

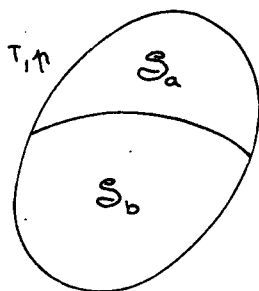
Expression dans laquelle  $\mu^+(T)$  et  $v^+(T)$  sont les limites de  $\mu$  et  $v$  lorsque  $p \rightarrow 0$  (autant que cette limite ait un sens physique). Pour beaucoup de liquides  $\frac{k_T p}{2} \ll 1$  de sorte que :

(24) 
$$\mu \approx \mu^+(T) + p \cdot v^+(T)$$

## 5. LES ÉQUILIBRES ENTRE PHASES

Si l'on accepte l'idée que plusieurs phases d'un même constituant puissent se trouver en équilibre mutuel, on peut alors appliquer les conditions pour que cet équilibre puisse exister.

Considérons un système formé de deux phases **a**, **b** en présence, la surface de séparation étant un interface permettant les échanges mécaniques, thermiques et massiques.



Les conditions d'équilibre mutuel s'écrivent donc :

$$T_a = T_b = T$$

$$p_a = p_b = p$$

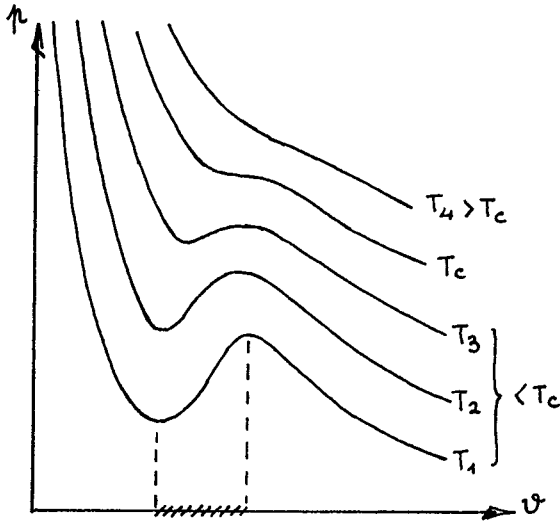
$$\mu_a = \mu_b = \mu$$

Considérons maintenant le potentiel chimique  $\mu(T, p)$  pour un système à un constituant. S'il existe deux états distincts **a** et **b** tels que :

$$\mu_a(T, p) = \mu_b(T, p)$$

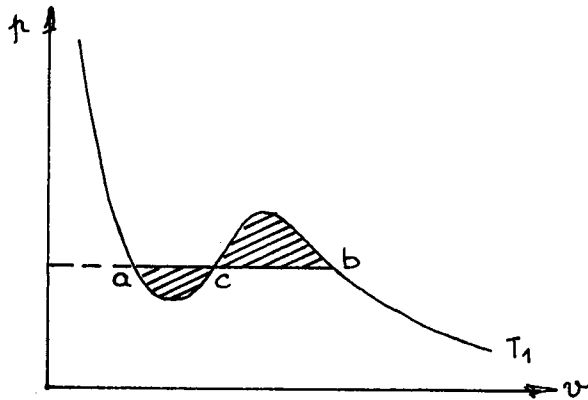
Cela signifie que ces deux états sont deux phases d'un même constituant en équilibre mutuel. Le fait que ces deux états soient distincts, implique naturellement qu'une grandeur quelconque permet de les différencier : ce qui justifie la notion de phase.

De telles situations existent effectivement et si l'on accepte, du moins qualitativement, le modèle de Van der Waals, il est possible de montrer que  $\mu(T, p)$  a dans certaines conditions plusieurs déterminations.



Si l'on trace dans le plan  $(p, v)$  les isothermes de Vander Waals, on remarque que pour  $T > T_c$  la dérivée  $(\frac{\partial p}{\partial v})_T$  est toujours négative alors que pour  $T < T_c$  la dérivée  $(\frac{\partial p}{\partial v})_T$  est positive pour certaines valeurs de  $v$ .

Sur des isothermes telles que  $T < T_c$  montrons que deux états  $a, b$  distincts peuvent vérifier la condition d'équilibre.



En effet, l'équation de Gibbs-Duhem permet d'écrire sur l'isotherme  $T_1 (dT=0)$ .

$$d\mu = v dp$$

$$\mu_b - \mu_a = \int_{ab} v dp = 0$$

Avec :

$$p_a = p_b$$

Il faut donc positionner l'isobare de telle manière que les deux surfaces hachurées soient égales, ce qui est toujours possible.

Ainsi dans ce cas, on aura équilibre entre les deux phases  $a$  et  $b$  distinctes puisque la phase  $a$  est plus dense que la phase  $b$  : on a ainsi mis en évidence à partir d'un modèle d'un fluide, l'équilibre liquide-gaz.

Comment se comporterait le système hors équilibre ? Supposons que  $\mathcal{S}$  soit en contact avec une source de température et que les parois de  $\mathcal{S}$  ne soient pas rigides. Le système se maintiendra à la température de la source et à la pression du milieu extérieur. Considérons l'enthalpie libre  $G$  du système et supposons celui-ci hors équilibre ( $\mu_a > \mu_b$  par exemple). On peut écrire :

$$G = G_a(T, p, m_a) + G_b(T, p, m_b)$$

et

$$dG = \mu_a \cdot dm_a + \mu_b \cdot dm_b$$

Si de plus les parois de  $\mathcal{S}$  sont étanches :

$$dm_a + dm_b = 0$$

$$dG = (\mu_a - \mu_b) dm_a$$

En vertu du deuxième principe et comme conséquence des conclusions générales sur la stabilité de l'équilibre,  $\mathcal{S}$  évoluera vers un état pour lequel  $G(m_a + m_b) \leq G(m_a) + G(m_b)$ . Ainsi :

$$dG < 0$$

$$(\mu_a - \mu_b) dm_a < 0 \quad \text{et comme} \quad \mu_a > \mu_b$$

$$dm_a < 0$$

*Ainsi le transfert de masse se fait de la phase de potentiel chimique le plus grand, à la phase de potentiel chimique le plus faible.*

On voit ainsi l'analogie entre les lois de transfert de chaleur (point chaud  $\Rightarrow$  point froid) et de transfert de masse.

#### a. LES CONDITIONS DE TRANSFERTS REVERSIBLES ENTRE PHASES

Un système thermodynamique fermé à un constituant possède 2 degrés de liberté puisque la relation fondamentale peut s'écrire  $m$  étant constant :  $S = m \cdot s(e, v)$

puisque  $v dp = 0$ , la transformation étant aussi isobare.

Et donc :

$$\Delta H = T \Delta S$$

la relation (28) s'écrit aussi :

$$(29) \quad \frac{d\eta}{dT} = \frac{H_a - H_b}{T(v_a - v_b)} = \frac{h_a - h_b}{T(\Delta a - \Delta b)}$$

(28), (29) sont deux formes de la relation de Clapeyron.

Le terme  $h_a - h_b$  qui est l'intégrale de  $T ds$  donc de  $\delta Q/m$  est la chaleur nécessaire à transformer une unité de masse de la phase  $a$ , en la phase  $b$ . On posera :

$$(30) \quad \boxed{h_a - h_b = L_{ab}}$$

où  $L_{ab}$  est appelée chaleur latente.

Elle s'exprime en  $\text{kJ/kg}$  et a pour dimension  $[L^2 T^{-2}]$ , (29) devient :

$$(31) \quad \boxed{T \frac{d\eta}{dT} = \frac{L_{ab}}{v_b - v_a}} \quad (\text{relation de Clapeyron})$$

$L_{ab}$  a donc même signe que  $(v_b - v_a) \frac{d\eta}{dT}$

Ainsi pour vaporiser de l'eau  $d\eta/dT > 0$  et naturellement  $v_b > v_a$  de sorte qu'il faut fournir de la chaleur au corps.

De même pour liquéfier de la glace, il faut fournir de la chaleur mais comme  $d\eta/dT$  est négatif,  $v_b < v_a$  et  $\rho_b > \rho_a$  de sorte que la glace est plus "légère" que l'eau. C'est un cas d'exception pour les corps car généralement la phase solide est plus dense que la phase liquide.



## c. CAS PARTICULIER DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

Dans le cas de la vaporisation  $p$  est appelé pression de vapeur saturante et noté  $p_v$ ;  $T$  est la température d'ébullition ou de condensation notée  $T_e$ . Et l'on écrit (31) :

$$(32) \quad T_e \cdot \frac{dp_v}{dT_e} = \frac{L_{lv}}{v_v - v_l}$$

On peut généralement négliger le volume massique du liquide devant celui de la vapeur<sup>(\*)</sup> de sorte que :

$$T_e \cdot \frac{dp_v}{dT_e} = \frac{L_{lv}}{v_v}$$

En supposant que la vapeur est localement assimilée à un gaz parfait, on en déduit :

$$v_v = \frac{\pi T_e}{p_v}$$

$$(33) \quad \boxed{\frac{dp_v}{p_v} = \frac{L_{lv}}{\pi} \cdot \frac{dT_e}{T_e^2}}$$

Dans une plage pas trop importante on pourra considérer très souvent  $L_{lv}$  constant et intégrer l'équation (33).

L'équilibre liquide-vapeur présente une autre particularité importante qui est due au fait qu'en dessus d'une température appelée température critique, on ne distingue plus la phase liquide de la vapeur.

Examinons l'équilibre liquide-gaz à partir du modèle de Van der Waals.

(\*) Loin des conditions critiques.

Soit  $T_c$  l'isotherme critique séparant les isothermes à pente toujours négative des isothermes dont la pente est parfois positive. Il est facile de montrer qu'il existe un point d'inflexion à tangente horizontale : soit  $C$  ce point. Ses coordonnées se calculent en fonction de  $a$  et  $b$  et vérifient :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 = -\frac{rT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3}$$

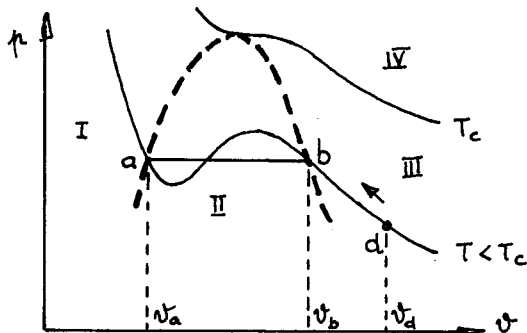
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 = \frac{2rT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4}$$

Soit, en utilisant (11) :

$$(34) \quad \boxed{v_c = 3b \quad T_c = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{rb} \quad p_c = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2}}$$

Il existe donc selon le modèle deux familles d'isothermes :

- $T > T_c$  : les équilibres entre phases liquide et gazeuse n'existent pas.
- $T < T_c$  : les équilibres existent.



Plaçons nous dans ce dernier cas, et à partir du point  $d$  tel que  $(v_d > v_b)$  effectuons une compression isotherme en réduisant le volume ( $dv < 0$ ).

Lorsque  $v_d = v_b$  la possibilité d'équilibre avec la phase  $a$  existe. On peut alors passer de manière continue par transfert entre phase du point figuratif  $b$  au point figuratif  $a$ . Une telle évolution  $ba$  étant isotherme, elle est aussi isobare d'après les conclusions précédentes, de sorte qu'elle est représentée par le segment de droite  $ba$ .

On met ainsi en évidence que pour  $T < T_c$  des parties d'isotherme correspondant à l'équilibre entre phases sont des segments de droites horizontales dans le plan  $(p, v)$ .

De plus, tout état d'équilibre correspondant à un point de ce segment, correspond à la présence conjointe de deux phases dont les états respectifs correspondent aux points figuratifs **a** et **b**.

Si le modèle est qualitativement exact, cela signifie qu'au cours d'une compression isotherme d'un gaz dont la température est inférieure à la température critique, on voit apparaître la phase liquide. Le volume occupé par le liquide augmente au détriment du volume occupé par le gaz, tandis que la pression reste constante. Lorsque le gaz a disparu, la pression continue à augmenter. C'est effectivement ce que l'on peut observer expérimentalement (\*).

Le plan  $(p, v)$  est donc divisé en plusieurs régions par l'isotherme critique  $T_c$  et par la courbe en pointillé, appelée courbe de saturation. Lieu des points figuratifs **a** et **b**.

La région I correspond à l'état liquide (sous l'isotherme critique et à gauche de la courbe de saturation).

La région II correspond à l'état d'équilibre liquide + vapeur : c'est la vapeur humide (sous la courbe de saturation).

La région III correspond à la vapeur dite surchauffée (à droite de la courbe de saturation et sous l'isotherme critique).

La région IV est occupée par le gaz hypercritique (au dessus de l'isotherme critique).

(\*) Les grandeurs critiques calculées à partir de (34) ne sont qu'approchées.

REMARQUE 1 : L'isotherme critique comporte un point d'inflexion à tangente horizontale en **C** qui est en quelque sorte le palier de changement de phase **ab** réduit à un point. Le point **C** appartient à la courbe de saturation qu'il divise en deux parties : la partie droite correspond à l'état de vapeur saturante sèche avant le début de la condensation ou liquéfaction, c'est la branche de rosée ; la partie gauche correspond à l'état du liquide avant vaporisation, c'est la branche d'ébullition. Les caractéristiques du fluide seront affectées d'un indice **v** sur la branche de rosée, et d'un indice **l** sur la branche d'ébullition.

REMARQUE 2 : Dans la région II la condition d'équilibre des deux phases montre que **T** et **p** sont liés. Dans ces conditions on choisit très souvent pour caractériser l'état de la vapeur humide, le titre **x** de celle-ci défini comme suit :

$$(35) \quad x = \frac{m_v}{m}$$

où  $m_v$  est la masse de vapeur saturante contenue dans une masse  $m$  de vapeur humide.

Les diagrammes des fluides portent souvent sous la courbe de saturation, des isotitres qui sont des courbes de titre constant. En particulier la branche de rosée correspond à  $x = 1$  et la branche d'ébullition à  $x = 0$ .

REMARQUE 3 : Il est facile de calculer en fonction du titre **x** les caractéristiques d'une vapeur humide.

En particulier en écrivant que :

$$V = V_v + V_l \quad \Rightarrow \quad m = m_v v_v + m_l v_l$$

$$m = m_v + m_l \quad \Rightarrow$$

$$(36) \quad \boxed{x = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}}$$

Compte tenu du fait que  $v_g \ll v_l$ , on écrit très souvent pour des titres assez forts et loin du point critique :

$$(37) \quad x \approx \frac{v}{v_g} \quad \text{pour} \quad x > 0,8$$

La détermination de l'énergie interne, de l'enthalpie, de l'entropie d'une vapeur de titre  $x$  est immédiate. D'après (30) :

$$h_v - h_l = L_{lv}$$

L'obtention d'une vapeur de titre  $x$  correspond à la vaporisation d'une masse  $m x$  de liquide, donc si  $H_x$  est l'enthalpie de la vapeur :

$$H_x - H_l = m \cdot x \cdot L_{lv} \quad \text{ou encore}$$

$$(38) \quad \boxed{h_x - h_l = x \cdot L_{lv}}$$

De même si l'on calcule l'entropie :

$$s_x - s_l = \int \frac{dh}{T} = \frac{h_x - h_l}{T} \quad (dT=0)$$

$$(39) \quad s_x - s_l = x \cdot \frac{L_{lv}}{T}$$

$$e_x - e_l = h_x - h_l - p(v_x - v_l) \quad (dp=0)$$

$$(40) \quad e_x - e_l = x [L_{lv} - p(v_g - v_l)]$$

REMARQUE 4 : Il est souvent commode de pouvoir disposer de la chaleur massique pour une transformation conservant l'équilibre entre phase, donc sur une isotitre. On posera par analogie :

$$c_x = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_x \quad \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_x = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_x$$

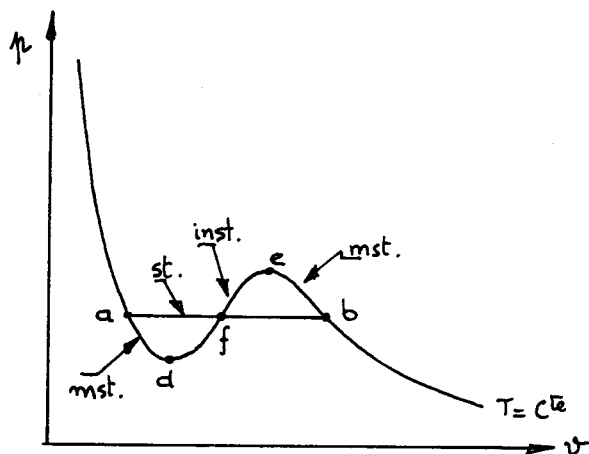
En particulier sur  $x = 0$  ou  $x = 1$ ,

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\alpha v$$

$$C_x = C_p - \alpha v T \frac{dp}{dT}$$

REMARQUE 5 :



L'analyse précédente a mis en évidence deux chemins possibles sur l'isotherme entre les points a et b.

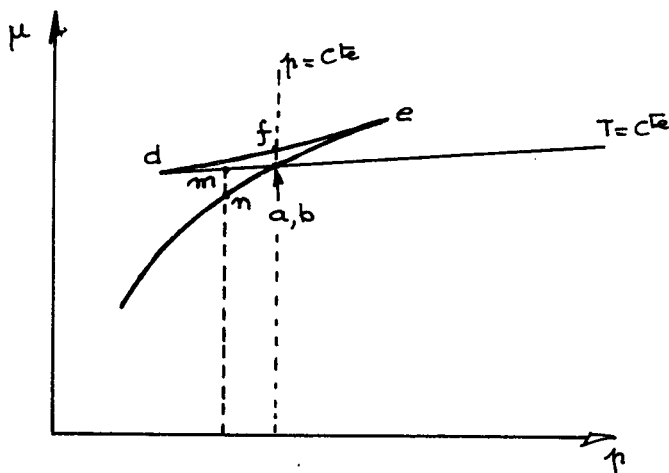
Le palier horizontal correspond aux états d'équilibre entre phases.

Peut-on obtenir les états intermédiaires en suivant l'isotherme de Van der Waals.

Remarquons tout d'abord que la condition de stabilité de l'équilibre mécanique :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$$

élimine la possibilité d'obtenir les états pour lesquels les points figuratifs sont situés sur le segment de courbe **de**.



On peut construire l'allure d'une isotherme  $\mu(p)$  correspondant au modèle de Van der Waals.

Excluant la partie **dfe** qui correspond à des états d'équilibre instable, il est clair alors que à tout point **m** appartenant à **be** ou **ad**, on peut associer un

point  $n$  tel que :

$$\mu_n(p, T) < \mu_m(p, T) \Rightarrow g_n < g_m$$

Les deux états  $m$  et  $n$  étant également stables, celui qui minimise l'enthalpie libre est le plus probable : les branches  $ad$  et  $be$  correspondent à des états "métastables".

On peut réaliser des expériences physiques dans lesquelles ces états d'équilibre sont atteints, en prenant soin de travailler avec un fluide absent de tous germes sur lesquels puissent se faire la vaporisation ou la condensation.

Les problèmes relatifs à la forme de l'interface mettent aussi en évidence l'influence de l'énergie surfacique sur l'équilibre entre phases.

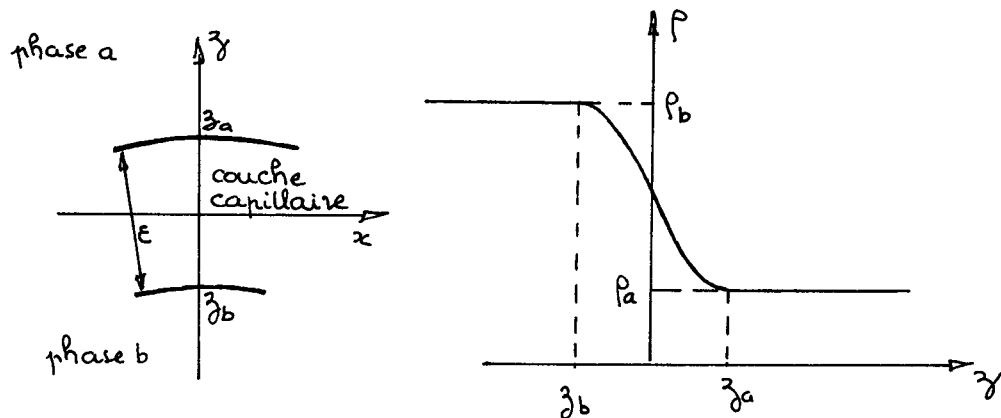
## 6. THERMOSTATIQUE DES INTERFACES

Un interface est une surface de séparation entre deux phases d'un même constituant ou deux phases d'un mélange de plusieurs constituants.

On est familiarisé généralement avec des interfaces gaz-liquides, liquides-solides et solides-gaz. Il existe aussi des interfaces de séparation entre liquides non miscibles, tel l'exemple de l'eau et de l'huile, et entre liquides partiellement miscibles, tel l'exemple eau-phénol qui, dans les conditions standards, présente une phase riche en eau et une phase riche en phénol.

Ces interfaces sont en fait des surfaces de transition à travers lesquelles on observe des variations brusques de certaines grandeurs physiques. L'une des caractéristiques la plus significative est le saut de densité à la traversée de l'interface. En fait la variation n'est pas brutale mais s'effectue dans une couche mince dite couche capillaire, dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur du diamètre moléculaire.

En fait, une description de la variation de  $\rho$  à la traversée de l'interface n'est pas possible au sens classique du continu. Toutefois, on peut substituer à  $\rho$ , une définition purement statistique. Dans ces conditions, on peut tracer :



une allure de la variation de  $\rho$ .

Dans le cas d'une phase homogène, on montre en théorie cinétique des gaz, que la pression peut être mise sous la forme :

$$p = \underbrace{\left( \frac{rT}{v-b} \right)}_{\text{pression cinétique}} + \underbrace{\left( - \frac{a}{v^2} \right)}_{\text{pression interne}} \quad (\text{modèle de Van der Waals})$$

pression  
cinétique

pression  
interne

en prenant en compte les interactions moléculaires avec des hypothèses simplificatrices.

Dans la couche capillaire la dépendance de  $p$  vis à vis de  $v$  ou de  $\rho$  n'est plus suffisante : on doit alors tenir compte des gradients



de masse volumique. On met en évidence que cette dépendance donne à la pression un caractère tensoriel dans la couche capillaire : (\*)

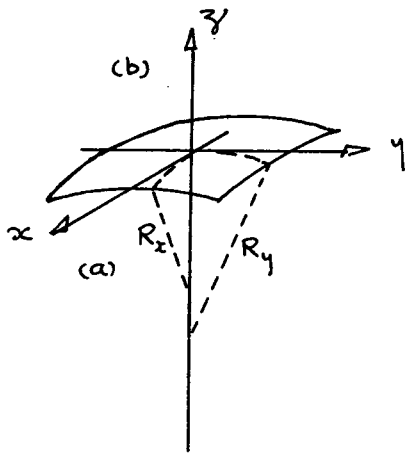
$$p_{ij} = f \left( T, \rho, \frac{\partial \rho}{\partial x_i}, \frac{\partial \rho}{\partial x_j}, \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j} \right)$$

c'est le tenseur des "pressions et tensions capillaires". Si l'on s'intéresse à l'équilibre d'une couche capillaire courbée, dont le repère local orthogonal est pris tel que  $Oz$  soit normal à l'interface, on montre en théorie cinétique que :

$$p_b - p_a = \sigma \left( \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right)$$

- où  $\sigma = \frac{\alpha D^2 \lambda}{5} \int_{z_a}^{z_b} \left( \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)^2 dz$  est une caractéristique physique du fluide considéré, appelé tension superficielle,  $D$  le diamètre moléculaire et  $\lambda$  une constante d'ordre 1

- et où  $R_x$  et  $R_y$  sont les rayons de courbures de l'interface dans deux directions orthogonales.



On retrouve l'expression familière comme sous le nom de loi de Laplace. Elle montre que dans un équilibre isotherme la pression subit un saut à la traversée de l'interface proportionnel à une caractéristique physique du fluide  $\sigma$ , et à la courbure de la surface de séparation.

En particulier lorsque l'interface est plan, le saut de pression est nul.

(\*) Voir "Thermodynamique" de Y. ROCARD.

L'expression de  $\sigma$  montre qu'un ordre de grandeur est donné par :

$$\sigma = \mathcal{O} \left( \frac{\alpha D^2 \lambda}{5} \cdot \frac{(\rho_a - \rho_b)^2}{z_b - z_a} \right)$$

Bien que l'épaisseur de la couche capillaire varie, cette expression met en évidence l'importance que joue le contraste de densité dans la valeur de  $\sigma$ . En particulier il est naturel de s'attendre à ce que  $\sigma$  s'annule lorsque les deux phases ont même densité, c'est-à-dire au point critique où par ailleurs il n'y a plus d'interface.

L'analyse à laquelle on se réfère est valable pour un équilibre capillaire entre deux phases d'un même constituant. Pour des mélanges, la couche capillaire réalise aussi une ségrégation des espèces : la tension superficielle est donc fonction de la nature des constituants et de leur concentration dans les phases en présence. Elle peut être aussi influencée par un constituant en très faible proportion dans l'une des phases, qui migre dans la couche capillaire.

#### a. EQUATION FONDAMENTALE D'UN INTERFACE

Pour écrire l'équation fondamentale de l'interface, on doit recenser les grandeurs extensives permettant sa description physique intrinsèque.

On se limitera aux cas où il ne peut y avoir dans la couche capillaire accumulation de masse, ce qui permettra de considérer les interfaces comme des surfaces infiniment minces, sans masse propre. Alors, les seules grandeurs extensives sont l'aire  $A$  et l'énergie "interne"  $E$  qui donnent une équation fondamentale de la forme :

$$(41) \quad S = S(E, A)$$

Que l'on utilisera sous la forme :

$$(42) \quad E = E(S, A)$$

On définit alors, faisant abstraction des remarques issues de la théorie cinétique :

$$\sigma = \left( \frac{\partial E}{\partial A} \right)_S$$

Et l'on peut écrire :

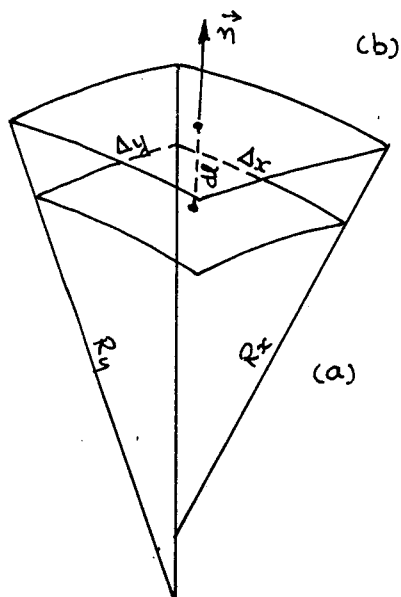
$$(43) \quad dE = TdS + \sigma dA$$

Expression dans laquelle on peut identifier terme à terme dans une évolution réversible :

$$(44) \quad \delta W = \sigma dA$$

(l'égalité  $\delta Q = TdS$  étant acquise).

L'application à un système à deux phases des conditions d'équilibre, dans le cas où l'énergie de surface est à prendre en compte, modifie les résultats classiques pour les pressions.



Considérons l'équilibre local de l'interface, dans un processus isotherme.

Considérons, pour cela, la portion d'interface d'aire  $\Delta A = \Delta x \cdot \Delta y$  séparant la phase **a**, de la phase **b**, en équilibre mutuel. Au cours de son extension réversible, l'interface a vu son aire varier de  $d(\Delta A)$ . On se propose d'écrire les nouvelles conditions de l'équilibre.

L'évolution étant isotherme :  $T_a = T_b$

L'équilibre entre phases entraîne :

$$\mu_a = \mu_b$$

L'égalité des pressions n'est plus nécessairement assurée.

La somme des travaux réversibles des forces qui s'exercent sur les phases a et b et sur la surface doit être nulle, soit :

$$\delta W_A = -p_a dV_a - p_b dV_b + \sigma dA = 0$$

avec :  $dV_a + dV_b = 0$

Appliquée à l'extension de l'élément  $\Delta A$ , on peut écrire :

$$-p_a \Delta A \cdot dl + p_b \Delta A \cdot dl + \sigma d(\Delta A) = 0$$

L'évaluation de  $d(\Delta A)$  se fait, connaissant les rayons de courbures  $R_x$  et  $R_y$ . Il est aisé de voir que

$$d(\Delta x) = \frac{\Delta x \cdot dl}{R_x} \quad d(\Delta y) = \frac{\Delta y \cdot dl}{R_y}$$

alors :  $d(\Delta A) = \Delta A \cdot dl \cdot \left( \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right)$

On obtient l'équation exprimant la condition d'équilibre mécanique, soit :

$$(45) \quad p_a - p_b = \sigma \left( \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right)$$

qui n'est autre que la loi de Laplace évoquée précédemment.

La tension superficielle  $\sigma$  est une grandeur intensive (pour une surface) : c'est une énergie par unité de surface dont les dimensions sont :  $[MT^{-2}]$ . Elle s'exprime en  $N/m$  dans le système d'unités **SI**.

Les propriétés générales d'homogénéité d'ordre 1 par rapport à  $S$  et  $A$  permettent alors de réduire d'une unité le nombre de variables indépendantes dans l'équation fondamentale (42) :

$$E = E(S, A) = A \cdot E\left(\frac{S}{A}, 1\right)$$

Soit en posant :

$$- \quad \lambda = \frac{S}{A} \quad \text{densité surfacique d'entropie.}$$

$$- \quad e(\lambda) = E\left(\frac{S}{A}, 1\right) \quad \text{densité surfacique d'énergie.}$$

$$(46) \quad E = A \cdot e$$

On peut alors écrire une équation d'Euler en tenant compte des propriétés d'homogénéité :

$$(47) \quad E = TS + \sigma A$$

$$e = T\lambda + \sigma$$

D'où l'on tire une équation de Gibbs-Duhem pour l'interface, soit :

$$(48) \quad S dT + A d\sigma = 0$$

$$\lambda dT + d\sigma = 0$$

D'après (46), il est clair que le "système surfacique" ne comporte qu'une seule variable à définir. La relation de Gibbs-Duhem montre alors que la connaissance  $\sigma(T)$  permet de définir  $\lambda$  par :

$$(49) \quad \lambda = - \frac{d\sigma}{dT}$$

et l'énergie superficielle  $e$ , en portant dans l'équation d'Euler :

$$(50)$$

$$e = -T \frac{d\sigma}{dT} + \sigma$$

Il y a donc une seule équation d'état soit  $\sigma(T)$ . Compte tenu du fait que  $\Delta$  est positif, d'après (49) :

*La tension superficielle  $\sigma$  est une fonction décroissante de la température.*

De plus  $\sigma$  doit s'annuler lorsque les interfaces disparaissent c'est-à-dire, pour un équilibre liquide-gaz d'un constituant, à la température critique.

#### b. MODELE D'INTERFACE

A partir de la théorie cinétique des gaz, il est possible de donner un modèle semi-empirique pour l'équation d'état, valable avec une assez bonne précision pour des molécules ne s'éloignant pas trop de la forme sphérique :

$$(51) \quad \sigma = k \cdot D \cdot \frac{p_a - p_b}{\rho_c} \cdot \rho_c \left( 1 - 1,03 \frac{T}{T_c} \right)$$

où  $k$  est une constante égale à 7,32.

Pour l'eau en contact avec sa vapeur, on peut admettre une loi de la forme :

$$\sigma = (76 - 0,17 t) \cdot 10^{-3} \text{ N/m} \quad (*)$$

(\*) Avec (51), on aurait obtenu :

$$\sigma = (76,8 - 0,2 t) \cdot 10^{-3} \text{ N/m} \quad \text{avec}$$

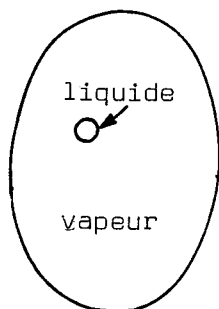
$$D_{(H_2O)} = 2,65 \text{ \AA} \quad , \quad \rho_c = 221 \text{ bar} \quad , \quad \rho_c = 315 \text{ kg/m}^3 \quad , \quad T_c = 647 \text{ }^\circ\text{K}$$

## 7. EQUILIBRE ENTRE PHASES ET ÉNERGIE DE SURFACE

### a. GOUTTES DE LIQUIDE DANS SA VAPEUR

On examinera ici l'équilibre liquide-vapeur à la condensation, dans le cas où le mélange est un brouillard fait de très fines gouttelettes de liquide. Dans ce cas, la prise en compte de l'énergie de surface est nécessaire, compte tenu de l'importance de l'aire de contact entre phases.

On écrira donc les relations caractérisant les équilibres entre phases. Pour une goutte sphérique de rayon  $R$  :



$$T_l = T_v = T \quad \text{équilibre thermique}$$

$$\mu_l = \mu_v \quad \text{équilibre chimique}$$

$$p_l = p_v + \frac{2\sigma}{R} \quad \text{équilibre mécanique}$$

Choisissons deux variables,  $T$  qui est commun aux deux phases et la pression  $p_v$  dans la vapeur : on peut alors exprimer l'équilibre chimique :

$$\mu_l(T, p_l) = \mu_v(T, p_v)$$

Dans le cas d'un interface plan ( $\frac{1}{R} = 0$ ) on écrira d'autre part, la relation traditionnelle :

$$\mu_l(T, p_{v0}) = \mu_v(T, p_{v0})$$

En différentiant, il vient :

$$dp_l \left( \frac{\partial \mu_l}{\partial p} \right)_T = dp_v \left( \frac{\partial \mu_v}{\partial p} \right)_T$$

En remarquant dans la relation de Gibbs-Duhem que  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v$ , il vient :

$$v_l dp_l = v_v dp_v$$

Soit encore en exprimant  $dp_l$  à l'aide de la relation (42) :

$$v_l \left( dp_v + 2\sigma d\left(\frac{1}{R}\right) \right) = v_v dp_v$$

Et en remarquant que  $v_l \ll v_v$  :

$$2\sigma v_l d\left(\frac{1}{R}\right) = v_v dp_v$$

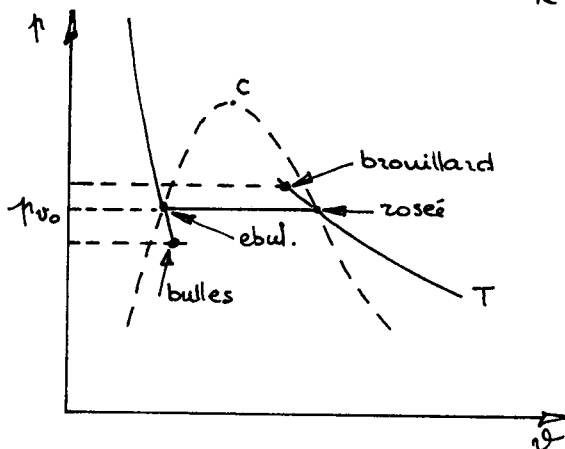
On peut assimiler pour de petites variations de pression la phase vapeur comme un gaz parfait et interpréter, en considérant le liquide comme faiblement compressible. Il vient alors :

$$\frac{dp_v}{p_v} = \frac{2\sigma v_l}{RT} d\left(\frac{1}{R}\right)$$

$$(52) \quad p_v = p_{v_0} \cdot \exp \left[ \frac{2\sigma v_l}{RT} \cdot \frac{1}{R} \right]$$

Ainsi dans le cas du brouillard, la pression d'équilibre est modifiée, d'une part dans la phase vapeur où  $p_v > p_{v_0}$ , d'autre part

dans les gouttes où  $p_l = p_v + \frac{2\sigma}{R}$



On peut situer sur le diagramme  $(p, v)$  les points correspondants à l'équilibre liquide-vapeur de brouillard : ils sont sur le prolongement de l'isotherme par rapport au point de rosée. Plus les gouttes du brouillard sont fines, plus la différence  $p_v - p_{v_0}$  est grande.



Le cas de l'équilibre liquide-gaz où celui-ci est sous forme de fines bulles est tout aussi analogue.

#### b. BULLES DE VAPEUR DANS DU LIQUIDE

On écrit l'équilibre de la même manière, à ceci près que :

$$p_v = p_l + \frac{2\sigma}{R}$$

Et :

$$\mu_v(p_v) = \mu_l(p_l) \quad \text{qui conduit à :}$$

$$v_v dp_v = v_l dp_l$$

$$v_v (dp_l + 2\sigma d(\frac{1}{R})) = v_l dp_l$$

On néglige de la même manière  $v_l$  devant  $v_v$

Il vient :

$$dp_l = -2\sigma d(\frac{1}{R})$$

qui par intégration donne :

$$(53) \quad p_l - p_{v_0} = -\frac{2\sigma}{R}$$

$p_l$  est alors inférieur à  $p_{v_0}$  et le point figuratif se trouve alors sur la branche métastable de l'équilibre liquide-vapeur, par rapport au point d'ébullition.

Il est bien évident que les points figuratifs de ces deux équilibres à bulles et à gouttes, sont sur les branches métastables. Il faut donc utiliser pour les relations thermostatiques  $\mu(v)$  un modèle plus précis, tel celui de Van der Waals, que l'on a déjà commenté.

## 8. ACTIVITÉ ABSOLUE. FUGACITÉ

Le potentiel chimique étant parfois quelque peu malaisé à manipuler, on introduit souvent l'activité absolue et la fugacité, notions dont on précisera l'utilisation lors des mélanges. Ces deux grandeurs peuvent se substituer à la notion de potentiel chimique et constituent un artifice de calcul. Elles n'apportent rien de nouveau.

On a vu que pour un constituant, potentiel chimique et enthalpie libre massique s'identifiaient l'un et l'autre <sup>(\*)</sup>.

$$\mu = g = e^{-T\Delta} + p\bar{v}$$

On définit l'activité absolue  $\lambda$  par :

$$(54) \quad \lambda = e^{\mu/\pi T} \quad (**)$$

où  $\pi$  est défini toujours par  $R/M$  (si on travaille avec un potentiel chimique molaire et non massique,  $\lambda$  serait défini par  $e^{\mu^*/RT}$  où  $R$  est la constante universelle).

On peut alors définir la fugacité  $f$  par :

$$(55) \quad \left(\frac{f}{\lambda}\right)_T = \text{constante}$$

où la constante est déterminée par la condition :

$$\lim_{p \rightarrow 0} (f/p)_T = 1$$

Autrement dit, on identifie la fugacité à la pression lorsque le fluide se comporte comme un gaz parfait ( $p \rightarrow 0$ ). Pour que ceci soit cohérent, il faut qu'effectivement  $f=p$  pour un gaz parfait.

Reprenons dans ce cas particulier l'expression de  $\mu$  donnée par :

$$\mu = \mu^+(\tau) + \pi T \log p$$

(\*) Il est abusif de parler de potentiel chimique d'un constituant dans la mesure où cette grandeur ne prend tout son sens que dans un mélange.

(\*\*) Comme  $\mu$  est défini à une constante additive près,  $\lambda$  est défini à une constante multiplicative près.

Il vient :

$$\mu_2 - \mu_1 = \pi T \log \frac{r_2}{r_1} = \pi T \log \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \pi T \log \frac{f_2}{f_1}$$

Soit encore :

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{f_2}{f_1} \quad \text{soit encore :} \quad \left( \frac{f}{r} \right)_T = \text{cte}$$

avec pour condition :  $f/r = 1$  qui montre bien que pour un gaz parfait pression et fugacité sont identiques.

La détermination de la fugacité pour un fluide qui ne satisfait pas à l'équation fondamentale des gaz parfaits, se fait aisément en revenant à la relation de Gibbs-Duhem :

$$dg = -s dT + v dp = d\mu$$

Soit le long d'une isotherme ( $dT = 0$ ) et :

$$g_2 - g_1 = \mu_2 - \mu_1 = \int_{r_1}^{r_2} v dp$$

$$(56). \quad \pi T \log \frac{f_2}{f_1} = \int_{r_1}^{r_2} v dp$$

qui donne une méthode simple pour l'évaluation de  $f$  à une constante multiplicative près :

Prenons l'exemple d'un gaz de Van der Waals, défini par :

$$p = \frac{\pi T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{on extrait, en fixant } T :$$

$$dp = -\frac{\pi T dv}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} dv \quad \text{et}$$

$$\log \frac{f_2}{f_1} = -\log \frac{v_2-b}{v_1-b} + \frac{b}{v_2-b} - \frac{b}{v_1-b} - \frac{2a}{\pi T} \left( \frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$

Pour calculer  $f$  on se donne un état de référence, soit  $f_1 = p_2$  lorsque  $p_1 \rightarrow 0$ . Dans ces conditions  $p_1 v_1 \rightarrow \kappa T$ ,  $b/v_1 \ll 1$ ,  $a/v_1 \ll \kappa T$ . Et l'on écrit :

$$(57) \quad \text{Log } f = \text{Log } \frac{\kappa T}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{\kappa T v}$$

Revenons maintenant au cas plus général d'un gaz défini par une fonction d'état de la forme :

$$v = \frac{\kappa T}{p} + b + \dots$$

Calculons  $f$  :

$$\kappa T \log \frac{f}{f_0} = \int_{p_0}^p \left( \frac{\kappa T}{p} + b + \dots \right) dp$$

$$\text{Log } \frac{f}{f_0} = \text{Log } \frac{p}{p_0} + \frac{b}{\kappa T} (p - p_0) + \dots$$

Et avec  $f_0/p_0 \rightarrow 1$  avec  $p_0 \rightarrow 0$ . Il vient :

$$(58) \quad \text{Log } f = \text{log } p + \frac{bp}{\kappa T} + \dots$$

La fugacité est égale à la pression corrigée par les termes dépendants du développement et en particulier du premier coefficient du viriel.

En développant  $f/p$  au voisinage de 1 :

$$\frac{f}{p} \approx 1 + \frac{bp}{\kappa T} \quad \text{en se limitant dans le développement.}$$

Et avec l'équation d'état :

$$\frac{f}{p} \approx \frac{pv}{\kappa T} \quad \text{En posant } \kappa T = p^0 v, \text{ où } p^0 \text{ est la pression}$$

qu'aurait le gaz parfait correspondant dans les conditions  $T, v$  :

$$(59) \quad \frac{f}{p} \approx \frac{p}{p^0}$$

Ainsi pour le cas de l'oxygène à 0°C :

$$\begin{array}{llll}
 p = 50 \text{ bars} & f = 48 \text{ bars} & \frac{f}{p} = 0,96 & \frac{p}{p^0} = 0,96 \\
 p = 100 \text{ bars} & f = 92,5 \text{ bars} & \frac{f}{p} = 0,925 & \frac{p}{p^0} = 0,929
 \end{array}$$

Cette relation constitue un moyen simple pour avoir une idée assez exacte de la valeur de la fugacité. Il est clair que cette notion utilisée pour les gaz est un moyen simple pour connaître l'écart avec la loi de Mariotte.

On peut dès lors, mettre en évidence les variations de  $f$  avec la pression et la température : de la définition de  $f$ , on peut tirer :

$$\left( \frac{\partial \log f}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{RT} \left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial \mu^+}{\partial p} \right)_T \right]$$

où :

$$\left( \frac{\partial \mu^+}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v$$

$$\left( \frac{\partial \log f}{\partial p} \right)_T = \frac{v}{RT}$$

Et de même avec :

$$\log \frac{f}{f^+} = \frac{1}{RT} (\mu - \mu^+)$$

où  $f^+$  correspond à  $\mu^+(T)$ . Pour compléter la définition l'état  $^+$  correspond à  $p$  aussi voisin que l'on voudra de 0 : donc  $f^+/p = 1$

$$\log \frac{f}{p} = \frac{\mu - \mu^+}{RT}$$

Et :

$$\left( \frac{\partial \log f}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{RT} \left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial \mu^+}{\partial T} \right)_p \right] - \frac{1}{RT^2} (\mu - \mu^+)$$

Comme :  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s$

$$(60) \quad \left(\frac{\partial \log f}{\partial T}\right)_p = -\frac{h-h^+}{RT^2} \quad \text{où } h^+ \text{ correspond à } p=0$$

On aurait pu d'ailleurs prendre un autre état de référence que celui pour lequel  $p=0$  qui est un état asymptotique.

*Notons enfin une remarque importante : tous les équilibres chimiques qui se traduisent par une égalité des potentiels chimiques se mettent aussi sous la forme d'une égalité de fugacité.*

## LES SYSTEMES A PLUSIEURS CONSTITUANTS

*Dans ce chapitre on s'intéressera aux mélanges chimiquement inertes. Les systèmes considérés seront soit des systèmes simples à plusieurs constituants (à une seule phase) soit des systèmes complexes à plusieurs constituants (à plusieurs phases). On étudiera tout d'abord la variance de ces systèmes et l'on dégagera la règle des phases de Gibbs ; on introduira les notions de grandeur partielle d'une variable extensive et l'on définira le critère de mélange idéal pour les gaz et pour les liquides.*

---





## 1. VARIANCE D'UN SYSTÈME

Considérons un système  $S$  constitué de  $m$  phases  $S_a, S_b, \dots$  comportant chacune  $h$  constituants. A l'équilibre les phases n'étant séparées entre elles que par leur surface de séparation naturelles, température, pression et potentiels chimiques de chaque espèce dans chaque phase seront égaux.

Dans chaque phase il y a  $h$  constituants, donc si l'on travaille avec les variables  $p, T, c_1, \dots$  où les  $c_i$  sont les fractions massiques des différents constituants, on a donc l'ensemble des variables suivantes :

$$\begin{array}{l} T, p \\ c_{1a}, c_{2a}, \dots, c_{ha} \\ \vdots \\ c_{1m}, c_{2m}, \dots, c_{hm} \end{array}$$

Comme d'autre part, il y a  $m$  relations du type :

$$\sum_{i=1}^h c_{ia} = 1, \quad \dots \quad \sum_{i=1}^h c_{im} = 1$$

il y a donc  $[(h-1)m + 2]$  variables indépendantes nécessaires à la détermination du système.

Comme ces variables sont d'autre part soumises aux conditions d'égalités des potentiels chimiques, dans toutes les phases, d'une même espèce, on pourra donc pour les  $h$  espèces écrire des relations de ce type :

$$\mu_{ia} = \mu_{ib} = \dots = \mu_{im}$$

Il y a donc  $h(m-1)$  relations de dépendance supplémentaires qui diminuent donc le nombre de variables indépendantes d'autant.

DEFINITION : On appelle variance ou degré de liberté le nombre de variables indépendantes qu'il faut fixer pour figer un système.

Il est clair que pour un système comme celui défini plus haut, la variance  $j$  est égale à :

$$j = (h-1)m + 2 - h(m-1)$$

$$(1) \quad j = h - m + 2$$

Notons que cette règle est valable même s'il manque un ou plusieurs constituants dans une phase. En effet, s'il manque le constituant 1 dans la phase  $a$ , il y a une variable de moins ; mais il y a aussi une relation de moins puisque le potentiel chimique  $\mu_{1a}$  n'intervient plus.

La relation (1) constitue la règle des phases de Gibbs. On voit que pour un système à un seul constituant, la variance est égale à  $3 - m$ . En particulier lorsque trois phases sont en présence, les paramètres sont fixés : ceci confirme le fait que le point triple d'un corps pur correspond à une température et une pression déterminée.

Pour un système binaire (à deux constituants) la variance est égale à  $4 - m$ . Lorsque deux phases sont en présence  $m=2$ ,  $j=2$ . Si l'on impose pression et température la concentration des deux constituants est alors fixée. Si de la même manière on s'intéresse à l'équilibre de trois phases,  $j=1$ . Dans ces conditions on n'a pas de point triple.

## 2. GRANDEURS PARTIELLES

### a. GRANDEURS PARTIELLES DES VARIABLES EXTENSIVES

Considérons un système simple (une seule phase) composé de plusieurs constituants, de masses respectives  $m_1, \dots, m_k$ , de telle sorte que :

$$m_1 + m_2 + \dots + m_k = m$$

D'autre part en utilisant les concentrations  $c_1, c_2, \dots, c_k$  la relation s'écrit :

$$c_1 + c_2 + \dots + c_k = 1$$

Prenons comme variables indépendantes  $T, p$  et les masses respectives de chaque constituant. Soit la grandeur extensive  $X$ . Elle est fonction des variables  $T, p, m_1, m_2, \dots, m_k$ .

$$dx = \frac{\partial X}{\partial T} dT + \frac{\partial X}{\partial p} dp + \frac{\partial X}{\partial m_1} dm_1 + \dots + \frac{\partial X}{\partial m_k} dm_k.$$

DEFINITION : On appellera quantité partielle massique de  $X$  pour le constituant  $i$  la quantité :

$$(2) \quad x_{(i)} = \left( \frac{\partial X}{\partial m_i} \right)_{T, p, m_j \neq m_i}$$

Comme  $X$  et  $m_i$  sont des variables extensives, leur rapport est une grandeur intensive. Supposons  $T$  et  $p$  constants,  $X$  est alors une fonction des masses des différents constituants, soit :

$$X = X(m_1, \dots, m_k)$$

$X$  est une fonction homogène du premier ordre des  $k$  variables et l'on peut écrire :

$$X = \frac{\partial X}{\partial m_1} \cdot m_1 + \dots + \frac{\partial X}{\partial m_k} \cdot m_k.$$

Soit encore :

$$(3) \quad X = \sum_{i=1}^k x_{(i)} \cdot m_i$$

Notons qu'au point de vue dimension  $[x] = [X] M^{-1}$  (on aurait pu adopter pour unité du corps, la mole et non pas la masse. Ceci ne change rien cependant au raisonnement).

On définit ainsi les potentiels thermodynamiques partiels, les volumes partiels, etc...

$$e_{(i)} = \left( \frac{\partial E}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j \neq i} \quad \Rightarrow \quad E = \sum_{i=1}^k m_i e_{(i)}.$$

$$f_{(i)} = \left( \frac{\partial F}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j \neq i} \quad \Rightarrow \quad F = \sum_{i=1}^k m_i f_{(i)}.$$

$$g_{(i)} = \left( \frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j \neq i} \quad \Rightarrow \quad G = \sum_{i=1}^k m_i g_{(i)}.$$

$$s_{(i)} = \left( \frac{\partial S}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j \neq i} \quad \Rightarrow \quad S = \sum_{i=1}^k m_i s_{(i)}.$$

$$h_{(i)} = \left( \frac{\partial H}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j \neq i} \quad \Rightarrow \quad H = \sum_{i=1}^k m_i h_{(i)}.$$

$$v_{(i)} = \left( \frac{\partial V}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j \neq i} \quad \Rightarrow \quad V = \sum_{i=1}^k m_i v_{(i)}.$$

On notera en particulier que, par identification :

(4)

$$g_{(i)} = \mu_i$$

Il est important de noter que la valeur  $x_{(i)}$  n'est pas forcément égale à la valeur  $X/m_i$  prise par le constituant  $i$  considéré isolément. Ainsi  $v_{(i)} = \frac{\partial V}{\partial m_i}$  apparaît comme un volume massique partiel. Rien ne permet d'indiquer que la valeur ainsi prise dans le mélange serait identique au volume massique du constituant  $i$  pris à la pression  $p$  et à la température  $T$  du mélange.

REMARQUE 1 : Les quantités partielles vérifient les mêmes relations que les grandeurs extensives dont elles découlent. Ainsi :

$$F = E - TS \quad \text{entraîne}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial m_i}\right)_{T,p,\dots} = \left(\frac{\partial E}{\partial m_i}\right)_{T,p,\dots} - T \left(\frac{\partial S}{\partial m_i}\right)_{T,p,\dots} \quad \text{soit}$$

$$f_{(i)} = e_{(i)} - T s_{(i)}$$

REMARQUE 2 : Les quantités partielles sont elles-mêmes fonctions des variables  $m_1 \dots m_k$  de sorte que :

$$dX = \sum_{i=1}^k m_i dx_{(i)} + \sum_{i=1}^k x_{(i)} dm_i \quad \text{en différentiant (3)}$$

Comme d'autre part,

$$dX = \frac{\partial X}{\partial T} dT + \frac{\partial X}{\partial p} dp + \sum_{i=1}^k x_{(i)} dm_i$$

en considérant  $X$  comme fonction de  $p, T, m_1, \dots, m_h$ . Et à pression et température constante on obtient une relation identique à celle de Gibbs-Duhem, soit :

$$\sum_{i=1}^h m_i dx_{ci} = 0$$

Comme  $x_{ci}$  est fonction de  $m_1, \dots, m_h$ , on obtient :

$$\sum_{i=1}^h m_i \sum_{j=1}^h \frac{\partial x_{ci}}{\partial m_j} dm_j = 0$$

Soit encore :

$$(5) \quad \boxed{\sum_{i=1}^h m_i \frac{\partial x_{ci}}{\partial m_j} = 0} \quad \text{ou} \quad \sum_{i=1}^h c_i \frac{\partial x_{ci}}{\partial c_j} = 0$$

pour un mélange binaire la relation (5) deviendra :

$$m_a \frac{\partial x_{ca}}{\partial m_a} + m_b \frac{\partial x_{cb}}{\partial m_a} = 0$$

Et pour un mélange binaire en appelant  $c = c_a$  la concentration d'un constituant (celle de l'autre constituant est  $1-c$ ) :

$$c \frac{\partial x_{ca}}{\partial c} + (1-c) \frac{\partial x_{cb}}{\partial c} = 0$$

$$(6) \quad \frac{\partial x_{ca}}{\partial (\log c_a)} = \frac{\partial x_{cb}}{\partial (\log c_b)}$$

Il est clair que les variations des quantités partielles par rapport à la composition ne sont pas indépendantes. Si l'on connaît par exemple pour un mélange binaire :

$$x_{ca}(c) \quad \text{on en déduit} \quad x_{cb}(c)$$

REMARQUE 3 : Au lieu des quantités massiques partielles on aurait pu définir les quantités partielles molaires  $x_{ci}^*$ , à partir de  $X(p, T, n_1, \dots)$

$$(7) \quad x_{ci}^* = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i}$$

On a introduit une densité molaire pour laquelle on a un ensemble de relations tout à fait analogues à celles précédemment définies :

$$(8) \quad X = \sum_{i=1}^h n_i x_{ci}^*$$

$$(9) \quad \sum_{i=1}^h n_i \frac{\partial x_{ci}^*}{\partial n_j} = 0$$

$$(10) \quad \boxed{\frac{\partial x_{ca}^*}{\partial \left( \log \frac{n_a}{n_a + n_b} \right)} = \frac{\partial x_{cb}^*}{\partial \left( \log \frac{n_b}{n_a + n_b} \right)}}$$

On a aussi naturellement :

$$x_{ci}^* = M_i x_{ci}$$

REMARQUE 4 : Les grandeurs partielles vérifient naturellement :

$$\lim_{c_i \rightarrow 1} x_{ci} = x_i$$

REMARQUE 5 : Le cas des fortes dilutions des mélanges est intéressant.

Prenons l'exemple du mélange binaire avec un constituant ( $C_a$  par exemple) en trace.

$$C_a \rightarrow 0$$

$$C_b \rightarrow 1$$

Dans ces conditions, on peut avoir :

soit  $\frac{\partial x_{(b)}}{\partial c_b} \rightarrow 0$  si  $\frac{\partial x_{(a)}}{\partial c_a} \rightarrow$  vers une valeur finie

soit  $\frac{\partial x_{(b)}}{\partial c_b} \rightarrow C^{\text{te}}$  si  $x_{(a)} \sim \log c_a$

On verra dans ces conditions que, aux fortes dilutions :

$e_{ci}, h_{ci}, v_{ci}$  vérifient la première tendance.

$s_{ci}, f_{ci}, g_{ci}$  vérifient la deuxième tendance.

#### b. FRACTION MOLLAIRE

Soit  $n$  le nombre de moles d'un mélange de constituants caractérisés chacun par le nombre de moles  $n_i$ . Par définition la fraction molaire  $\varphi_i$  est définie par :

$$(11) \quad \varphi_i = \frac{n_i}{n}$$

relation qui entraîne  $\sum_{i=1}^k \varphi_i = 1$

Si  $M_i$  est la masse molaire du constituant  $i$  on définit la masse molaire apparente du mélange par :

$$(12) \quad M = \sum_{i=1}^k (\varphi_i M_i)$$



## c. PRESSIONS PARTIELLES

La notion de pression partielle est abusive par le fait qu'elle ne s'identifie pas à la notion générale de quantités partielles. On définit la pression partielle par :

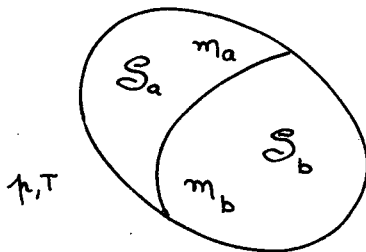
$$(13) \quad p_{(i)} = \varphi_i p$$

$$(14) \quad \sum_{i=1}^k p_{(i)} = p$$

## 3. LES MÉLANGES

La définition de modèles de mélanges nécessite d'une part, de rappeler les caractéristiques analytiques de l'équation fondamentale dans le cas où l'on est concerné par plusieurs constituants, et d'autre part, de se donner un modèle de base qui correspond à un comportement thermostatique idéal.

Reprenons le problème fondamental évoqué au premier chapitre, sous l'aspect physique de la diffusion.



Considérons deux constituants **a** et **b** en équilibre mécanique et thermique entre eux et le milieu extérieur.

Si l'on enlève la paroi qui sépare  $S_a$  et  $S_b$ , l'agitation moléculaire a pour effet de mélanger les espèces **a** et **b** de manière à homogénéiser le milieu : c'est la diffusion de masse.

Si l'on se réfère à la propriété des potentiels, on sait qu'un processus isotherme et isobare rend l'enthalpie libre minimum, dans une évolution spontanée. Donc en définitive :

$$(15) \quad G(m_a + m_b) < G(m_a) + G(m_b)$$

Ainsi, si l'on connaît les enthalpies libres, c'est-à-dire, les équations caractéristiques de chaque espèce, considérée seule, soit :

$$G(p, T, m_a) = m_a g_a(p, T)$$

$$G(p, T, m_b) = m_b g_b(p, T)$$

rien ne permet de connaître la forme de l'équation caractéristique du mélange :

$$G(p, T, m_a + m_b)$$

Seule l'inégalité (15) fixe une condition à respecter. Elle s'écrit aussi :

$$m_a g_{(a)} + m_b g_{(b)} < m_a g_a + m_b g_b$$

en utilisant (3) ; l'inégalité étant vraie quelque soit  $m_a$  et  $m_b$ , on doit donc avoir :

$$(16) \quad g_{(i)} < g_i$$

quelque soit  $c_i \neq 1$

Avec :

$$(17) \quad g_{(i)} \rightarrow g_i \quad \text{quand} \quad c_i \rightarrow 1 \quad \text{constituant unique.}$$

## 4. MÉLANGE IDEAL DE GAZ

### a. EQUATION CHARACTERISTIQUE

Le problème de base consiste à définir un comportement thermostatique idéal vraisemblable, et à écrire l'équation fondamentale pour ce type de mélange, c'est à dire d'exprimer l'enthalpie partielle  $g_{(i)}(p, T, c_i)$

On peut alors remarquer que le mélange le plus simple à définir serait celui où la difficulté de séparer les espèces, serait liée au tri des molécules en présence ; c'est-à-dire à leur nombre respectif, leur masse n'étant pas un élément déterminant. Dans ces conditions, le potentiel doit prendre une forme universelle indépendant de la nature des espèces lorsqu'il est exprimé en fonction de la fraction molaire et non de la fraction massique.

Il convient donc d'exprimer la grandeur partielle molaire  $g_{(i)}^*$  qui dépend de  $p, T, \varphi_i$  indépendemment de la nature du constituant. Elle vérifie bien sûr (16) et (17) à savoir :

$$g_{(i)}^* < g_i^* \quad \text{et} \quad g_{(i)}^* \rightarrow g_i^* \quad \text{quand} \quad \varphi_i \rightarrow 1$$

ainsi que (10) :

$$\frac{\partial g_{(i)}^*}{\partial (\text{Log} \varphi_i)} = \mathcal{F}(T, p, \varphi_i)$$

Un modèle simple consiste à identifier  $\mathcal{F}$  à  $RT$ .

DEFINITION : Un mélange idéal de gaz est défini par l'enthalpie partielle :

$$(18) \quad g_{(i)}^*(p, T, \varphi_i) = g_i^*(p, T) + RT \text{Log} \varphi_i$$

Soit encore en passant aux grandeurs massiques.

$$(19) \quad \mu_i(p, T, \varphi_i) = g_{ci}(p, T, \varphi_i) = g_i(p, T) + \nu_i T \log \varphi_i$$

expression qui vérifient bien les conditions (16) et (17).

L'équation caractéristique d'un mélange de gaz devient alors :

$$(20) \quad G(p, T, n_1, \dots) = \sum_{i=1}^k \left\{ n_i g_i^*(p, T) + n_i RT \log \varphi_i \right\} \quad (*)$$

#### b. GRANDEURS PARTIELLES D'UN MÉLANGE IDEAL DE GAZ

Les diverses quantités partielles s'expriment aisément. L'entropie :

$$\Delta_{ci} = \left( \frac{\partial S}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j \neq m_i} = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, m_j}$$

en utilisant une relation de Maxwell.

$$\Delta_{ci} = - \left( \frac{\partial g_i}{\partial T} \right) - \nu_i \log \varphi_i = \Delta_i - \nu_i \log \varphi_i$$

Le volume partiel :

$$v_{ci} = \left( \frac{\partial V}{\partial m_i} \right)_{T, p, m_j \neq m_i} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, m_j} = \nu_i$$

L'enthalpie :

$$h_{ci} = g_{ci} + T \Delta_{ci} = g_i + T \Delta_i = h_i$$

L'énergie libre :

$$\begin{aligned} f_{ci} &= g_{ci} - p v_{ci} = g_i - p \nu_i + \nu_i T \log \varphi_i \\ &= f_i + \nu_i T \log \varphi_i \end{aligned}$$

(\*) On exprime l'équation caractéristique en utilisant le potentiel  $G$ , et comme variables, ses variables naturelles  $p, T, m_i$  ou  $p, T, n_i$

L'énergie interne :

$$e_{ci} = h_{ci} - p v_{ci} = h_i - p v_i = e_i$$

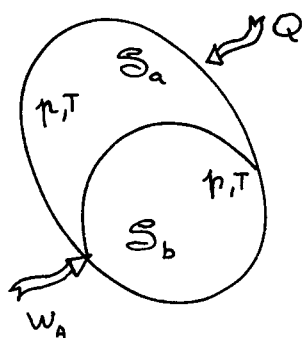
Soit en résumé à pression et température identiques :

(21)

$v_{ci} = v_i$	$s_{ci} = s_i - \pi_i \log \phi_i$
$e_{ci} = e_i$	$g_{ci} = g_i + \pi_i T \log \phi_i$
$h_{ci} = h_i$	$f_{ci} = f_i + \pi_i T \log \phi_i$

Ainsi dans une diffusion à pression et température constantes : les volumes, énergie interne et enthalpie du mélange sont sommes des volumes, énergies internes et enthalpies des différents gaz ; l'enthalpie libre et l'énergie libre du mélange sont plus petites que l'enthalpie libre et l'énergie libre de l'ensemble des gaz ; l'entropie du mélange est plus grande que l'entropie de l'ensemble des gaz.

Ces résultats sont extrêmement importants. Reprenons les dans une expérience de diffusion.



On enferme deux gaz différents **a** et **b** dans deux enceintes différentes. Les deux gaz sont en équilibre mécanique et thermique entre eux et avec le milieu extérieur.

On enlève la paroi interne, les deux gaz diffusent l'un dans l'autre.

Quelles seront les actions mécaniques  $W_A$  et thermiques  $Q$  pour maintenir  $p$  et  $T$ .

Si le mélange est idéal :

$$E(m_a + m_b) = m_a e_{ca} + m_b e_{cb} = E(m_a) + E(m_b)$$

L'énergie ne varie pas ( $\Delta E = 0$ ):  $W_A + Q = 0$

De même :  $V(m_a + m_b) = m_a v_{ca} + m_b v_{cb} = V(m_a) + V(m_b)$

Le système se comporte comme si les parois étaient rigides :

$$(p = \text{cte}, \Delta V = 0)$$

Donc au cours de la diffusion

$$(22) \quad W_A = Q = 0$$

Le système est isolé.

Quant à la variation d'entropie, elle s'écrit :

$$\Delta S = S(m_a + m_b) - S(m_a) - S(m_b)$$

$$(23.1) \quad \Delta S = -m_a r_a T \log \varphi_a - m_b r_b T \log \varphi_b$$

$$(23.2) \quad \Delta S = -nRT [ \varphi_a \log \varphi_a + \varphi_b \log \varphi_b ]$$

Puisque  $S_a \cup S_b$  se comporte comme s'il était isolé,  $\Delta S$  est la production d'entropie au cours de la diffusion :  $\Delta S$  est bien positif : on l'appelle "entropie de mélange".

### c. MELANGE IDEAL DE GAZ PARFAITS

On peut dès lors appliquer nos conclusions au cas particulier des gaz parfaits. On raisonnera à l'aide des deux équations d'état. En particulier on se placera dans l'ensemble des variables  $p, T$  qui comme on l'a vu, permet un raisonnement simple en classant en deux les potentiels thermodynamiques (ceux qui sont simplement additifs et ceux que ne le sont pas).

En particulier, on peut écrire :

$$E = \sum_{i=1}^h m_i e_{ci} = \sum_{i=1}^h m_i c_{vi} T$$

Soit encore :

$$(24) \quad e = c_v T \quad \text{avec} \quad c_v = \sum_{i=1}^h c_i c_{vi} \quad (c_i = \frac{m_i}{m})$$

L'énergie interne d'un mélange idéal de gaz parfaits, ne dépend que de la température.

De même :

$$H = \sum_{i=1}^h m_i h_{ci} = \sum_{i=1}^h m_i c_{pi} T$$

$$(25) \quad h = c_p T \quad c_p = \sum_{i=1}^h c_i c_{pi} \quad (*)$$

De plus, en écrivant :

$$V = \sum_{i=1}^h m_i v_{ci} = \sum_{i=1}^h n_i \frac{RT}{p} = n \frac{RT}{p}$$

Le mélange idéal de gaz parfaits, vérifie les équations d'état :

$$pV = nRT \quad E = m c_v T$$

Donc, un mélange de gaz parfaits est un gaz parfait.

De même, on peut définir la constante  $r$  du mélange, définie par :

$$m r = n R = \sum_{i=1}^h n_i R = \sum_{i=1}^h m_i r_i \quad \text{et donc :}$$

$$(26) \quad r = \sum_{i=1}^h c_i r_i$$

(\*) Le rapport des chaleurs massiques du mélange est égal à :  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

Dans ces conditions, la conclusion la plus importante concerne évidemment  $p_{(i)}$  ; si  $p_i$  est la pression de l'espèce  $i$  seule à la température  $T$  dans le volume  $V$ , alors :

$$p_{(i)} = \frac{n_i}{n} p = n_i \frac{RT}{V}$$

Ce qui entraîne :

$$(27) \quad p_{(i)} = p_i$$

*La pression partielle est identique à la pression qu'aurait le constituant s'il occupait à lui seul le volume du mélange à la même température.*

D'autre part :

$$(28) \quad \frac{p_{(i)}}{p} = \frac{n_i}{n} = c_{pi}$$

Quelques autres grandeurs sont particulièrement utiles, il s'agit du potentiel chimique de chaque espèce dans le mélange et de l'entropie partielle.

Considérons l'entropie partielle  $\Delta_{(i)}$  : elle s'écrit :

$$\Delta_{(i)} = \Delta_i - n_i \log c_{pi} = \Delta_i - n_i \log \frac{p_{(i)}}{p} \text{ avec}$$

$$\Delta_i = \Delta_{i0} - n_i \log \frac{p}{p_0} + c_{pi} \log \frac{T}{T_0}$$

$$(29) \quad \Delta_{(i)} = \Delta_{i0} - n_i \log \frac{p_{(i)}}{p_0} + c_{pi} \log \frac{T}{T_0}$$

*L'entropie de l'espèce  $i$  dans le mélange est la même que celle qu'il aurait s'il était seul à même température et à sa pression partielle*



Le potentiel chimique s'écrit alors en tenant compte de la relation

$$g_{(i)} = h_{(i)} - T \Delta_{(i)}$$

$$(30.1) \quad \mu_i = g_{(i)} = T \left( \frac{g_{i0}^*}{T_0} - C_{pi} \log \frac{T}{T_0} + \pi_i \log \frac{p_{(i)}}{p_0} \right)$$

Soit encore :

$$(30.2) \quad \mu_i = \mu_i^+(T) + \pi_i T \log p_{(i)}$$

Il est facile alors d'écrire l'équation caractéristique du mélange, puisque :

$$G(p, T, n_1, \dots) = \sum_{i=1}^k \mu_i m_i$$

On obtient une expression plus élégante en substituant aux masses les nombres de moles. A partir de (30.1) et du potentiel molaire  $\mu_i^* = \mu_i M_i$ , on trouve :

$$(31) \quad G(p, T, n_1, \dots) = T \sum_{i=1}^k n_i \left\{ \frac{g_{i0}^*}{T_0} - C_{pi}^* \log \frac{T}{T_0} + R \log \left( \varphi_i \frac{p}{p_0} \right) \right\}$$

En remarquant que  $\frac{p}{p_0} \cdot \frac{n_i}{n} = \frac{p_{(i)}}{p_0}$ , on met en évidence que l'équation caractéristique de chaque espèce dans le mélange est celle d'un gaz dans les conditions de pression et de température  $T, p_{(i)}$ .

#### d. EXPERIENCE IMAGINEE PAR GIBBS

Historiquement, Gibbs a imaginé une expérience de mélange, pour laquelle il admettait les conséquences (28) ; il mettait ainsi en évidence le terme d'entropie de mélange :

$$(32) \quad \Delta S_i = - nR \left\{ \varphi_a \log \varphi_a + \varphi_b \log \varphi_b \right\}$$

On utilisera le principe de l'expérience dans un but différent.

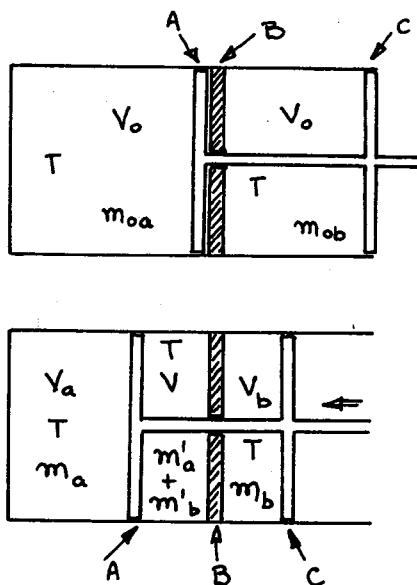
Le problème fondamental montre que : à tout processus spontané résultant d'un déséquilibre mécanique, thermique ou chimique est associée une augmentation d'entropie, résultant d'une production interne, qui représente au facteur  $T_0$  près, une perte d'énergie mécanique.

Ainsi, pour toute évolution irréversible, avec production d'entropie  $\Delta S_i$  ; on peut définir une évolution réversible entre même états, initial et final, fournissant une énergie mécanique  $W_A$ , au milieu extérieur (de température  $T_0$ ). On rappelle que  $W_A$  et  $\Delta S_i$  sont liés par :

$$W_A = -T_0 \Delta S_i$$

Dans ces conditions, on peut se demander si à la diffusion de deux gaz, dans laquelle on a mis en évidence une production d'entropie, on peut substituer une évolution réversible de mélange qui fournirait de l'énergie mécanique. C'est précisément l'expérience imaginée par Gibbs, qui permet de répondre.

On restreint l'analyse à un mélange idéal de gaz parfait.



On dispose dans deux chambres de volume  $V_0$  identiques d'un cylindre, deux masses  $m_{oa}$  et  $m_{ob}$  de gaz différents.

Pour réaliser le mélange on utilise des pistons  $A, B, C$  ayant les propriétés suivantes :

$A$  est semi-perméable à  $a$

$B$  est semi-perméable à  $b$

$C$  est imperméable

$B$  est fixe

$A$  et  $C$  sont liés.

Chaque partie du système ainsi réalisé est en équilibre thermique avec la source externe. On pousse la tige, la cavité intérieure se remplit avec le mélange de gaz.

Compte tenu de :

$$dV_a + dV = dV_b + dV = 0$$

$$dm_a + dm'_a = dm_b + dm'_b = 0$$

et de la condition d'équilibre chimique :

$$\text{de part et d'autre de A : } \mu_a = \mu'_a$$

$$\text{de part et d'autre de B : } \mu_b = \mu'_b$$

La variation d'énergie libre s'écrit :

$$dF = (p_a + p_b - p) dV = \delta W_A$$

Or,  $p$  est aussi la somme des pressions partielles :

$$p = p_{(a)} + p_{(b)}$$

Il est possible de montrer que  $p_{(a)} = p_a$  et  $p_{(b)} = p_b$ , en effet, en considérant la condition d'équilibre chimique, elle s'écrit :

$$\mu_a(p_a, T) = \mu'_a(p, T)$$

Or, d'après (30.2) :

$$\mu'_a(p, T) = \mu_a^\dagger(T) + n_a T \log p_{(a)}$$

Et comme :

$$\mu_a(p_a, T) = \mu_a^\dagger(T) + n_a T \log p_a \quad \Rightarrow \quad p_a = p_{(a)}$$

$$\text{Donc : } dF = 0 = \delta W_A$$

Puisque  $E$  ne dépend que de  $T$ , on vérifie aisément que l'énergie interne ne varie pas puisque :

$$E(T, m'_a + m'_b) + E(T, m_a) + E(T, m_b) = E(T, m'_a + m_a, m'_b + m_b)$$

d'après les propriétés (21) et (24).

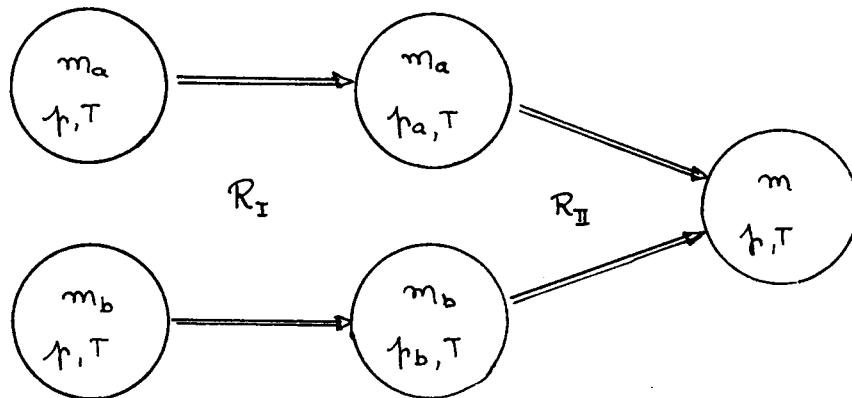
$$dE = 0 = \delta Q$$

$$\text{Comme : } S = \frac{E-F}{T} \quad \Rightarrow \quad dS = 0$$

L'évolution s'effectue réversiblement sans action mécanique ou thermique. Cette expérience montre que :

$$F(T, V, m_a + m_b) = F(T, V, m_a) + F(T, V, m_b)$$

L'énergie libre du système reste constante. Revenons au problème de base, consistant à mélanger deux gaz *a* et *b* à pression et température identique par un processus réversible. On lui fera subir la succession de transformation suivantes :



L'opération de détente met en jeu le travail réversible :

$$W_{AI} = - \int_p^{p_a} p dv - \int_p^{p_b} p dv$$

avec l'équation d'état des gaz parfaits, l'expression de travail devient :

$$W_{AI} = T [ m_a z_a \log p_a + m_b z_b \log p_b ]$$

en identifiant  $p_a$  à  $p_{ca}$  et  $p_b$  à  $p_{cb}$  comme précédemment.

Comme dans la transformation  $R_{II}$  le travail  $w_{AII}$  est nul, le travail total  $w_A$  s'écrit :

$$(33) \quad w_A = nRT [\varphi_a \log \varphi_a + \varphi_b \log \varphi_b] < 0$$

On pourra ainsi rapprocher cette relation à (32) et montrer que la production d'entropie dans la diffusion isobare de deux gaz parfaits et le travail dans la transformation de mélange que l'on vient de décrire, sont liés par la relation :

$$w_A = -T \Delta S_i$$

## 5. MÉLANGE IDEAL DE LIQUIDES

Les considérations évoquées pour définir le modèle de mélange idéal de gaz, sont aussi valables pour les liquides. La définition du potentiel chimique de chaque espèce considérée isolément, en fonction de  $p$  et  $T$ , suffit alors pour connaître l'équation caractéristique du mélange. On adopte alors une relation de la même forme que (19), soit :

$$(34) \quad \mu_i(p, T, \varphi_i) = g_{ci}(p, T, \varphi_i) = g_i(p, T) + n_i T \log \varphi_i$$

où  $g_i$  est l'enthalpie libre du liquide de l'espèce  $i$  supposé seul, à la pression  $p$  et la température  $T$ , et  $\varphi_i$  sa fraction molaire dans le mélange.

Il reste bien sûr à déterminer  $g_i$  : pour un liquide idéal supposé incompressible l'enthalpie libre s'identifie au potentiel chimique. De l'équation de Gibbs-Duhem, l'intégration de  $d\mu = v dp$  sur une isotherme, donne :

$$(35) \quad g_i(p, T) = g_i(p_{vi}, T) + \bar{v}_{li}(p - p_{vi})$$

où  $v_{li}$  est le volume massique liquide et  $p_{vi}$  : la pression de vapeur saturante de l'espèce  $i$ . (\*)

L'expression (34) prend alors pour les faibles pressions une expression simple : en tenant compte de (35), le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(p, T, \varphi_i) = g_i(p_{vi}, T) + v_{li}(p - p_{vi}) + \pi_i T \log \varphi_i$$

On peut alors comparer les deux derniers termes de l'équation :

$$\left| \frac{v_{li}(p - p_{vi})}{\pi_i T \log \varphi_i} \right| < \frac{v_{li}(p - p_{vi})}{\pi_i T}$$

Aux faibles pressions et aux températures ordinaires, ce terme est petit. Prenons l'exemple de l'eau à 0°C et pour un mélange sous 1 bar : le terme est égal à :  $0,8 \cdot 10^{-3}$ . Il est alors justifié d'écrire (34) :

$$(36) \quad \boxed{\mu_i(p, T, \varphi_i) = g_i(p_{vi}, T) + \pi_i T \log \varphi_i} \quad \underline{\text{aux faibles pressions}}$$

C'est en fait la dépendance de  $g_i$  vis-à-vis de la pression qui distingue le mélange idéal de liquide, du mélange idéal de gaz.

Pour les liquides :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = v_{li}$$

Pour les gaz parfaits d'après (30.1) :

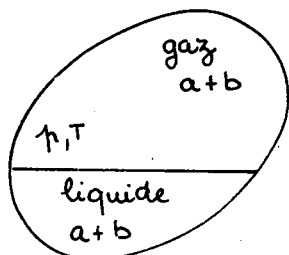
$$\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = \frac{\pi_i T}{p}$$

(\*) On exprime  $g_i(p, T)$  en fonction de  $g_i(p_{vi}, T)$  car ce dernier est le même à l'équilibre entre phase dans le gaz et dans le liquide.

Dans les phases condensées le potentiel chimique varie peu avec la pression. C'est une constatation qui permet de mettre en évidence quelques relations physiques importantes sur les équilibres entre phases des mélanges. La relation (36), montre de plus, que pour les liquides aux faibles pressions  $\mu_i$  ne dépend pas de  $p$ .

Alors que la notion de mélange idéal de gaz est un concept qui correspond très souvent à la réalité physique surtout pour le cas des faibles pressions, celle qui se rapporte aux liquides n'est qu'approchée. Rares en effet sont les corps pour lesquels elle s'applique : citons les mélanges d'isotopes. Malgré cela, ce concept est très utile, et les mélanges réels présentent avec lui plus de ressemblances que de différences.

## 6. ÉQUILIBRE ENTRE PHASES DES MÉLANGES



Considérons un mélange binaire et deux phases liquides et gazeuses en équilibre mutuel.

Le potentiel chimique étant une quantité partielle on peut écrire la relation (10) pour la phase liquide.

$$(37) \quad \frac{\partial \mu_a^*}{\partial [\log \varphi_{al}]} = \frac{\partial \mu_b^*}{\partial [\log \varphi_{bl}]}$$

où  $\varphi_{al}$  et  $\varphi_{bl}$  sont les fractions molaires dans la phase liquide. Les potentiels chimiques molaires  $\mu_a^*$  et  $\mu_b^*$  sont respectivement identiques dans les deux phases pour assurer l'équilibre chimique.

## a. CAS OU LE GAZ EST UN MELANGE IDEAL DE GAZ PARFAIT

L'équation (37) se simplifie alors, puisque :

$$\mu_a^* = \mu_a^{*+}(T) + RT \log p_{(a)}$$

$$\mu_b^* = \mu_b^{*+}(T) + RT \log p_{(b)}$$

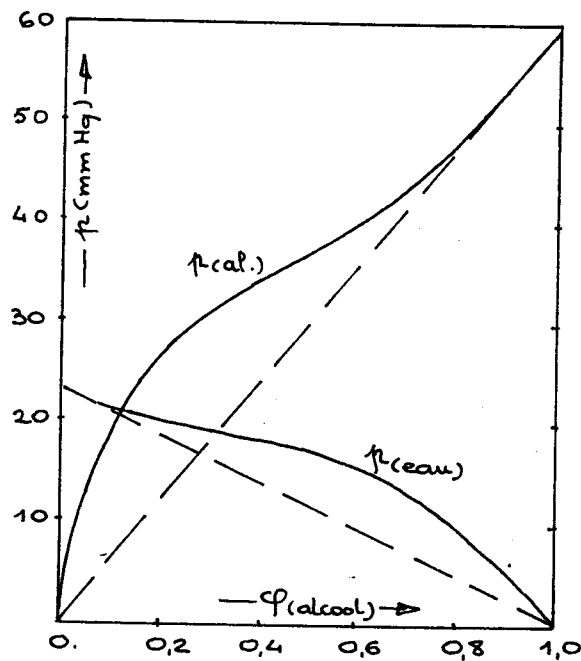
où  $p_{(a)}$  et  $p_{(b)}$  sont les pressions partielles dans le mélange de gaz.

Comme  $T$  est maintenu constant, (\*) il vient :

$$(38) \quad \frac{\partial [\log p_{(a)}]}{\partial [\log \varphi_{al}]} = \frac{\partial [\log p_{(b)}]}{\partial [\log \varphi_{bl}]}$$

La relation exprime une dépendance entre les pressions partielles dans le gaz et les fractions molaires dans le liquide.

Un exemple classique est celui du mélange eau-alcool éthylique.



(\*) On a montré que dans le liquide le potentiel ne dépend pas de  $p$ .



La relation (38) se simplifie dans deux cas extrêmement importants : celui des mélanges dilués (ou des solutions), celui des mélanges de liquides idéaux.

#### b. MELANGES LIQUIDES IDEAUX

L'égalité des potentiels chimiques pour chaque espèce dans les deux phases fournit l'égalité :

$$g_{al}(p_{va}, T) + r_a T \log \varphi_{al} = g_{av}(p, T) + r_a T \log \frac{p_{ca}}{p}$$

Soit encore en tenant compte de l'expression de  $g_a$  pour un gaz parfait :

$$g_{av}(p, T) = g_{av}(p_{va}, T) + r_a T \log \frac{p}{p_{va}}$$

Et comme dans l'équilibre entre phases liquide-vapeur de l'espèce  $a$  supposée seule, on a l'égalité des potentiels chimiques, ou enthalpies libres par unité de masse :

$$g_{al}(p_{va}, T) = g_{av}(p_{va}, T)$$

on met en évidence la relation :

(39)

$$\boxed{\varphi_{al} = \frac{p_{ca}}{p_{va}} \quad \varphi_{bp} = \frac{p_{cb}}{p_{vb}}}$$

Les fractions molaires dans le liquide s'expriment ainsi en fonction des pressions partielles dans le gaz et de la pression de vapeur saturante. On a porté sur la figure précédente les droites qui représenteraient la relation (39) si le mélange liquide était idéal.

Si on définit un coefficient de partage  $k$  de chaque espèce comme le rapport :

$$k_a = \frac{\varphi_{av}}{\varphi_{al}} \qquad k_b = \frac{\varphi_{bv}}{\varphi_{bl}}$$

On observe que pour chaque espèce, il ne dépend pas des autres espèces :

$$(40) \quad \frac{\varphi_{av}}{\varphi_{al}} = \frac{p_{av}}{p} \quad ; \quad \frac{\varphi_{bv}}{\varphi_{bl}} = \frac{p_{bv}}{p}$$

### c. SOLUTIONS DILUÉES

Lorsque l'on se trouve dans le cas des solutions diluées où la fraction massique d'une espèce est voisine de 1 alors que toutes les autres sont faibles, les lois précédemment mis en évidence s'appliquent. Prenons pour simplifier le cas des mélanges binaires ; et supposons :

$$\varphi_a \approx 1 \qquad \varphi_b \ll 1$$

On montre dans ces conditions donc que :

$$\lim_{\varphi_{al} \rightarrow 1} \left\{ \frac{\partial [\log \varphi_{al}]}{\partial [\log p_{ca}]} \right\} = 1$$

La relation (39) s'applique donc pour l'espèce  $a$  seule :

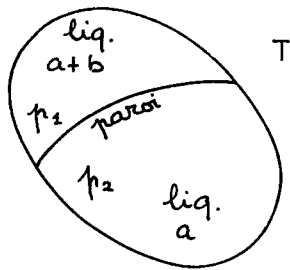
$$(41) \quad \boxed{\varphi_{al} \approx \frac{p_{ca}}{p_{va}} \qquad \varphi_{al} \rightarrow 1}$$

Cette tendance peut être observée sur la figure précédente.

Notons que les relations (39) et (41) montrent physiquement que, dans un équilibre entre phases d'un mélange binaire, on a tendance à augmenter la pression d'équilibre en ajoutant le composant le plus volatil (celui dont la pression de vapeur saturante est la plus grande) et vice-versa.

## 7. ÉQUILIBRE OSMOTIQUE DE MÉLANGES LIQUIDES IDÉAUX

On est concerné à présent par le problème suivant : considérons



deux liquides séparés par une paroi semi-perméable à l'espèce **a**. L'un des liquides est un mélange de deux espèces **a** et **b**. Supposons l'équilibre thermique satisfait, nous allons montrer que de part et d'autre de la membrane, les pressions  $p_1$  et  $p_2$  sont différentes et facilement calculables dans le cas des mélanges idéaux.

Ecrivons l'égalité des potentiels chimiques relatifs à l'espace **a** :

$$g_a(p_1, T) + n_a T \log c_a = g_a(p_2, T)$$

où l'on utilise l'expression du potentiel chimique du liquide **a** dans un mélange idéal :

$$g_a(p_1, T) = g_a(p_2, T) + v_a (p_1 - p_2)$$

qui donne la relation :

$$(42) \quad \frac{v_a \cdot \Delta p}{n_a T} = - \log c_a$$

où  $\Delta p = p_1 - p_2$  est positif.

La relation se simplifie bien sûr lorsque  $\varphi_b \ll 1$ , de sorte que :

$$\frac{\nu_a \cdot \Delta p}{\pi_a T} \approx \varphi_b$$

qui n'est pas autre chose que la loi de Vant'Hoff. On retrouve dans cette relation une forme analogue à l'équation d'état des gaz parfaits.

L'équilibre osmotique des liquides a des applications très importantes en biologie pour certains problèmes de transferts à travers des tissus.

## 8. EXTENSION DES NOTIONS D'ACTIVITÉ ET DE FUGACITÉ

L'activité absolue d'un constituant dans le mélange est définie par :

$$(43) \quad \lambda_i = \exp\left(\frac{\mu_i}{\pi_i T}\right)$$

En appelant  $\lambda_i^0$  l'activité du composant supposé seul à la même température, on a :

$$\mu_i - g_i = \pi_i T \log \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0} = \pi_i T \log a_i$$

où  $a_i$  est l'activité relative

$$(44) \quad a_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0}$$

On définit de plus la fugacité du composant  $i$  dans le mélange par :

$$(45) \quad \left(\frac{f_i}{\lambda_i}\right)_T = c^E \quad \text{avec} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{p_{(i)}}\right) \rightarrow 1$$

Donc :

$$(46) \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0}$$

La fugacité tend donc vers la pression partielle aux faibles pressions, c'est-à-dire lorsque le fluide se comporte comme un gaz parfait.

Alors les conditions d'équilibre de l'espèce  $i$  prise dans deux phases quelconques, se traduit par :

$$\mu_{ia} = \mu_{ib} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{ia} = \lambda_{ib} \quad \Rightarrow \quad f_{ia} = f_{ib}$$

$f_i$  et  $\lambda_i$  ne constituent pas bien sûr, par rapport à  $\mu_i$  des variables nouvelles. Notons simplement que comme conséquence :

- pour un mélange idéal, la comparaison de

$$\mu_i = g_i + \pi_i T \log \varphi_i \quad \Leftrightarrow \quad \mu_i = g_i + \pi_i T \log a_i$$

montre que :

$$(47) \quad a_i = \varphi_i$$

fraction molaire et activité s'identifient

- pour un mélange idéal de gaz parfait :

$$a_i = \varphi_i = \frac{p_{(i)}}{p}$$

et comme :

$$\frac{f_i}{p_{(i)}} = \frac{f_i^0}{p} \quad \Rightarrow \quad f_i = p_{(i)}$$

la fugacité s'identifie à la pression partielle.



## SYSTEMES A MOBILITE CHIMIQUE

*On considère dans ce chapitre des mélanges pouvant être le siège de réactions chimiques. Les conclusions du chapitre précédent doivent donc être associées à des conditions supplémentaires sur les concentrations, par l'écriture des réactions chimiques pouvant se produire dans ces mélanges.*

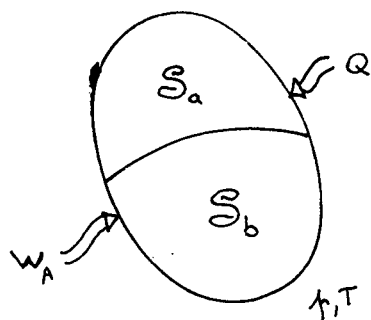
---





## 1. CHALEUR DE FORMATION - CHALEUR DE RÉACTION

On étudie une réaction chimique s'effectuant à pression et température constante, pour cela, on suppose le système  $S$  en équilibre mécanique et thermique avec le milieu extérieur. Les deux sous-



systèmes  $S_a$  et  $S_b$  sont composés des constituants  $a$  et  $b$  en proportions convenables que nous préciserons. Après avoir enlevé la membrane centrale, les deux constituants réagissent chimiquement pour donner le constituant  $\alpha$  selon la réaction chimique.



où  $\nu_a, \nu_b, \nu_\alpha$  sont des nombres de moles.

On suppose donc à l'origine que  $S_a$  contient  $n_a$  moles de  $a$ ,  $S_b$ ,  $n_b$  moles de  $b$ , et après réaction  $S$  contient  $n_\alpha$  moles de  $\alpha$  de telle sorte que :

$$\frac{n_a}{\nu_a} = \frac{n_b}{\nu_b} = \frac{n_\alpha}{\nu_\alpha}$$

L'application du 1er principe à une évolution mécaniquement réversible donne la relation :

$$\Delta E = Q - p \Delta V$$

où  $-p \Delta V$  représente le travail des forces extérieures de pression. Soit encore :

$$(1) \quad \Delta H = Q$$

A pression et température constantes la chaleur échangée dans une réaction chimique est égale à la différence d'enthalpie du (ou des) corps formé et de l'enthalpie des corps entrant en réaction. c'est la chaleur de réaction. Elle est positive pour une réaction endothermique et négative pour une réaction exothermique.

Considérons la réaction précédente effectuée à  $T, p$ . Elle impose l'enthalpie de l'espèce  $\alpha$ , dans ces conditions de température et de pression, si les enthalpies de  $a$  et de  $b$  sont fixées :

$$h_{\alpha}^*(T, p) = \frac{\nu_a}{\nu_{\alpha}} h_a^*(p, T) + \frac{\nu_b}{\nu_{\alpha}} h_b^*(p, T) + Q$$

↑  
chaleur de réaction

Ainsi, l'enthalpie des différentes substances chimiques est déterminée sans ambiguïté, une fois choisies les enthalpies des éléments simples ( $N_2, O_2, H_2, C, S \dots$  etc...), prises par convention égales à 0 dans les conditions de référence de température et de pression ( $15^{\circ}C$  ou  $25^{\circ}C$ , selon les tables et  $1 \text{ atm}$ ).

Lorsque la réaction amène, à partir des éléments simples pris pour référence, la constitution d'une mole d'un constituant, la chaleur de réaction est appelée chaleur de formation de ce constituant.

Les tables donnent, dans des conditions de référence, les enthalpies absolues, ou enthalpies de formations des constituants chimiquement purs. Naturellement pour les éléments simples, ces enthalpies absolues sont nulles par convention.

A l'aide des enthalpies absolues on peut déterminer les chaleurs de réaction. Soit en effet, la réaction chimique définie par la relation stoechiométrique :



La chaleur dégagée par la réaction, s'écrit :

$$Q = (v_{\alpha} h_{(\alpha)}^* + v_{\beta} h_{(\beta)}^* + \dots) - (v_a h_{(a)}^* + v_b h_{(b)}^* + \dots)$$

où les enthalpies sont bien sûr des enthalpies absolues partielles. Cependant si le mélange est idéal, on peut identifier  $h_{(i)}^*$  et  $h_i^*$  (enthalpie absolue). Par définition la chaleur de réaction sera :

$$(2) \quad Q = (v_{\alpha} h_{\alpha}^* + v_{\beta} h_{\beta}^* + \dots) - (v_a h_a^* + v_b h_b^* + \dots)$$

Dans le cas où l'une des substances est prise à l'état solide, la phase doit être précisée. Par exemple la transition carbone (graphite), carbone (diamant), donne une variation d'enthalpie de 1,89 kJ/mole.

## 2. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES CHALEURS DE RÉACTION

Les chaleurs de réaction sont prises dans un état de référence. Le calcul de ces mêmes chaleurs à des températures différentes de l'état de référence, se fait alors de la manière suivante :

Soit :

$$Q(T) = (v_{\alpha} h_{\alpha}^* + \dots) - (v_a h_a^* + \dots) \quad \text{à } T$$

$$Q(T_0) = (v_{\alpha} h_{\alpha 0}^* + \dots) - (v_a h_{a 0}^* + \dots) \quad \text{à } T_0$$

(condition de référence)

on veut exprimer  $Q(T)$  en fonction de  $Q(T_0)$

$$Q(T) - Q(T_0) = [v_{\alpha} (h_{\alpha}^* - h_{\alpha 0}^*) + \dots] - [v_a (h_a^* - h_{a 0}^*) + \dots]$$

ou  $h_{\alpha}^* - h_{\alpha 0}^*$  est la différence des enthalpies molaires de l'espèce  $\alpha$  aux conditions  $T_0$  et  $T$ .

ou encore en dérivant :

$$\frac{dQ}{dT} = \left( \nu_a \frac{dh_a^*}{dT} + \dots \right) - \left( \nu_a \frac{dh_a^*}{dT} + \dots \right)$$

c'est-à-dire :

$$(3) \quad \frac{dQ}{dT} = \left( \nu_a C_{T,a}^* + \dots \right) - \left( \nu_a C_{T,a}^* + \dots \right)$$

où les  $C_{T,i}^*$  sont les chaleurs molaires à  $p$  constant.

### 3. SENS D'ÉVOLUTION DES MÉLANGES À MOBILITÉ CHIMIQUE

On peut se demander si, entre constituants d'un mélange, une réaction chimique peut avoir lieu dans des conditions de température et de pression données. Soit un mélange de deux constituants  $a$  et  $b$  et la réaction chimique possible :



Le problème est donc de savoir si l'équilibre du mélange de  $a$  et de  $b$  est stable ou s'il est susceptible d'évolution.

Considérons donc  $\nu_a$  moles de  $a$  et  $\nu_b$  moles de  $b$ , mélangés à  $T$  et  $p$  donnés. L'enthalpie libre du mélange initial est donc :

$$G(T, p, \nu_a, \nu_b)$$

Le problème de l'évolution possible du mélange des espèces  $a$  et  $b$ , dans une réaction chimique est un problème de stabilité.

Examinons l'évolution de la fonction  $G$  au cours de la réaction possible, supposée isobare et isotherme.

Compte tenu des propriétés de convexité de  $G$  :

- si  $G(p, T, \nu_a, \nu_b) < G(p, T, \nu_\alpha, \nu_\beta)$  , le mélange initial est stable, la réaction n'aura pas lieu.

- si  $G(p, T, \nu_a, \nu_b) > G(p, T, \nu_\alpha, \nu_\beta)$  , le mélange initial est instable, la réaction peut avoir lieu.

En écrivant l'expression de  $G$  pour le mélange  $a+b$  et le mélange  $\alpha+\beta$  , la différence d'enthalpie entre les deux états s'écrit :

$$(4) \quad \Delta G = (\nu_\alpha \mu_\alpha^*(p, T) + \nu_\beta \mu_\beta^*(p, T)) - (\nu_a \mu_a^*(p, T) + \nu_b \mu_b^*(p, T))$$

avec  $\Delta G > 0$  réaction impossible dans le sens indiqué

$\Delta G < 0$  réaction possible dans le sens indiqué.

On peut exprimer (4) pour un mélange idéal et l'on obtient :

$$(5) \quad \begin{aligned} \Delta G = & (\nu_\alpha p_\alpha^*(p, T) + \nu_\beta p_\beta^*(p, T)) - (\nu_a p_a^*(p, T) + \nu_b p_b^*(p, T)) \\ & + RT \left( \left( \nu_\alpha \log \frac{\nu_\alpha}{\nu_\alpha + \nu_\beta} + \nu_\beta \log \frac{\nu_\beta}{\nu_\alpha + \nu_\beta} \right) - \left( \nu_a \log \frac{\nu_a}{\nu_a + \nu_b} + \nu_b \log \frac{\nu_b}{\nu_a + \nu_b} \right) \right) \\ & - T \left( (\nu_\alpha \Delta_\alpha^*(p, T) + \nu_\beta \Delta_\beta^*(p, T)) - (\nu_a \Delta_a^*(p, T) + \nu_b \Delta_b^*(p, T)) \right) \end{aligned}$$

On remarque que dans (5) intervient dans la première ligne, l'expression de la chaleur de réaction. On peut mettre (5) sous la forme :

$$\Delta G = \Delta H - T (\Delta S_m + \Delta S)$$

où :  $\Delta H$  est la chaleur de réaction

$\Delta S_m$  est la variation d'entropie de mélange

$\Delta S$  la variation d'entropie des espèces, considérées seules, dans la réaction.

REMARQUE 1 : Dans une réaction chimique où les échanges de chaleur sont supposés réversibles (évolution isotherme), il est possible de mesurer l'irréversibilité de l'évolution en calculant la production d'entropie. A  $p$  et  $T$  constant, on a en particulier :

$$\Delta S_i = \Delta S - \Delta S_e = \Delta S - \frac{Q}{T}$$

Comme  $Q = \Delta H$

$$(6) \quad \Delta S_i = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} = - \frac{\Delta G}{T}$$

Un évolution chimique spontanée correspondant à  $\Delta G < 0$  entraîne donc  $\Delta S_i > 0$ , ce qui est naturellement conforme au second principe et qui permet de plus de calculer  $\Delta S_i$  par l'évaluation de  $\Delta G$ .

REMARQUE 2 : Il est possible de se demander si à cette évolution irréversible, on peut associer une transformation chimique réversible à partir de la même réaction.

Considérons le travail utile  $w_u$  dans une évolution à  $p$  et  $T$  constant :

$$w_u = \underbrace{w}_{\substack{\text{travail des forces} \\ \text{s'exerçant sur le système}}} + \underbrace{p \Delta V}_{\substack{\text{travail des forces} \\ \text{s'exerçant sur le milieu extérieur}}}$$

La pression  $p$  est la pression à laquelle s'effectue la réaction. On peut donc écrire :

$$w_u = w + \Delta(pV)$$

$$w_u = \Delta E + \Delta(pV) - \Delta(TS)$$

Par identification, il vient :

$$(7) \quad w_u = \Delta G$$

On met ainsi en évidence avec (6), la relation désormais classique :

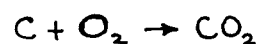
$$W_u = -T\Delta S_i$$

où  $\Delta S_i$  est la production d'entropie dans l'évolution spontanée, et  $W_u$  le travail dans la transformation réversible associée aux mêmes états initiaux et finaux.

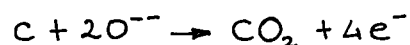
On peut concevoir une telle évolution réversible dans une pile électrique. A toute réaction exothermique, on peut mettre en évidence un travail utile sous forme électrique. A toute réaction exothermique, on peut mettre en évidence un travail utile sous forme électrique. Les conditions de réversibilité seront respectées si le courant électrique aux bornes est faible, ce qui impose une réaction lente.

On peut donner comme exemple la pile à combustible au carbone

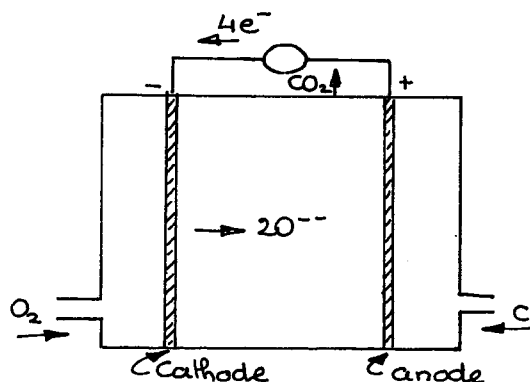
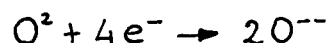
qui met en jeu la réaction :



soit encore sur l'anode :



et sur la cathode :



Il est facile de calculer la f.e.m. de la pile dans les conditions réversibles, c'est-à-dire, pour une intensité nulle ou petite. En effet, le travail électrique s'écrit :

$$\delta W_u = E dq$$

$$(8) \quad W_u = E q = \Delta G$$

avec  $E$  f.e.m. de la pile

$dq$  quantité d'électricité.

Pour chaque mole de carbone :  $q = n d^p e$

où  $n$  est le nombre d'électrons intervenant dans la réaction

$d^p$  le nombre d'Avogadro =  $6,025 \times 10^{23}$  / mole

$e$  la charge de l'électron =  $1,6 \times 10^{-19}$  coulomb

alors :

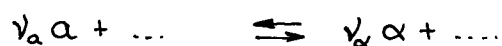
$$|E| = \left| \frac{\Delta G}{n d^p e} \right| = \frac{393.000}{4.6.025.1,6.10^4} = 1,02 \text{ volts.}$$

Il est remarquable de constater que la pile à combustible permet à partir d'une réaction chimique contrôlée de fournir de l'énergie électrique (et donc mécanique) sans passer par une production intermédiaire de chaleur.

#### 4. LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

On se propose d'appliquer les conséquences des relations fondamentales concernant les mélanges, aux équilibres chimiques.

Considérons une réaction chimique réversible (susceptible de se produire dans un sens ou dans l'autre) pour un système fermé.



à pression et température constantes.

La condition d'équilibre est alors :

$$dG = \mu_a^* dn_a + \dots \mu_\alpha^* dn_\alpha + \dots = 0$$



Avec la condition de dépendance des  $n_i$  donnée par la réaction stoechiométrique :

$$- \frac{dn_a}{\nu_a} = \dots = \frac{dn_\alpha}{\nu_\alpha} = \dots$$

on obtient la condition d'équilibre :

$$(9) \quad \mu_a^* \nu_a + \dots = \mu_\alpha^* \nu_\alpha + \dots$$

Comme les potentiels chimiques s'écrivent en toute généralité en fonction de l'activité relative  $a$ :

$$\mu_a^* = g_a^* + RT \log a_a$$

La relation (9) devient :

$$RT [(\log a_\alpha^{\nu_\alpha} + \dots) - (\log a_a^{\nu_a} + \dots)] = (g_\alpha^* \nu_\alpha + \dots) - (g_a^* \nu_a + \dots)$$

En posant :

$$(10) \quad \log [k(\rho, T)] = - \frac{1}{RT} [(g_\alpha^* \nu_\alpha + \dots) - (g_a^* \nu_a + \dots)]$$

où  $k$  est la constante d'équilibre de la réaction ; les activités relatives sont alors liées par la relation :

$$(11) \quad k(\rho, T) = \frac{a_\alpha^{\nu_\alpha} \cdot a_\beta^{\nu_\beta} \dots}{a_a^{\nu_a} \cdot a_b^{\nu_b} \dots} \quad (\text{loi d'action de masse})$$

Cette relation exprime une dépendance pour une réaction chimique donnée, entre les activités relatives des différentes espèces du mélange. Elle permet en particulier la détermination de la composition du mélange, par la détermination des fractions molaires en présence, lorsque l'on sait exprimer une relation entre activité relative et fraction molaire. C'est en particulier le cas, comme nous le verrons, pour les mélanges idéaux.

Il est possible de déterminer la constante d'équilibre d'une réaction à l'aide des enthalpies et entropies absolues fournies par les tables. Cependant, pour un certain nombre de réactions classiques, cette constante d'équilibre est donnée dans un état de référence. On peut alors se demander comment elle varie en fonction de la température et de la pression.

a. VARIATION DE  $k$  AVEC LA TEMPERATURE

$$\frac{\partial(\log k)}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \left[ (g_{\alpha}^* \nu_{\alpha} + \dots) - (g_{\beta}^* \nu_{\beta} + \dots) + T(\Delta_{\alpha}^* \nu_{\alpha} + \dots) - T(\Delta_{\beta}^* \nu_{\beta} + \dots) \right]$$

En rappelant que :  $h_i^* = g_i^* + T\Delta_i^*$

$$(12) \quad \frac{\partial(\log k)}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \left[ (h_{\alpha}^* \nu_{\alpha} + \dots) - (h_{\beta}^* \nu_{\beta} + \dots) \right]$$

Le terme entre crochets représente à l'enthalpie de mélange près, la chaleur de réaction.

On déduit donc de (12) que :

*Lorsqu'on chauffe un mélange en équilibre de manière isobare, cet équilibre est déplacé dans le sens qui tend à absorber la chaleur.*

b. VARIATION DE  $k$  AVEC LA PRESSION

$$(13) \quad \frac{\partial(\log k)}{\partial p} = -\frac{1}{RT} \left[ (\nu_{\alpha}^* \nu_{\alpha} + \dots) - (\nu_{\beta}^* \nu_{\beta} + \dots) \right]$$

Expression dans laquelle le terme entre crochets représente au volume de mélange près, la variation de volume dans la réaction; physiquement, on voit que :

*Si on comprime de manière isotherme un mélange en équilibre, cet équilibre est déplacé dans le sens qui tend à réduire son volume.*

## 5. LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES DES MÉLANGES IDÉAUX

La notion de mélange idéal donne une relation simple entre activité relative et fraction molaire (relation (47) du chapitre précédent). La loi d'action de masse s'écrit alors :

$$(14) \quad k(p, T) = \frac{p_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} p_{\beta}^{\nu_{\beta}} \dots}{p_a^{\nu_a} p_b^{\nu_b} \dots}$$

Soit encore pour un mélange de gaz parfaits :

$$(15) \quad k(p, T) = \frac{p_{(\alpha)}^{\nu_{\alpha}} p_{(\beta)}^{\nu_{\beta}} \dots}{p_{(a)}^{\nu_a} p_{(b)}^{\nu_b} \dots} p^{(\nu_a + \dots) - (\nu_{\alpha} + \dots)}$$

Ces relations expriment une dépendance entre les fractions molaires et les paramètres pression et température de la constante d'équilibre.

Les relations (12) et (13) se simplifient aussi et deviennent :

$$(16) \quad \frac{\partial(\log k)}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2} \quad Q : \text{chaleur de réaction.}$$

$$(17) \quad \frac{\partial(\log k)}{\partial p} = - \frac{\Delta V}{RT} \quad \Delta V : \text{variation de volume dans la réaction.}$$

Dans la relation (17), si l'on s'intéresse à une réaction en phase gazeuse, l'hypothèse de gaz parfait permet d'écrire :

$$v_{\alpha}^* = \dots = v_a^* = \dots = v^*$$

Et  $\Delta V = v^* \cdot \Delta v$  où  $\Delta v$  est la variation du nombre de moles dans la réaction.

La relation (17) s'écrit en particulier :

$$\frac{\partial(\log k)}{\partial p} = - \frac{\Delta v}{p}$$

## 6. VARIANCE D'UN SYSTÈME À MOBILITÉ CHIMIQUE

La règle établie au chapitre précédent concernant la détermination de la variance, est modifiée par la dépendance introduite par les réactions chimiques entre espèces. Soit  $r$  relations possibles, elles diminuent d'autant la variance et l'on modifiera la relation (1) du chapitre précédent en écrivant :

$$(18) \quad j = k - m - r + 2$$

## ECHANGES DE TRAVAIL ET CHALEUR DANS LES MACHINES

*Ce chapitre est consacré aux processus possibles conduisant à la possibilité de transformer travail en chaleur et inversement à l'aide des machines thermiques. Ces machines ont la propriété d'effectuer une série de transformation de manière cyclique sur un fluide que pour la commodité nous supposons être un corps pur. On s'intéressera donc essentiellement aux cycles thermiques en dégagant les propriétés essentielles qu'entraîne la notion de réversibilité.*

*Enfin, comme dans la pratique on a le plus souvent affaire à des machines à flux continu de masse, on dégagera une formulation nouvelle du premier principe.*

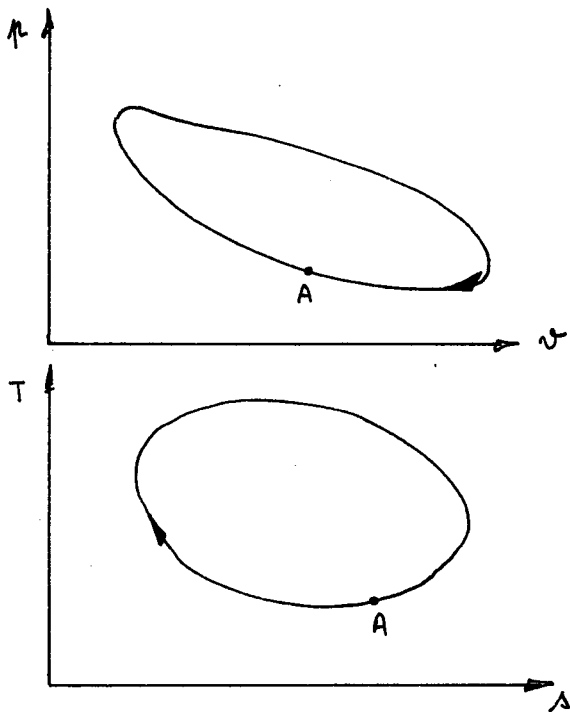
*Dans tout le chapitre, on considèrera que le système en évolution thermodynamique ne comporte qu'un seul constituant, le système pourra être ouvert ou fermé selon qu'un flux de masse traverse la machine ou non.*

---



## 1. LES CYCLES THERMODYNAMIQUES

Un système à un constituant subissant une évolution cyclique pourra être caractérisé par les valeurs prises par deux grandeurs indépendantes. On conviendra d'utiliser selon les cas, les couples  $(p, v)$ ,  $(T, A)$  ou  $(h, A)$ . Si l'on porte dans un diagramme ayant pour coordonnées l'un des couples ainsi définis, le cycle thermodynamique pourra être représenté par une courbe fermée (si la transformation est réversible) ou par une indicatrice fermée en pointillés (si la transformation est irréversible). Les plans  $(p, v)$ ,  $(T, A)$  et  $(h, A)$  sont appelés respectivement diagramme de Clapeyron, diagramme entropique, diagramme enthalpique. Sur chacun sont portées des indications caractéristiques du système, qui varient naturellement avec la nature du fluide utilisé. Ces diagrammes représentent en fait les indications contenues dans l'équation fondamentale du fluide : ce sont des diagrammes des états d'équilibre du fluide. On donnera une description détaillée de ces diagrammes ultérieurement.



Considérons les diagrammes  $(p, v)$   $(T, A)$  ci-contre représentant le même cycle décrit par un système, de manière réversible. Soit un point A représentatif de l'un des états d'équilibre par lequel passe le système. Le système effectue un cycle lorsqu'étant parti de A, il revient en ce point. Toutes les grandeurs représentant l'état du système en A reprennent la même valeur après un cycle. Et en particulier en appliquant ce résultat à l'axiome 2, il vient :

$$(1) \quad W_A + Q = 0$$

En particulier, travail et chaleur réversible s'expriment par :

$$(2) \quad w_A = -\oint p dv = -m \oint p dv \quad \text{et}$$

$$(3) \quad Q = \oint T ds = m \oint T ds$$

Donc le travail est représenté par l'aire algébrique limitée par le contour fermé dans le diagramme  $(p, v)$  et la chaleur par l'aire algébrique limitée par le contour fermé dans le diagramme  $(T, s)$ .

le cycle est moteur si  $w_A < 0$

le cycle est récepteur si  $w_A > 0$

Comme  $w_A = -Q$  d'après (1), un cycle moteur est décrit dans le sens inverse, dans le diagramme  $(p, v)$  et dans le diagramme  $(T, s)$ .

La relation (1) indique la possibilité de transformer de la chaleur en travail. Elle n'indique pas s'il est possible de transformer la totalité de cette chaleur en travail.

## 2. LES CYCLES MONOTHERMES

DEFINITION : Un cycle monotherme est un cycle n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source.

Pour construire un cycle réversible monotherme, il faut remarquer que les transformations possibles doivent être classées en deux groupes :

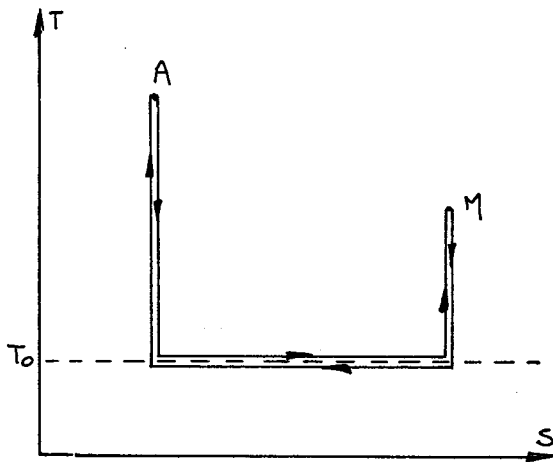


- celles qui échangent de la chaleur : elles le font avec la source unique et la condition de réversibilité exige que l'évolution se fasse à la température de la source  $T_0$  ; donc elles sont isothermes ;

- celles qui n'échangent pas de chaleur : elles sont adiabatiques et réversibles, donc isentropiques.

Un cycle réversible simple sera donc une succession d'isentropiques et d'isothermes.

Si l'on essaie de construire un cycle simple dans le diagramme  $(T, \Delta)$ , en partant d'un point quelconque, on remarque que :



à partir de  $A$  si l'on veut échanger de la chaleur on est obligé de revenir en  $T_0$  par une isentropique ;

- tout chemin conduisant en un point  $M$  tel que  $T_M \neq T_0$ , se fait par une isentropique ;

- à partir de ce même point  $M$ , on a obligation de revenir en  $T_0$  si l'on veut permettre un échange réversible de chaleur avec la source.

Il est clair dans ces conditions que l'aire limitée par le contour du cycle ne peut être que nulle. Et l'on conclut :

Dans un cycle monotherme réversible, le travail  $W_A$  et la chaleur  $Q$  sont nécessairement nuls.

Pour une évolution cyclique irréversible, on peut montrer que l'égalité précédente n'est plus vraie. Associons au système le milieu extérieur dont la source sera supposée en évolution réversible.

On peut écrire :

- pour le système  $\oint dS = 0$   $\oint \delta Q = Q$

- pour le milieu extérieur  $\int dS_o = \Delta S_o$   $\int \delta Q_o = Q_o$

où la variation d'entropie de l'ensemble est une production (selon l'axiome 3) toujours positive :

$$\Delta S_o = \Delta S_i > 0$$

et où la somme des chaleurs échangées est nulle :

$$Q + Q_o = 0$$

Comme :  $Q_o = \int T_o dS_o = T_o \Delta S_o$  (source isotherme en évolution réversible), d'après le signe de  $\Delta S_o$ ,  $Q_o > 0$  et donc  $Q < 0$ . Ceci entraîne naturellement  $W_A > 0$

*Dans un cycle monotherme irréversible, le travail  $W_A$  est nécessairement  $> 0$  et la chaleur  $< 0$ . Le cycle réversible constitue un extrémum pour le travail et la chaleur.*

Considérons maintenant deux transformations ouvertes  $T_{AB}$  et  $R_{BA}$ . Elles forment un cycle irréversible. (\*)

$$T_{AB}(W, Q) \quad \cup \quad R_{BA}(W_{BA}, Q_{BA}) \quad (**)$$

Et le cycle :

$$T_{AB} \cup R_{BA} \quad (W + W_{BA}, Q + Q_{BA})$$

est tel que :

$$W + W_{BA} > 0 \quad Q + Q_{BA} < 0$$

(\*) R : réversible, T : irréversible.

(\*\*) On supprime l'indice A de W étant entendu que c'est bien toujours le travail des forces de surface.

on peut associer à  $R_{BA}$ ,  $R_{AB}$  telle que :

$$R_{AB} (W_{AB}, Q_{AB})$$

Et le cycle :

$$R_{AB} \cup R_{BA} \quad \text{est tel que :}$$

$$W_{AB} = -W_{BA} \quad \text{et} \quad Q_{AB} = -Q_{BA}$$

Donc :

$$(4) \quad W > W_{AB} \quad \text{et} \quad Q < Q_{AB}$$

*Dans toute transformation irréversible monotherme, le travail est plus grand et la chaleur plus petite que dans une transformation réversible monotherme.*

Les conséquences physiques qui apparaissent dans ces divers énoncés suggèrent encore une fois le plein accord avec les lois naturelles.

En effet, on ne peut recueillir du travail d'un cycle monotherme : c'est une partie de l'énoncé du second principe de certains traités de thermodynamique.

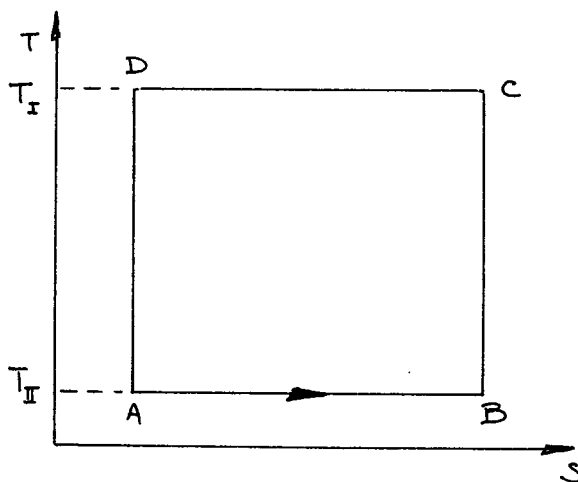
Il est possible par contre, de transformer le travail en chaleur : ce cas est extrêmement banal et l'exemple physique est la dissipation en chaleur de l'énergie mécanique : dissipation d'énergie électrique par effet Joule, frein de Prony, etc...

### 3. LES CYCLES DITHERMES

Pour effectuer la transformation de chaleur en travail, deux sources à températures différentes sont nécessaires.

On supposera que, au cours du cycle, le système a la possibilité d'échanger de la chaleur avec deux sources ( $T_I > T_{II}$ ). La source à température  $T_I$  sera la source chaude, la source à température  $T_{II}$  la source froide.

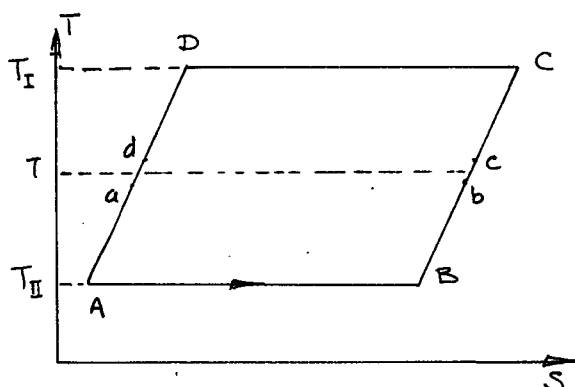
#### a. LES CYCLES REVERSIBLES



Comment dès lors construire un cycle réversible ditherme. Par une extension du raisonnement précédent, on dira que trois type d'évolutions sont possibles :

- des évolutions isentropiques ;
- des évolutions isothermes à températures  $T_I$  échangeant  $Q_I$  ;
- des évolutions isothermes à températures  $T_{II}$ , échangeant  $Q_{II}$  .

Dans ces conditions il n'y a qu'un seul type de cycle réversible ditherme : c'est le cycle représenté dans le diagramme  $(T,s)$  par un rectangle ; il est appelé cycle de CARNOT. Quelles que soient les transformations envisagées, on se ramène toujours à ce cycle rectangulaire d'un point de vue des bilans de travail et de chaleur. Il est composé de deux isentropiques (détente et compression) et de deux isothermes.



On peut concevoir une variante du cycle de CARNOT, c'est le cycle représenté ci-contre. Les deux transformations **BC** et **DA** ne sont pas isentropiques, mais leur bilan de chaleur est cependant équilibré.<sup>(\*)</sup> C'est toujours un cycle de CARNOT.

On peut écrire le premier principe :

$$(5) \quad Q_I + Q_{II} + w = 0$$

Les cycles représentés ici sont tels que  $w > 0$  et il est clair qu'il est possible d'obtenir un travail moteur d'un cycle réversible ditherme.

#### b. LES CYCLES MOTEURS

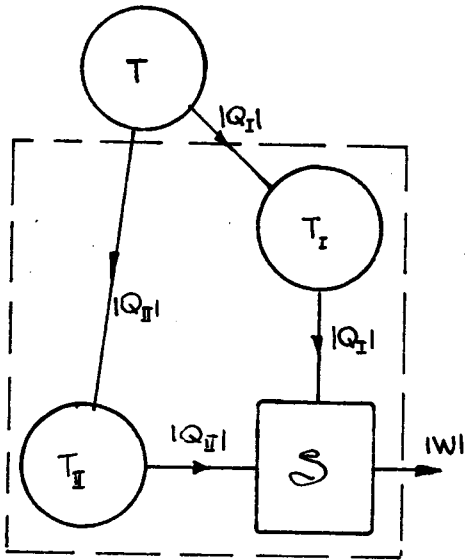
Ils sont caractérisés par  $w < 0$  donc  $Q_I + Q_{II} > 0$ . On peut alors se demander quelle configuration il est possible d'obtenir.

Puisque  $w < 0$ , un cycle réversible de CARNOT sera décrit dans le diagramme  $(T, S)$  dans le sens inverse. Ainsi l'échange avec la source chaude  $T_I$  impose  $ds > 0 \Rightarrow Q_I > 0$  et l'échange avec la source froide  $T_{II}$  impose  $ds < 0 \Rightarrow Q_{II} < 0$ . Il y a donc apport de chaleur de la source chaude et rejet de chaleur à la source froide. Il est possible de montrer, dans le cas général des cycles dithermes en évolution réversible ou irréversible, que c'est le seul cas possible, les autres éventualités se ramenant à des cycles monothermes.

<sup>(\*)</sup> Bien qu'il n'y ait que deux sources, ce cycle est possible : en effet dans les deux évolutions infinitésimales **BC** et **DA**, les quantités de chaleur échangées sont identiques et de signe opposé :

$$\delta Q_{bc} = T ds_{bc} \quad \delta Q_{da} = T ds_{da} \quad \text{avec} \quad ds_{bc} = -ds_{da}$$

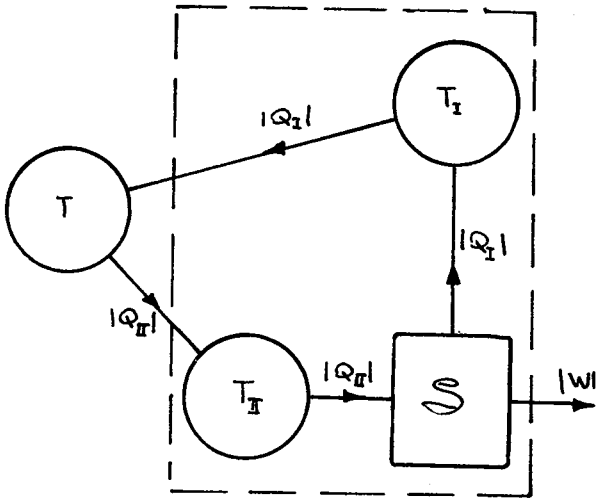
Il y a simplement échange de chaleur à la température  $T$ .



$-Q_I > 0, Q_{II} > 0$

On peut dès lors remplacer les deux sources par une source unique telle que  $T > T_I > T_{II}$  et dans ces conditions le système formé de la réunion de  $S$  et des deux sources se comporte comme un système échangeant  $Q_I + Q_{II}$  avec une seule source et produisant un travail moteur : on ramène ce cycle ditherme à un cycle monotherme.

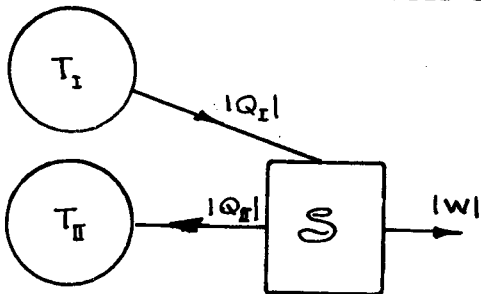
On sait que ce cas est impossible. Remarquons qu'il faut placer la source fictive utilisée dans le raisonnement de telle manière que les flux de chaleur soient possibles (la source chaude fournit toujours de la chaleur à la source froide).



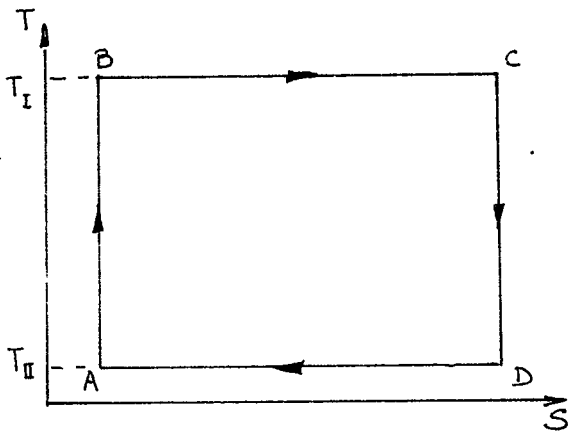
$-Q_I < 0, Q_{II} > 0$

On peut placer une source de température  $T$  ( $T_I > T > T_{II}$ ) échangeant  $Q_I$  avec la source  $T_I$  et  $Q_{II}$  avec la source  $T_{II}$ . Ainsi la réunion de  $S$  avec les deux sources  $T_I$  et  $T_{II}$  se comporte comme un système échangeant  $Q_I + Q_{II}$  avec  $T$  : c'est le cycle monotherme moteur : c'est impossible.

$-Q_I > 0, Q_{II} < 0$ . Ce cycle ditherme ne peut être remplacé par un cycle monotherme équivalent, c'est le seul cas possible : la source chaude fournit la



chaleur  $Q_I$  au système qui rejette la chaleur  $Q_{II}$  à la source froide en donnant le travail  $W$ . Il représente le cycle le plus simple des machines productrices d'énergie mécanique.



On peut alors définir le rendement thermique d'un tel cycle : ce rendement sera égal au rapport du travail recueilli  $-W$  à la chaleur fournie  $Q_I$ , la chaleur  $Q_{II}$  étant rejetée à la température de la source froide n'étant pas utilisée dans la plupart des cas.

$$\eta_R = -\frac{W}{Q_I}$$

soit encore :

$$(6) \quad \eta_R = 1 + \frac{Q_{II}}{Q_I}$$

Si le cycle est réversible, le rendement prend une forme remarquable. En effet :

$$Q_I = \int_{Bc} T_I dS = T_I (S_c - S_B)$$

$$Q_{II} = \int_{DA} T_{II} dS = T_{II} (S_A - S_D)$$

$$(7) \quad \frac{Q_I}{T_I} + \frac{Q_{II}}{T_{II}} = 0 \quad \text{et}$$

$$(8) \quad \boxed{\eta_c = 1 - \frac{T_{II}}{T_I}}$$

le rendement thermique du cycle est appelé dans ce cas rendement de CARNOT :  $\eta_c$

*Le rendement d'un cycle de CARNOT réversible ne dépend que du rapport des températures des sources.*

On peut alors se demander quel sera le rendement d'un cycle irréversible. Soit le système  $S$  évoluant irréversiblement avec les sources  $T_I$  et  $T_{II}$  dont le bilan par cycle est  $Q_I, Q_{II}, W$ . Associons le système  $S_o$  évoluant réversiblement avec les mêmes sources et dont le bilan par cycle est  $Q_I, Q_{IIo}, W_o$ . Puisque ce dernier cycle est réversible faisons fonctionner  $S_o$  en machine réceptrice de sorte que le bilan sera alors  $-Q_I, -Q_{IIo}, -W_o$ . Si l'on réunit  $S, S_o$  et la source  $T_I$ , le nouveau système n'échange de la chaleur qu'avec la source  $T_{II}$  : cette chaleur est égale à  $Q_{II} - Q_{IIo}$ . Cette quantité est négative puisque le cycle est irréversible monotherme et donc :

$$Q_{II} < Q_{IIo}$$

Or

$$\eta_H = 1 + \frac{Q_{II}}{Q_I}$$

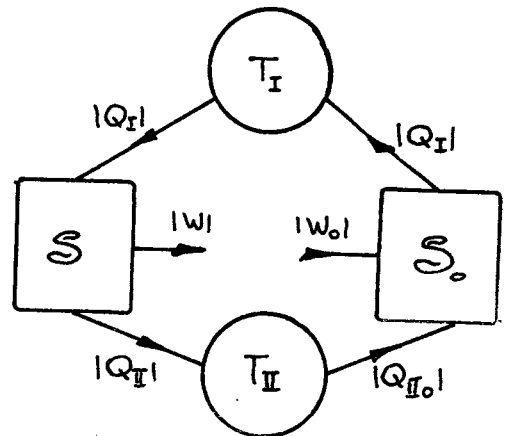
et

$$\eta_c = 1 - \frac{T_{II}}{T_I} = 1 + \frac{Q_{IIo}}{Q_I}$$

et l'on déduit :

$$(9) \quad \eta_H < \eta_c \quad \text{et}$$

$$(10) \quad \frac{Q_I}{T_I} + \frac{Q_{II}}{T_{II}} < 0$$



*Le rendement de CARNOT est un rendement maximum atteint dans une machine fonctionnant de manière réversible.*



Le rendement de CARNOT apparaît donc comme un rendement limite. Si les températures des sources sont fixées, la quantité maximum de chaleur transformable en travail ne dépend donc que de  $T_I$  et  $T_{II}$ . Elle est d'autant plus grande que  $T_I$  est grand devant  $T_{II}$ . Le mauvais rendement des machines thermiques est toujours le fait d'un rendement de CARNOT faible limitant les possibilités des cycles, et généralement les pertes se produisant dans différents organes sont faibles, comparées à la quantité de chaleur  $Q_{II}$  que l'on doit nécessairement rejeter à la source froide.

### c. LA MESURE DES TEMPERATURES

Le rendement de CARNOT permet de mettre en évidence la possibilité de mesurer la température. En effet jusqu'à ce stade de l'exposé on avait supposé que température et entropie pouvaient être mesurées, sans en donner la démonstration. Supposons que nous ayons défini deux états d'un système, caractérisés par les températures  $T_0$  et  $T_0 + \theta$ , dont l'écart  $\theta$  permet la détermination de l'unité de température. Si l'on fait fonctionner une machine thermique réversible entre les deux sources  $T_0$  et  $T_0 + \theta$  la mesure du rendement permet la détermination de  $T_0$  en fonction de l'unité  $\theta$  :

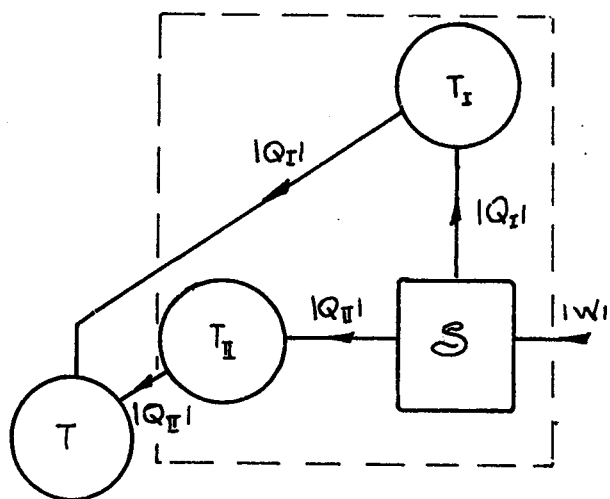
$$T_0 = \theta \cdot \frac{1 - \eta_c}{\eta_c}$$

et ainsi, toutes les températures peuvent être déterminées de cette manière. Le principe de la mesure de  $\eta_c$  se ramène à la mesure d'un travail et d'une chaleur. Or la mesure de la chaleur peut aussi se ramener à la mesure d'un travail. En effet, on peut chauffer la source chaude grâce à une résistance électrique et l'énergie ainsi fournie se ramène à la détermination d'une tension et d'une intensité électrique.

La détermination est théoriquement possible, elle est difficilement réalisable.

## d. LES CYCLES RECEPTEURS

On s'intéresse aux cycles récepteurs c'est-à-dire aux évolutions fermées conduisant à  $W > 0$ . Dans ces conditions  $Q_I + Q_{II} < 0$  et plusieurs cas de figures sont possibles.

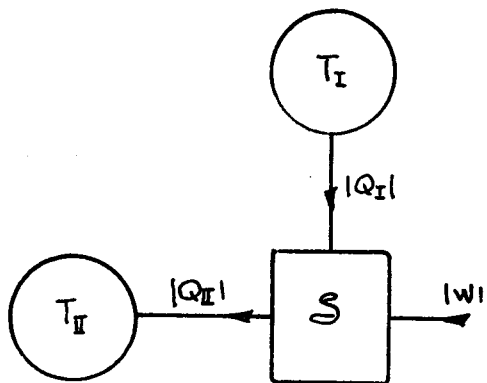


$$- Q_I < 0, Q_{II} < 0$$

On peut alors introduire une source  $T$  telle que  $T < T_{II}$  et recevant  $Q_I$  de la source  $T_I$  et  $Q_{II}$  de la source  $T_{II}$ . Ainsi la réunion de  $S$  et des sources  $T_I$  et  $T_{II}$  forme un système en évolution monotherme avec la source  $T$ . Le cas est possible mais cependant sans intérêt. On fournit au système de l'énergie mécanique  $W$  qu'il dissipe en chaleur en la distribuant à des températures différentes  $T_I$  et  $T_{II}$ .

$$- Q_I > 0, Q_{II} < 0$$

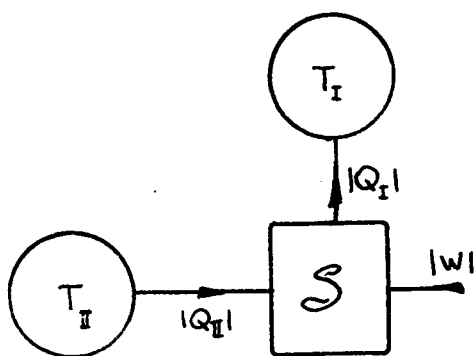
Le cas est aussi possible bien que tout aussi banal que le précédent.



Il est équivalent au système  $S$  fonctionnant en évolution monotherme avec  $T_{II}$  en lui fournissant l'équivalent  $Q_{II} - Q_I$  de l'énergie mécanique  $W$ . En plus la source  $T_I$  fournit directement la chaleur  $Q_I$ . Ces deux cas sont des cycles irréversibles.

$$- Q_I > 0, Q_{II} < 0$$

C'est le cycle inverse du seul cycle moteur possible. Ce cas correspond à deux applications importantes.



Si la source  $T_I$  est le milieu ambiant, la source  $T_{II}$  est plus froide et on prélève de la chaleur dans celle-ci : c'est le cas des machines frigorifiques. La chaleur  $Q_{II}$  prélevée sert donc à refroidir la source  $T_{II}$  de capacité calorifique finie et à compenser les flux de chaleur à travers son enveloppe.

On peut alors définir le coefficient thermique de performance de réfrigération :

$$(11) \quad \epsilon_{rh} = \frac{Q_{II}}{W} = - \frac{Q_{II}}{Q_I + Q_{II}}$$

De la même manière que précédemment on montre alors que pour un cycle réversible

$\frac{Q_I}{T_I} + \frac{Q_{II}}{T_{II}} = 0$  et le coefficient de performance maximum de réfrigération est donc :

$$(12) \quad \epsilon_M = \frac{T_{II}}{T_I - T_{II}}$$

$\epsilon_M$  peut être supérieur à 1, mais  $\epsilon_M$  tend vers zéro lorsque  $T_{II}$  se rapproche du zéro absolu. Et cette simple constatation permet de se rendre compte facilement des difficultés que l'on peut rencontrer pour obtenir les basses températures et en particulier le zéro absolu.

Si la source  $T_{II}$  est le milieu ambiant le cas correspond aux pompes à chaleur : on fournit de la chaleur à une source plus chaude que le milieu. Dans la réalité la chaleur fournie au système de température  $T_I$  sert à élever la température  $T_{II}$  et à compenser les pertes de chaleur qui se font à travers les enveloppes vers le milieu ambiant.

On peut définir le coefficient thermique de performance de la pompe à chaleur :

$$(13) \quad \epsilon_{th} = - \frac{Q_I}{W} = \frac{Q_I}{Q_I + Q_{II}}$$

Et de même en tenant compte de (7)

$$\epsilon_M = \frac{T_I}{T_I + T_{II}}$$

où  $\epsilon_M$  est le coefficient de performance maximum d'une pompe à chaleur fonctionnant entre  $T_{II}$  et  $T_I$ .

Il est remarquable de constater que  $\epsilon_M$  est toujours supérieur à 1, et que l'on recueille plus de chaleur que l'on ne fournit de travail. Ce n'est pas un paradoxe. En effet comparons une pompe à chaleur fonctionnant entre  $T_{II}$  et  $T_I$ , réversiblement, à une résistance électrique.

Soit  $W$  l'énergie mécanique et électrique consommée dans chaque appareil. La pompe à chaleur fournira une chaleur  $Q_I = \epsilon_M W$  et la résistance électrique  $Q_I' = W$ . Le rapport de  $Q_I$  et  $Q_I'$  est égal au coefficient de performance  $\epsilon_M$  de la pompe.

Supposons maintenant que le travail  $W$  a été produit dans une machine thermique réversible fonctionnant entre les sources  $T_I$  et  $T_{II}$ . La chaleur nécessaire sera :

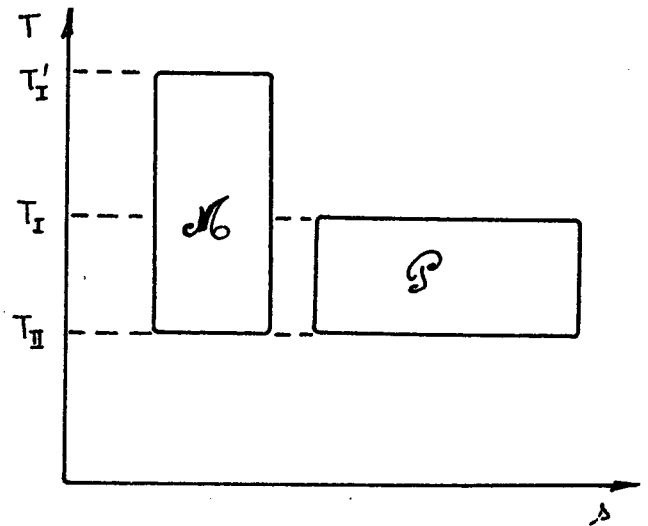
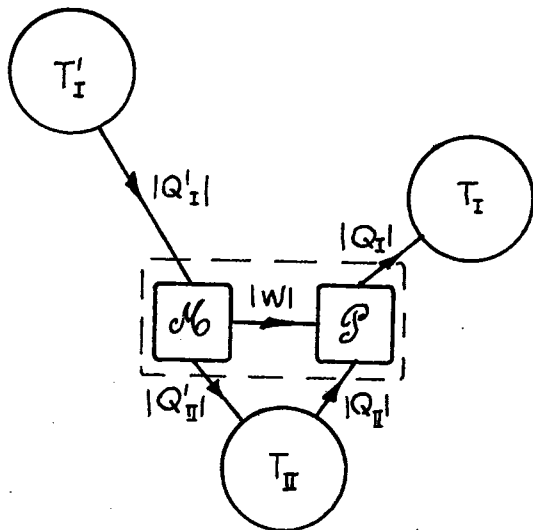
$$Q_I'' = \frac{W}{\eta_c}$$

Or :

$$\eta_c = \frac{1}{\epsilon_M} \quad Q_I'' = Q_I$$

Dans la pompe à chaleur on récupère toute la chaleur  $Q_I$  fournie pour fabriquer l'énergie mécanique  $W$ , dans la résistance on n'en récupère que la fraction  $Q_I' = \eta_c Q_I$ .

Ce simple raisonnement met en lumière les avantages des pompes à chaleur d'un point de vue du bilan d'énergie. En effet, le chauffage domestique et industriel se contente généralement d'échangeurs à basse température ( $t_I = 50^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ ). Le coefficient de performance permet alors de valoriser l'énergie mécanique et ce, d'autant plus que  $\epsilon_M$  est grand, c'est-à-dire que  $t_I$  est faible. On peut ainsi concevoir de fournir à partir d'une combustion, une quantité de chaleur utile, plus importante que celle qui est dégagée dans le foyer : c'est le cas des thermotransformateurs. Si l'on accouple un cycle moteur réversible à un cycle récepteur réversible, on réalise une machine qui globalement n'échange pas de travail avec le milieu ambiant. C'est par contre, une machine à trois sources :  $T_{II}$  : le milieu ambiant,  $T_I'$  : la source chaude du cycle moteur,  $T_I$  : la source de la pompe.



L'égalité des travaux fournis par le moteur et reçu par la pompe implique l'égalité des surfaces décrites dans le diagramme  $(T, \Delta)$  par le cycle moteur et le cycle récepteur.

Dans ces conditions, il est facile de montrer que si  $T_I' > T_I > T_{II}$  :

$$|Q_I| > |Q_I'| \quad \text{et} \quad |Q_{II}| > |Q_{II}'|$$

L'égalité :

$$Q_I' + Q_I + Q_{II}' + Q_{II} = 0$$

étant toujours vérifiée.

On aura de plus :

$$|Q_I| = \frac{W}{1 - \frac{T_{II}}{T_I}} \quad |W| = \left(1 - \frac{T_{II}}{T_I}\right) Q_I'$$

Soit encore :

$$|Q_I| = \frac{1 - \frac{T_{II}}{T_I'}}{1 - \frac{T_{II}}{T_I}} \cdot |Q_I'|$$

Pour montrer quelles sont les limites du rendement des thermo-transformateurs parfaits, prenons l'exemple du chauffage d'un local avec :

$$t_{II} = 0^\circ\text{C}, \quad t_I = 25^\circ\text{C}, \quad t_I' = 1500^\circ\text{C}$$

température correspondant respectivement, au milieu ambiant, au local à chauffer, à une chambre de combustion d'un hydrocarbure courant.

$$\frac{|Q_I|}{|Q_I'|} = 10.$$

Il est bien évident que les valeurs qu'il est possible d'obtenir sont bien inférieures à 10.

En pratique, il est possible de concevoir une association moteur à combustion + pompe à chaleur, qui donne un rapport de l'ordre de 2.

#### 4. LES CYCLES À PLUSIEURS SOURCES

Le thermotransformateur est réalisé à partir d'un cycle à trois sources.

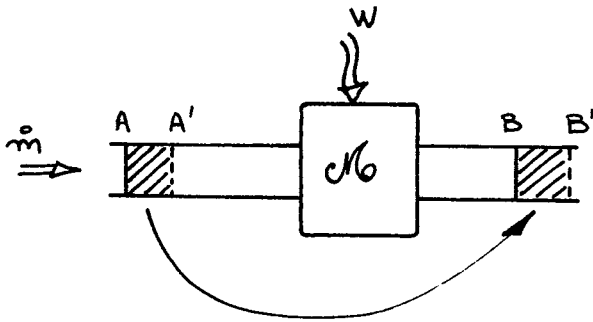
Les cycles à plusieurs sources ne sont que des cas particuliers d'associations de cycles monothermes et dithermes. Ils ne présentent donc pas un caractère original par rapport à ces derniers.

En dehors du cas du thermotransformateur, on peut citer comme exemple d'application de cycle à trois sources, le réfrigérateur à absorption, qui reçoit de la chaleur de la source chaude (bouilleur), et de la chambre à refroidir.

#### 5. LES MACHINES À FLUX PERMANENT DE MASSE

Dans la réalité, on travaille le plus souvent non pas sur une masse déterminée de fluide (système fermé), mais sur un système ouvert échangeant de la masse avec le milieu extérieur. C'est par exemple le cas des turbines à gaz et à vapeur, des moteurs etc... On pourra considérer que ce flux de masse est constant dans le temps (écoulement permanent).

Dans ces conditions, l'égalité exprimant la conservation de l'énergie (premier principe), applicable aux systèmes fermés, que l'on a décrit au premier chapitre (5), n'est plus utilisable. On va mettre en évidence une expression analogue pour les systèmes ouverts.



Considérons donc une machine travaillant sur un fluide et échangeant par un arbre la quantité  $W$ . Soit le système ouvert constitué du fluide contenu entre les parois fixes imaginaires  $A$  et  $B$ . Un flux de masse  $\dot{m}$  le traverse. Pour raisonner plus aisément, on ferme le système en le munissant de parois  $A$  et  $B$  mobiles et imperméables. Au bout du temps  $dt$  les parois se sont déplacées en  $A'$  et  $B'$ . Appliquons à ce système les conclusions du premier principe :

$$\Delta E + \Delta E_c + mg \Delta z = W_A + Q$$

où  $Q$  est la chaleur reçue par le système à travers les parois.

Examinons la variation, entre l'état initial et l'état final de  $E, E_c, z$ .

Soit  $S_A$  le système limité par  $A$  et  $A'$   
 $S$  " " par  $A'$  et  $B$   
 $S_B$  " " par  $B$  et  $B'$

L'état initial concerne la réunion de  $S_A$  et  $S$ , l'état final, la réunion de  $S$  et  $S_B$ . Comme l'écoulement est permanent les valeurs de  $E, E_c, z$  ne changent pas pour  $S$  et donc, tout se passe comme si l'on avait remplacé  $S_A$  par  $S_B$ .

Les masses de  $S_A$  et  $S_B$  sont égales chacune, à :

$$m = \dot{m} dt$$



Comme  $dt$  est petit on peut assimiler les conditions en  $A'$ , à celles en  $A$  et celles en  $B'$  à celles en  $B$  et il vient :

$$\Delta E + \Delta E_c + mg \Delta z = m [(e_B - e_A) + (e_{cB} - e_{cA}) + g(z_B - z_A)]$$

quand à  $W_A$  on remarque qu'il est la somme de deux travaux :

- le travail effectué par la machine sur le fluide : travail utile

- le travail effectué par les forces de pressions  $p_A A_A$  et  $p_B A_B$  sur les parois  $A$  et  $B$ . Ce dernier travail sera, en appelant  $V_A$  le volume limité par  $A$  et  $A'$  et  $V_B$  le volume limité par  $B$  et  $B'$  :

$$- \int_{V_A}^0 p_A dV - \int_0^{V_B} p_B dV = p_A V_A - p_B V_B$$

$$(15) \quad W_A = W + p_A V_A - p_B V_B$$

Soit  $w = \frac{W}{m}$  et  $q = \frac{Q}{m}$ , les travaux et chaleurs fournis par unité de masse passant dans la machine ; il vient :

$$\frac{Q}{m} + \frac{W_A}{m} = q + w + p_A v_A - p_B v_B$$

En tenant compte de :

$$H = E + pV$$

Il vient :

$$(16.a) \quad (\dot{H}_B + \dot{E}_{cB} + \dot{m}gz_B) - (\dot{H}_A + \dot{E}_{cA} + \dot{m}gz_A) = (w + q)\dot{m}$$

où  $\dot{H}$  est le flux d'enthalpie

$\dot{E}_c$  " " d'énergie cinétique.

Ces quantités s'expriment par une intégrale sur la section de passage  $A$  du fluide.

$$\dot{H} = \int_A \rho h U dA \quad \dot{E}_c = \int_A \rho \frac{U^2}{2} U dA \quad \dot{m} = \int_A \rho U dA$$

En écoulement turbulent, il est justifié de considérer  $h, U$  constants dans  $A$ . De sorte que les intégrales s'écrivent :

$$\dot{H} = \dot{m} h \quad \dot{E}_c = \dot{m} \frac{U^2}{2} = \dot{m} e_c$$

L'équation (16.a) se transforme alors pour donner :

$$(16.b) \quad (h_B + e_{cB} + gz_B) - (h_A + e_{cA} + gz_A) = w + q$$

C'est le premier principe appliqué aux machines à flux permanent de masse. Il faut souligner qu'il ne s'applique pas entre un état initial et un état final, mais entre des conditions d'entrée  $A$  et de sortie  $B$  du fluide. Il faut d'autre part intervenir l'enthalpie  $h$  à la place de l'énergie interne et le travail machine utile  $w$  à la place du travail des forces de surface  $w_A$ .

L'expression (16) s'écrit aussi sous forme différentielle :

$$(17) \quad dh + de_c + g dz = \delta w + \delta q$$

Remarquons d'autre part que si la transformation s'effectue de manière réversible on peut exprimer les formes différentielles  $\delta q$  et  $\delta w$ . En effet :

$$\delta q = T ds \quad \text{et} \quad dh = v dp + T ds$$

$\delta w = v dp + de_c + g dz$  d'après (15) et en simplifiant on obtient l'expression du travail machine réversible pour une évolution où les variations d'énergie cinétique et potentielles sont négligeables :  $g dz \ll v dp$  et  $de_c \ll v dp$

$$(18) \quad \delta w = v dp$$

on peut déduire de (17) des résultats intéressants. En particulier, il est clair que la détente adiabatique de Joule-Thomson s'effectue à enthalpie constante (compte tenu du fait que  $de_c \ll v dp$ ). On peut aussi retrouver les équations intégrales du mouvement d'un fluide isentropique dans une conduite.

#### a. ECOULEMENT ISENTROPIQUE D'UN LIQUIDE

$$\delta w = 0 \quad (\text{pas de travail}).$$

$$\delta q = 0 \quad (\text{écoulement adiabatique})$$

$$dh = v dp \quad (ds = 0) \quad (\text{écoulement isentropique})$$

$$\rho = \frac{1}{v} = \text{cte}$$

Et (17) devient :

$$(19) \quad \frac{dp}{\rho} + \frac{U^2}{2} + g dz = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{\rho} + \frac{U^2}{2} + g z = \text{cte}$$

où  $U$  est la vitesse du fluide.

C'est l'équation de Bernoulli.

#### b. ECOULEMENT ISENTROPIQUE D'UN GAZ

$\delta w = \delta q = 0$  pour les mêmes raisons qu'en (a). De plus, on peut négliger le terme devant  $g dz$  compte tenu des vitesses importantes que l'on peut avoir, devant  $de_c$ .

$$(20) \quad dh + d\left(\frac{U^2}{2}\right) = 0$$

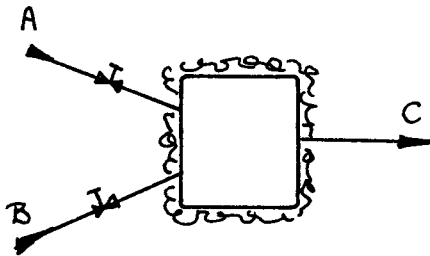
$$h + \frac{U^2}{2} = C^{\text{te}}$$

Et en posant :

$$h_i = h + \frac{U^2}{2} \quad \text{où } h_i \text{ est l'enthalpie totale.}$$

On conclut que l'écoulement d'un gaz en conduite s'effectue à enthalpie totale constante.

c. MELANGEUR.



On est souvent confronté à des problèmes de mélange de fluide entrant à des conditions différentes de températures et de pressions. Considérons le cas de la figure. Un bilan de masse et d'énergie permet de connaître les conditions en **C** à partir des conditions d'entrées en **A** et **B**

$$\text{Bilan de masse :} \quad \dot{m}_A + \dot{m}_B = \dot{m}_C$$

$$\text{Bilan d'énergie :} \quad \dot{m}_A h_A + \dot{m}_B h_B = \dot{m}_C h_C$$

Cette dernière relation résulte de l'application de (15.a), en remarquant que  $w$  et  $q$  sont nuls. Il vient donc :

$$h_C = \frac{\dot{m}_A h_A + \dot{m}_B h_B}{\dot{m}_A + \dot{m}_B}$$

relation qui permet de calculer  $T_C$  si la pression à laquelle on a détendu les fluides à l'entrée est connue.

## EXERGIE

*On se propose dans ce chapitre de mettre en évidence l'existence d'une nouvelle fonction qui caractérise l'état énergétique d'un système par rapport à une source ; ceci afin d'effectuer des bilans, en quantifiant toutes les formes d'énergie en présence, en travail équivalent.*

---



## 1. INTRODUCTION À LA NOTION D'EXERGIE

Il y a déjà quelques années qu'est apparue dans la littérature scientifique spécialisée, une notion connue sous les différentes définitions suivantes :

- coénergie et coenthalpie
- énergie utilisable
- fonction de Darieus

On admet généralement le néologisme d'"exergie", pour définir cette nouvelle fonction. Mais quelle est son utilité et qu'est-ce qui peut motiver son introduction ?

Un moyen de mettre ceci en évidence est de montrer à quelles lacunes conduit l'analyse des bilans au sens du premier principe.

Considérons le problème fondamental suivant : on dispose d'une source chaude à la température  $T_I$  susceptible de fournir un débit de chaleur  $\dot{Q}_I$ , à une machine thermique. Le milieu ambiant constitue une source froide à la température  $T_{II}$  ( $< T_I$ ).

On a montré qu'il est possible de produire un travail moteur tel que la puissance  $P$  développée par la machine, vérifie la relation de conservation exprimée par le premier principe :

$$(1) \quad P + \dot{Q}_I + \dot{Q}_{II} = 0$$

où  $\dot{Q}_{II}$  est le débit de chaleur rejetée à la source  $T_{II}$ , et où  $P$  est négatif selon la convention de signe adoptée.

La relation ci-dessus exprime une équivalence entre  $\dot{P}$  et  $\dot{Q}$ , du fait des dimensions de ces grandeurs qui sont quantifiées avec les mêmes unités. On est conduit tout naturellement, à analyser le fonctionnement de la machine en comparant l'énergie reçue, à l'énergie fournie, ce qui conduit à la définition du rendement thermodynamique :

$$(2) \quad \eta_{th} = \left| \frac{\dot{P}}{\dot{Q}_I} \right|$$

On a montré précédemment que  $\dot{Q}_{II}$  était négatif, ce qui conduit au bilan :

$$(3) \quad |\dot{P}| + |\dot{Q}_{II}| = |\dot{Q}_I|$$

et donc à  $\eta_{th} < 1$ . Cette simple constatation permet de ne pas être choqué lorsqu'on assimilera  $\eta_{th}$  à un rendement.

Supposons maintenant, que nous ayons à faire à un problème de chauffage d'une enceinte à la température  $T_I'$  à l'aide d'une pompe à chaleur. Le bilan (1) reste le même, ainsi que (2), puisque  $\dot{P} > 0$ ,  $\dot{Q}_{II} > 0$ ,  $\dot{Q}_I' < 0$ . Il est alors tout à fait normal de définir un rendement en comparant l'énergie reçue  $\dot{Q}_I'$  à celle fournie par l'utilisateur  $\dot{P}$

$$(4) \quad \eta'_{th} = \left| \frac{\dot{Q}_I'}{\dot{P}} \right|$$

Compte tenu de (3), (4) définit un coefficient  $\eta'_{th} > 1$ ; on a alors recours à un artifice de langage pour masquer le paradoxe, en appelant coefficient de performance le rapport  $\eta'_{th}$ .

C'est que, tout simplement, (3) et (4) ne définissent pas des rendements au sens classique que l'on attribue à cette définition.

On peut en effet s'en convaincre par l'examen du cas suivant : considérons une machine de Carnot réversible, fonctionnant entre  $T_I$  (source chaude) et  $T_{II}$  (milieu ambiant).



Fonctionnant dans une première phase, dans le sens moteur, cette machine fournirait pendant le temps  $\tau$ , l'énergie mécanique :

$$|W| = \eta_H \cdot \dot{Q}_I \cdot \tau$$

avec pour  $\eta_H$  une valeur qui ne dépend que de la température des sources en présence, c'est-à-dire :

$$\eta_H = \eta_c = 1 - \frac{T_{II}}{T_I}$$

Fonctionnant dans une seconde phase, dans le sens récepteur et consommant l'énergie mécanique précédemment produite, la machine restitue la quantité de chaleur  $Q'_I$  telle que :

$$Q'_I = \eta'_H \cdot W$$

et compte tenu des résultats du chapitre précédent :

$$\eta'_H = \frac{1}{\eta_c} = \frac{1}{1 - \frac{T_{II}}{T_I}}$$

D'où la conclusion importante :

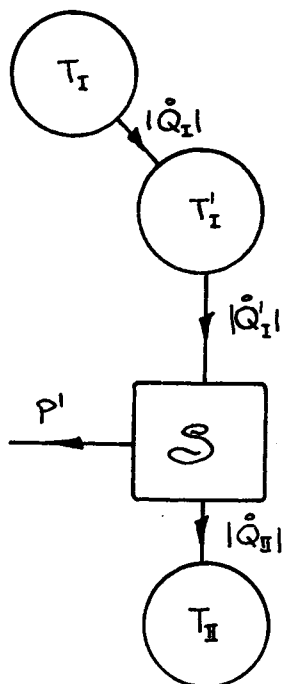
$$|Q'_I| = |\dot{Q}_I \cdot \tau|$$

Le bilan de la source  $T_I$  est équilibré, elle a perdu dans la première phase  $|Q_I| = |\dot{Q}_I \tau|$  et elle a gagné dans la deuxième phase  $|Q'_I| = |Q_I|$ .

Où sont dans ces conditions, les pertes que laissent supposer la valeur inférieure à 1 de  $\eta_H$  ? En fait, il n'y a pas eu de pertes, et c'est en cela que la notion de rendement thermodynamique est trompeuse.

Examinons maintenant le cas suivant :

Considérons trois sources, telles que  $T_I > T'_I > T_{II}$  où  $T_{II}$  est la température du milieu ambiant.



La source  $T_I$  cède à la source  $T'_I$  le débit de chaleur  $\dot{Q}_I$ .

La source  $T'_I$  alimente une machine réversible reliée à la source froide  $T_{II}$  pour produire de l'énergie mécanique.

Si le régime est permanent (pas d'accumulation d'énergie dans  $T'_I$ ) et si la source intermédiaire est correctement isolée thermiquement :

$$|\dot{Q}'_I| = |\dot{Q}_I|$$

Le rendement de la source  $T'_I$  est alors égal à l'unité puisqu'elle restitue une quantité de chaleur égale à celle qu'elle reçoit. En apparence il n'y a pas de pertes. Et pourtant...

La puissance mécanique fournie est égale à :

$$|P'| = \left(1 - \frac{T_{II}}{T'_I}\right) |\dot{Q}_I|.$$

Si la machine avait produit de l'énergie mécanique à partir de la source  $T_I$ , la puissance mise en oeuvre aurait été égale à :

$$|P| = \left(1 - \frac{T_{II}}{T_I}\right) |\dot{Q}_I|.$$

Bien qu'en apparence il n'y ait pas eu de pertes, au sens du premier principe, dans le transfert de chaleur de la source  $T_I$  à la source  $T'_I$ , on peut constater que :

$$|P'| < |P|$$

Il y a eu disparition d'énergie mécanique ; on pourrait dans ces conditions, définir un rendement par le rapport des énergies mécaniques mises en jeu :

$$(5) \quad \eta = \frac{|P'|}{|P|} = \frac{1 - \frac{T_{II}}{T_I}}{1 - \frac{T_{II}}{T_I}}$$

En comparant deux grandeurs qui sont strictement de même nature, la nouvelle définition ne possède aucun caractère ambigu.

En conclusion, on peut donc dire que :

- *Travail et chaleur sont équivalents au sens du premier principe ; ils ne le sont pas au sens du second, puisque toute transformation réversible permettant de passer de l'une à l'autre, met en jeu un coefficient différent de l'unité.*

$$(6) \quad |W| = |Q_I| \left( 1 - \frac{T_{II}}{T_I} \right).$$

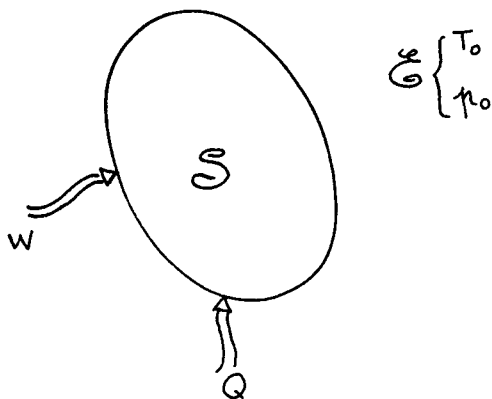
- *Toute chaleur mise en jeu dans une évolution peut-être quantifiée d'après la relation ci-dessus, en travail équivalent.*

- *La seule définition de rendement qui ait un sens, doit comparer des énergies évaluées en travail équivalent.*

*L'introduction de la fonction exergie permet précisément d'effectuer cette quantification : comme le montre la relation (6), elle ne sera pas indépendante de  $T_{II}$ , température du milieu ambiant, et plus généralement de l'état thermostatique de ce milieu vers lequel tout système tend de manière spontanée.*

## 2. EXERGIE D'UN SYSTÈME FERMÉ

### a. DEFINITION



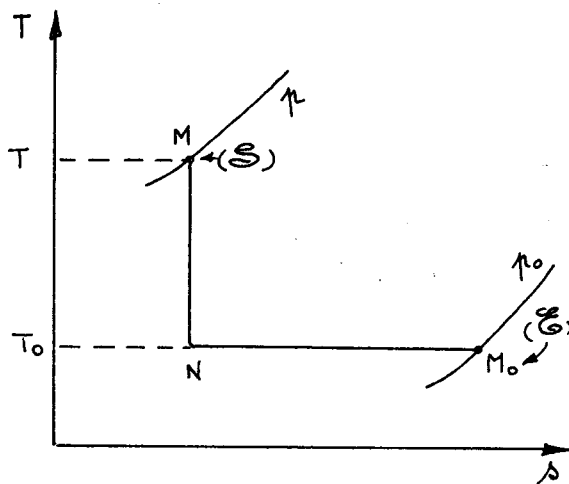
Soit un système fermé  $S$  susceptible d'évoluer et d'échanger avec le milieu extérieur, travail et chaleur.

De même qu'une masse d'eau contenue dans un réservoir en altitude possède par rapport au niveau de la mer, une énergie potentielle, utilisable en travail ; de même le système  $S$  possède, par rapport au milieu extérieur  $E$ , une énergie potentielle (\*).

Il est en effet toujours possible de trouver une transformation thermodynamique, permettant de ramener le système  $S$  en équilibre avec  $E$ . Le travail échangé peut ainsi être pris comme une mesure de cette énergie "potentielle". Il est bien évident alors que, puisqu'il existe une infinité d'évolutions possibles, le travail mis en jeu ne peut être pris pour définition de l'énergie "potentielle" intrinsèque de  $S$ . On doit alors remarquer qu'il importe surtout de connaître la valeur extrêmu de ce travail, de la même manière que l'énergie potentielle de la masse d'eau, placée à une altitude donnée, est évaluée aussi en travail maximum utilisable, indépendamment du processus réel qui la ramène au niveau de la mer.

Tout le problème consiste à définir la transformation qui permet de ramener  $S$  en équilibre avec  $E$  en mettant en jeu un travail extrêmu. On a vu au chapitre précédent que c'est l'évolution réversible qui satisfait cette condition.

(\*) le mot est pris ici dans son sens large.



On sait qu'elle est unique et qu'elle est représentée dans le diagramme par une adiabatique et une isotherme.

Définissons maintenant le travail utile  $W_u$  d'un système fermé : il est la somme du travail  $W_A$  des forces exercées par les parois sur  $S$  et du travail  $W_{A_0}$  des forces exercées par ces mêmes parois sur  $G$ .

$$W_u = W_A + W_{A_0}$$

Dans une évolution réversible  $R$ ,  $W_A$  et  $W_{A_0}$  s'expriment sans ambiguïté

$$W_{uM} = - \int_R p dv - \int_R p_0 dv_0$$

avec la condition, puisque  $S \cup G$  est isolé :

$$dv + dv_0 = 0$$

De plus, on peut évaluer  $W_A$  en utilisant le premier principe dans l'évolution  $R$ .

$$W_A = E_0 - E - \int_{MM_0} T ds$$

$$W_A = E_0 - E - T_0(S_0 - S)$$

Le travail utile extréum s'écrit donc :

$$(7) \quad W_{uM} = - \left\{ (E - T_0 S + p_0 V) - (E_0 - T_0 S_0 + p_0 V_0) \right\}$$

Il s'exprime par la différence que prend la fonction  $E - T_0 S + p_0 V$  pour l'état d'équilibre avec  $G$ , et l'état initial. Cette fonction est l'exergie du système. Elle est définie à une constante près.

Par définition, on adopte pour la constante, une valeur telle que l'exergie soit nulle dans l'état d'équilibre avec le milieu ambiant. On posera :

$$(8.a) \quad Z = (E - T_0 S + p_0 V) - (E_0 - T_0 S_0 + p_0 V_0)$$

Soit encore par unité de masse :

$$(8.b) \quad \zeta = (e - T_0 s + p_0 v) - (e_0 - T_0 s_0 + p_0 v_0)$$

Le travail utile extréum, s'exprime alors tout simplement par :

$$(9) \quad W_{um} = -(Z - Z_0)$$

On doit remarquer que la fonction introduite n'est pas une fonction d'état puisque'elle dépend de  $T_0$  et  $p_0$ . Elle ne doit pas être confondue avec l'énergie libre  $F$  définie par :

$$F = E - TS + pV$$

qui est une fonction d'état de  $S$ .

Le cas des systèmes ouverts conduit à une définition de l'exergie quelque peu différente, que l'on définira dans le paragraphe suivant.

## b. BILAN D'EXERGIE

On se propose d'examiner si l'exergie est une grandeur conservative comme l'énergie ou la masse.

Pour cela, on considère une évolution quelconque d'un système  $S$ , échangeant avec le milieu extérieur  $\mathcal{E}$ . L'ensemble  $\mathcal{E} \cup S$  est isolé et donc, au cours de l'évolution, la variation d'exergie ne peut être due qu'à une production ou disparition (selon le signe de cette variation) de la grandeur considérée.

A l'évolution du système et du milieu extérieur, on associe les variations d'énergie interne, de volume, d'entropie telles que :

$$dE + dE_o = 0$$

$$dV + dV_o = 0$$

$$dS + dS_o = dS_i$$

où l'indice  $o$  concerne  $\mathcal{E}$  et  $dS_i$  est la production d'entropie vérifiant l'inégalité :

$$dS_i \geq 0$$

La variation d'exergie de l'ensemble  $\mathcal{E} \cup S$  s'écrit :

$$dZ + dZ_o = -T_o (dS + dS_o)$$

en tenant compte de (8). Et donc l'exergie n'est pas une grandeur conservative : la variation  $dZ_i$  totale s'exprime par :

(10)

$$dZ_i = -T_o dS_i$$

*Tout système qui est le siège d'une production d'entropie (processus dissipatifs), voit son exergie diminuer. L'exergie d'un système isolé ne peut donc que décroître. Tout processus spontané (irréversible) conduit donc un système à une diminution d'exergie jusqu'à ce que celle-ci soit nulle.*

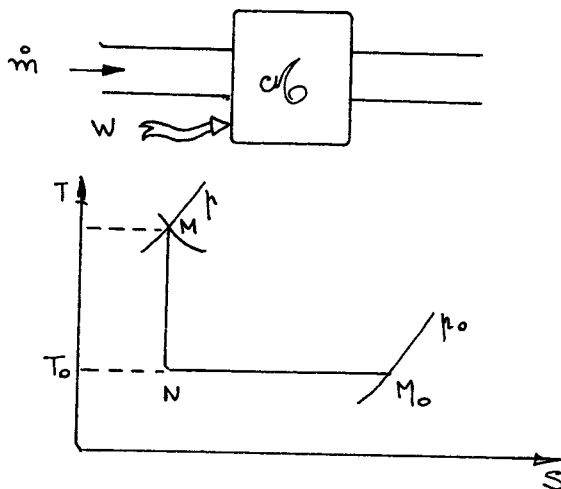
Il est important de noter dans ces conditions que la relation (10) constitue une évaluation des pertes, soit à travers de la production d'entropie  $ds_i$ , soit à travers la disparition d'exergie  $dZ_i$ . L'avantage du raisonnement "exergétique" est que cette évaluation est quantifiée par une grandeur qui a la dimension d'une énergie : autrement dit,  $dZ_i$  mesure les pertes d'énergies dans une évolution : ces pertes sont proportionnelles à la production d'entropie  $ds_i$  et à un facteur qui est la température du milieu ambiant.

On notera aussi que  $ds_i$  constitue une mesure intrinsèque des pertes au cours d'une évolution, alors que  $dZ_i$ , n'est pas indépendant du milieu extérieur.

### 3. EXERGIE D'UN SYSTÈME OUVERT À FLUX PERMANENT DE MASSE

#### a. DEFINITION

On est amené à définir l'exergie d'un système à flux permanent de masse différemment de la relation (8) puisque l'expression du travail utile n'est pas la même que pour un système fermé. Reprenons le schéma de principe ci-contre.



Le travail utile est naturellement identique à celui définissant les relations (15) et (16) du chapitre précédent.

Evaluons le travail utile extréum, c'est à dire, celui qui est échangé au cours d'une évolution réversible.



Le fluide rentre dans la machine  $u_0$  dans un état représenté par le point figuratif  $M$  sur le diagramme  $(T,S)$  il ressort dans l'état représenté par le point figuratif  $M_0$ , en équilibre avec le milieu extérieur.

En appliquant l'équation de conservation de l'énergie entre les conditions de sortie et les conditions d'entrée, on peut écrire :

$$W_{u_M} = H_0 - H - Q \quad (*)$$

L'évolution réversible  $MNM_0$ , conduit à l'évaluation du terme  $Q$  :

$$Q = \int_{NM_0} T_0 ds = T_0 (S_0 - S_M) = T_0 (S_0 - S)$$

Et l'expression de  $W_{u_M}$  devient :

$$(11) \quad W_{u_M} = - \left\{ (H - T_0 S) - (H_0 - T_0 S_0) \right\}$$

On introduit donc de la même manière la fonction  $H - T_0 S$  qui est aussi l'exergie du fluide à l'entrée du système, à une constante additive près. Par convention la constante est telle que l'exergie soit nulle lorsqu'on a équilibre avec le milieu ambiant de sorte que la nouvelle fonction  $X$  introduite, s'écrit :

(12.a)

$$X = (H - T_0 S) - (H_0 - T_0 S_0)$$

Soit encore par unité de masse :

(12.b)

$$\xi = (h - T_0 s) - (h_0 - T_0 s_0)$$

(\*) On convient de prendre le fluide à l'entrée et à la sortie dans les conditions d'arrêt et au même niveau dans le champ de pesanteur.

Le travail utile maximum s'exprime alors par :

$$(13) \quad W_{uM} = -(X - X_0) = -X \quad (X_0 = 0)$$

On remarquera aussi que  $X$  n'est pas une fonction d'état et qu'elle ne doit pas être confondue avec l'enthalpie libre  $G$ , définie par :

$$G = H - TS$$

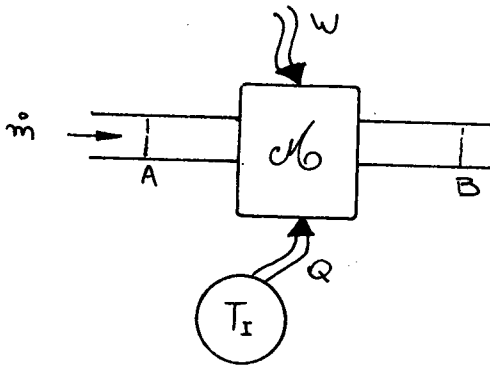
et avec laquelle  $X$  s'identifie uniquement dans un processus isotherme à la température  $T_0$  du milieu extérieur.

#### b. BILAN D'EXERGIE

Il n'est pas nécessaire de reprendre le raisonnement qui conduit à l'expression (10) : il est, dans le cas d'un système ouvert, strictement identique et conduit au même résultat :

$$(14) \quad dx_i = -T_0 ds_i$$

En contrepartie, comme les cas les plus intéressants concernent les évolutions dans les machines, il est utile de détailler le bilan d'exergie dans une évolution quelconque  $T_{AB}$ .



L'un des objectifs essentiels est bien sûr de pouvoir comptabiliser les pertes d'exergie  $\Delta X_i$  au cours de l'évolution.

A partir de l'équation traduisant la conservation de l'énergie, on écrira :

$$H_B - H_A = W + Q$$

expression où l'on prend le fluide dans les conditions d'arrêt. En introduisant  $X$ , il vient :

$$(15) \quad X_B - X_A = W + Q - T_0 (S_B - S_A)$$

le terme de gauche représente la variation d'exergie du fluide à la traversée de la machine, le terme de droite, ce qui la fait varier. Il est alors nécessaire de reconnaître, puisque  $X$  n'est pas une grandeur conservative, qu'est-ce qui fait varier l'exergie par apport externe (travail, chaleur) et par action interne (disparition). Il faut alors écrire le bilan d'entropie  $S_B - S_A$ , en tenant compte de :

$$dS = dS_e + dS_i$$

relation dans laquelle  $dS_e$  est le flux d'entropie par les parois, associé au flux de chaleur, et  $dS_i$  la production interne. Pour évaluer  $dS_e$  remarquons que si  $\delta Q$  est la chaleur fournie à  $\alpha_b$  par  $T_I$ ,  $\delta Q_I$  est la chaleur fournie à  $T_I$  par  $\alpha_b$ . La source étant en évolution réversible :

$$\delta Q = -\delta Q_I = -T_I dS_I$$

mais  $dS_e = -dS_I$  puisque la production d'entropie a été localisée dans  $\alpha_b$ , donc :

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T_I}$$

Et la relation (15) devient :

$$(16) \quad X_B - X_A = W + Q \left(1 - \frac{T_0}{T_I}\right) - T_0 \Delta S_i$$

En se limitant à une seule source externe, l'équation montre que l'exergie varie par suite :

- de flux associés au travail et à la chaleur. On note que le travail est de l'exergie pure et doit être compté comme tel, et que la chaleur pondérée par le facteur  $1 - \frac{T_0}{T}$ , est aussi de l'exergie.

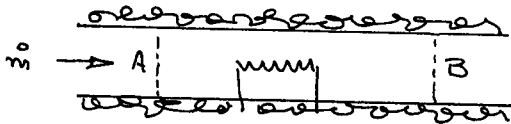
- d'un puit dont l'effet est de faire disparaître l'exergie.

On peut alors définir un rendement exergetique, en rapportant l'exergie utile à l'exergie fournie, en insistant sur le fait que c'est le seul rendement qui ait une réalité physique profonde. Ainsi on posera :

$$(17) \quad \eta_{ex} = \frac{\text{exergie récupérable}}{\text{exergie introduite}}$$

Deux exemples vont montrer les applications de (17) dans des situations différentes.

On veut chauffer de l'eau avec une résistance électrique délivrant une puissance  $\mathcal{P}$ , l'eau circulant dans une canalisation où les pertes de charge sont négligées. On utilise pour cela de l'eau qui en A est à la température  $T_A$ .



On peut donc connaître la température en B en appliquant le théorème de conservation de l'énergie :

$$\mathcal{P} = (h_B - h_A) \dot{m} \quad \Rightarrow \quad h_B = c_p T_B = c_p T_A + \frac{\mathcal{P}}{\dot{m}}$$

L'état du fluide étant connu en sortie, le rendement exergetique, s'écrira :

$$\eta_{ex} = \frac{X_B}{X_A + \mathcal{P}}$$

soit encore :

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{T_0 (A_B - A_A)}{X_A + \mathcal{P}/\dot{m}}$$

Pour l'eau, comme l'évolution est à  $p$  constant :

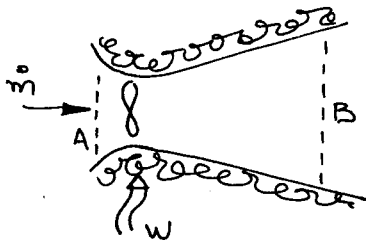
$$\Delta_B - \Delta_A = \int_{AB} c_p \frac{dT}{T} \approx c_p \log \frac{T_B}{T_A}$$

qui est la production d'entropie .

Le rendement s'exprimera donc après calcul par :

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{T_0 \log \frac{T_B}{T_A}}{T_B - T_0 - T_0 \log \frac{T_B}{T_0}} = 1 - \frac{\log \frac{T_B}{T_A}}{\left(\frac{T_B}{T_0} - 1\right) - \log \frac{T_A}{T_0}}$$

Un autre exemple est celui de la turbine à gaz où les gaz sont rejetés dans l'atmosphère. Les gaz rentrent en A (débit  $\dot{m}$ ) et sortent



en B après détente au cours de laquelle le gaz a cédé de l'énergie à la roue sur laquelle est prélevé un travail utile  $W$  . Dans le cas présent, et à l'inverse de ce que nous avons précédemment, l'exergie

en B est inutilisée de sorte que le rendement s'écrit :

$$\eta_{ex} = \frac{W}{X_A}$$

avec naturellement :  $W = H_B - H_A$  (les enthalpies et exergies sont prises aux points d'arrêt du fluide amont et aval, de sorte que les énergies cinétiques n'interviennent pas).<sup>(\*)</sup>

$$\eta_{ex} = \frac{h_B - h_A}{(h_A - h_0) - T_0 (\Delta_A - \Delta_0)}$$

La relation (17) définissant  $\eta_{ex}$  ne peut être explicitée que dans un cas concret où sont bien définis les quantités fournies, et les quantités utilisées.

(\*) Ceci revient en fait à raisonner en termes d'enthalpies totales et exergies totales.  $(H + \frac{U^2}{2}$  et  $X + \frac{U^2}{2}$ ).



## LES TRANSFORMATIONS ET LES DIAGRAMMES

*Ce chapitre est consacré plus particulièrement aux transformations que peuvent subir les systèmes fluides homogènes dans les machines. On mettra en évidence auparavant la notion de transformation polytropicque, à travers laquelle on pourra reconnaître selon la valeur de l'exposant polytropicque toutes les autres transformations. Puis on étudiera les diagrammes  $T, \Delta$  et  $P, \Delta$  qui sont les plus employés dans la pratique. Ensuite on examinera avec plus de détails les compressions et les détentes en définissant des rendements qui leur sont propres.*

---





## 1. LA TRANSFORMATION POLYTROPIQUE

Soit une transformation la plus générale possible, il est possible de définir une chaleur massique  $c$  à partir de la chaleur  $\delta Q$  fournie et de la variation de température  $dT$ .

$$(1) \quad c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}$$

$c$  est appelée chaleur massique pour la transformation considérée.

Si de plus l'évolution est réversible, alors :

$\delta Q = Tds$  et :

$$(2) \quad c = \frac{T}{m} \cdot \frac{ds}{dT}$$

Il est clair que  $c$  dépend :

- de la nature du système ;
- du chemin suivi dans l'évolution.

On peut remarquer que  $c$  prend deux valeurs particulières, lorsque  $n$  est constant :  $c_p$  ; et lorsque  $V$  est constant :  $c_v$ .

DEFINITION : Une transformation polytropique est une transformation dans laquelle on peut considérer la chaleur massique  $c$  comme constante.

On ne considèrera maintenant que des évolutions polytropiques réversibles. Dans ces conditions, la relation (3) peut s'écrire :

$c = T \frac{ds}{dT}$  soit encore avec les couples  $T, V$  et  $T, p$  de variables indépendantes.

$$\left(\frac{d\Delta}{dT}\right)_{\text{pol.}} = \left(\frac{\partial\Delta}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial\Delta}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\text{pol.}} = \frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial\Delta}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\text{pol.}}$$

$$\left(\frac{d\Delta}{dT}\right)_{\text{pol.}} = \left(\frac{\partial\Delta}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\Delta}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{pol.}} = \frac{C_P}{T} + \left(\frac{\partial\Delta}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{pol.}}$$

La combinaison de ces deux relations conduit à :

$$\left(\frac{dT}{dT}\right)_{\text{pol.}} / \left(\frac{dV}{dT}\right)_{\text{pol.}} = \left(\frac{dT}{dV}\right)_{\text{pol.}} = \frac{C_P - C_V}{C_P - C_V} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T$$

On définit l'exposant polytropique  $n$  comme étant égal à :

$$(3) \quad \boxed{n = \frac{C_P - C_V}{C_P - C_V}}$$

Dans ces conditions la relation ci-dessus s'écrit :

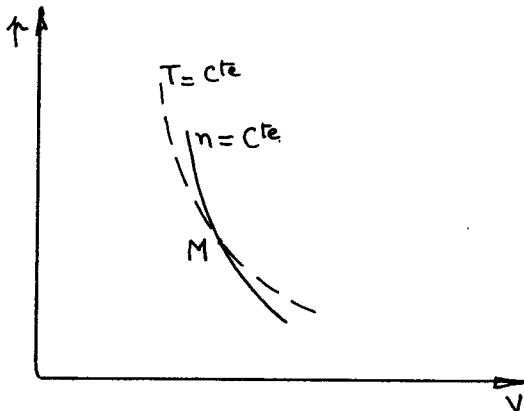
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\text{pol.}} = n \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T$$

(4)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\text{pol.}} = -\frac{n}{V \cdot k_T}$$

sur la polytropique

L'exposant polytropique apparaît ainsi comme le rapport des pentes de la polytrophe et de l'isotherme dans le diagramme de Clapeyron.



Si  $c$  est constant et si  $C_V$  et  $C_P$  peuvent être considérés comme constants, l'exposant polytropique  $n$  est constant. Et (3) s'écrit indifféremment :

$$(5) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_n = n \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T$$

Remarquons que (3) et (4) sont aussi des équations différentielles d'une polytrophe avec les variables indépendantes  $P$  et  $V$ .

## a. TRAVAIL REVERSIBLE DANS UNE EVOLUTION POLYTROPIQUE

L'expression du travail des forces de surface dans une évolution polytropique d'un système fermé s'exprime par :

$$\delta w_A = -p dv \quad (\text{travail élémentaire par unité de masse})$$

qui s'exprime en tenant compte de la relation différentielle (3).

Dans le cas de l'évolution polytropique d'un système ouvert à flux permanent de masse, le travail s'exprime par :

$$\delta w = v dp$$

qui devient compte tenu de (3) :

$$(6) \quad \delta w = -\frac{n}{k_T} dv$$

qui s'intègre connaissant  $n$  et le coefficient de compressibilité isotherme.

## b. LES TRANSFORMATIONS USUELLES CONSIDEREES COMME POLYTROPIQUES

Toutes les transformations usuelles peuvent être considérées comme des évolutions polytropiques particulières. On examine donc successivement les évolutions adiabatiques, isothermes, isobares et isochores.

- adiabatique : comme il s'agit ici de transformations réversibles, c'est aussi une évolution isentropique. Soit  $ds = 0$ , donc (2) devient :  $c = 0$ , et l'exposant :

$$(7) \quad n = \gamma$$

La relation (3) devient :

$$(8) \quad \frac{dP}{dV} = \gamma \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

Une isentropique est plus pentue qu'une isotherme dans le diagramme  $P, V$  puisque  $\gamma > 1$ . On note donc que (5) devient :

$$(9) \quad \boxed{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \gamma \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

relation que l'on aurait pu retrouver directement en exprimant le terme :

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$$

Le travail sera donc :

$$(10) \quad \delta w = - \frac{\gamma}{k_T} dV$$

- isotherme : puisque  $dT=0$  et comme  $\delta q$  a une valeur finie, il faut que  $C \rightarrow \infty$ . Et donc :

$$(11) \quad \eta = 1$$

Ce qui confirme bien la relation (3). Et le travail utile sera :

$$(12) \quad \delta w = - \frac{dV}{k_T}$$

- isobare ( $P = C^te$ ) : dans ce cas  $C$  prend la valeur  $C_P$  et l'exposant devient :

$$(13) \quad \eta = 0$$

Le travail utile sera :

$$(14) \quad \delta w = 0$$

- isochore ( $V = C^te$ ) : pour une évolution à  $V$  constant,  $c = C_v$  et l'exposant polytropique sera :

$$(15) \quad n \rightarrow \infty$$

Le travail utile s'exprime en tenant compte de la définition :

$$\delta w = v dp$$

expression qui peut s'intégrer sur une évolution  $R_{AB}$  et donne :

$$(16) \quad w_{AB} = v (p_B - p_A)$$

#### c. APPLICATION EN CAS DU GAZ PARFAIT

Dans le cas du gaz parfait ces expressions se simplifient et de l'équation (4), on peut tirer l'équation d'un polytropique en remarquant que si  $c$  est constant,  $n$  est bien constant. En utilisant l'une des expressions d'état pour exprimer  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$  il vient :

$$\frac{dp}{dv} = -n \frac{p}{v}$$

qui donne :

$$(17) \quad \boxed{p v^n = C^te}$$

Comme on utilise plus fréquemment les variables indépendantes  $p, T$ , en employant l'équation d'état du gaz, (17) devient :

$$(18) \quad \boxed{\frac{T}{p^{\frac{n-1}{n}}} = C^te}$$

L'expression du travail utile s'intègre sur un chemin réversible

$$w_{AB} = - \int_{AB} n p dv = \int_{AB} v dp$$

On trouve tous calculs faits :

$$(19) \quad w_{AB} = \frac{n}{n-1} n T_A \left( \tau^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right)$$

où  $\tau = \frac{p_B}{p_A}$  est le rapport de pressions (taux de compression ou de détente).

En tenant compte de (18) on peut aussi mettre (19) sous la forme :

$$(20) \quad w_{AB} = \frac{n}{n-1} n (T_B - T_A)$$

Dans le cas des évolutions particulières que nous avons indiquées, on peut utiliser ces résultats généraux :

- adiabatique : l'équation générale d'une adiabatique réversible (ou isentropique) d'un gaz parfait sera donc :

$$(21) \quad p v^\gamma = \text{cte} \quad \text{ou} \quad \frac{T}{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = \text{cte}$$

Et le travail :

$$(22.1) \quad w_{AB} = C_f T_A \left( \tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad \text{ou}$$

$$(22.2) \quad w_{AB} = C_f (T_B - T_A)$$

- isotherme : l'équation générale est bien sûr :

$$(23) \quad p v = cte$$

et le travail doit être déduit directement de l'intégrale de  $v dp$ .

$$w_{AB} = \int_{AB} v dp$$

qui donne :

$$(24) \quad w_{AB} = n T \log \frac{v_B}{v_A}$$

- isobare : on retrouve naturellement la définition  $p = cte$  et  $w_{AB} = 0$

- isochore : on retrouve aussi la définition :  $v = cte$

ou  $v = cte$

et l'expression du travail reste toujours valable :

$$w_{AB} = v (p_B - p_A)$$

Ayant fait de tour d'horizon sur les transformations : on peut étudier leur représentation sur les diagrammes  $(T, p)$  et  $(h, p)$ .

## 2. LE DIAGRAMME $(T, p)$

Ce diagramme thermodynamique est certainement le plus commode à lire et à interpréter. Dans un tel diagramme l'entropie massique  $s$  est portée en abscisse, à partir d'une origine conventionnelle : par exemple pour l'eau on pourra prendre l'origine des entropies au point triple  $t = 0,01^\circ\text{C}$ ,  $p = 6,12 \text{ mbars}$ ). Les températures sont portées en ordonnées soit en degrés Kelvin (échelle absolue) soit en degrés Celsius (ce qui revient à décaler le zéro de l'échelle).

## a. LA REPRESENTATION DES TRANSFORMATIONS

La détermination de l'allure des différentes transformations se ramène en fait au calcul de la pente de la polytropique, dans le diagramme  $(T, \Delta)$

. On recherche donc l'expression de  $\left(\frac{\partial T}{\partial \Delta}\right)_{pl.}$

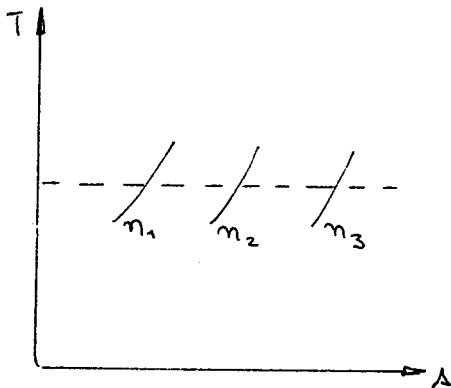
On peut écrire d'après la définition :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \Delta}\right)_{pl.} = \frac{T}{c}$$

D'après la relation (3) :

$$(25) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \Delta}\right)_{pl.} = \frac{T}{C_v} \cdot \frac{1-n}{f-n}$$

On peut dès lors représenter les différentes évolutions et en particulier déduire une première constatation importante. Si  $n, \gamma, C_v$  peuvent être considérés comme constants, sur une isotherme, les pentes des différentes polytropes sont constantes :



$$\left(\frac{\partial T}{\partial \Delta}\right)_{pl.} = f(T)$$

Et l'on voit que sous la réserve précédemment indiquée, les polytropes se déduisent les unes des autres par translation horizontale.

Il est évident que ceci ne peut être considéré vrai aux changements de phase où  $C_v$  et  $\gamma$  varient.

L'équation différentielle d'un polytrope dans le diagramme  $(T, \Delta)$  s'écrit donc :

$$(26) \quad \frac{dT}{T} = \frac{1-n}{C_v(f-n)} \cdot d\Delta$$



Soit encore si  $n, \omega, \gamma$  sont constants :

$$(27) \quad \text{Log} \frac{T}{T_0} = \frac{1-n}{\omega(\gamma-n)} (P - P_0)$$

En particulier on peut conclure pour un certain nombre d'évolutions particulières :

- adiabatique reversible :  $n = \gamma$  et la pente  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_\gamma$  est infinie : c'est bien une isentropique

- isotherme :  $n = 1$  et la pente est nulle

- isobare :  $n = 0$  et :  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_P = \frac{T}{C_P}$

Cette relation permet de déterminer  $C_P$  sur le diagramme  $(T, P)$  par la mesure de la pente sur l'isobare. Il est facile de montrer que si

$P_2 > P_1$ , l'isobare  $P_2$  se trouve à gauche de l'isobare  $P_1$ . On raisonne sur la dérivée partielle  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_P = \frac{\alpha v T}{C_P}$  généralement positive.

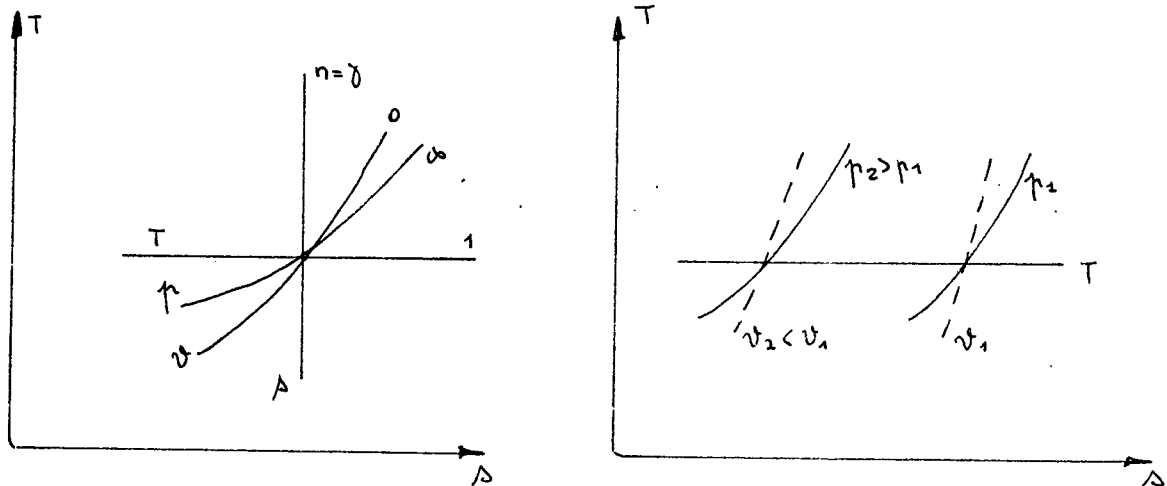
- isochore :  $n \rightarrow \infty$  et :  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{T}{C_V}$

Cette relation permet de déterminer  $C_V$  sur le diagramme. Si  $v_1 > v_2$ , l'isochore  $v_1$  se trouve à droite de l'isochore  $v_2$ .

Remarquons que conformément à la définition de  $C_P$  et  $C_V$  :

$$(28) \quad \gamma = \frac{(\partial T / \partial P)_P}{(\partial T / \partial P)_V}$$

L'isochore est plus pentue que l'isobare et le rapport de leur pente est égale à  $\gamma$ .



Une courbe figure aussi fréquemment sur le diagramme  $(T, \Delta)$  c'est l'isenthalpe.

La pente peut être déterminée de la même manière :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \Delta}\right)_h = \left(\frac{\partial T}{\partial \Delta}\right)_p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial \Delta}\right)_h$$

En tenant compte de la relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\Delta = \left(\frac{\partial v}{\partial \Delta}\right)_p = \frac{\alpha v T}{c_p}$$

Et comme d'autre part :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \Delta}\right)_h = -\frac{T}{v} \quad , \text{ il vient :}$$

$$(29) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \Delta}\right)_h = \frac{T}{c_p} (1 - \alpha T)$$

La pente de l'isenthalpe est fonction du coefficient de dilatation isobare du gaz.

Pour un gaz de Berthelot par exemple pour lequel :

$$\alpha = \frac{1}{T} + \frac{1}{v} \left( b' - \frac{b}{T} \right)$$

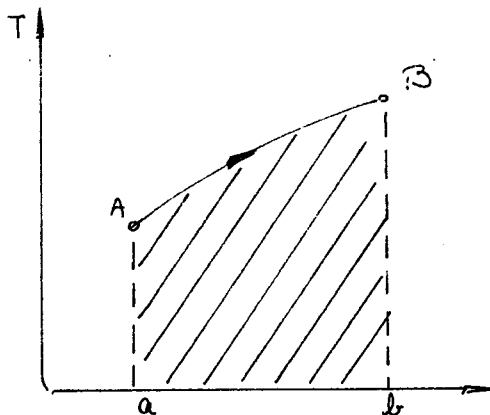
$$\text{On voit que :} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \Delta}\right)_h = \frac{T}{v c_p} \left( \frac{b}{T} - b' \right)$$

a un signe qui dépend de celui de  $\frac{b}{T} - b'$

En rapprochant cette constatation des commentaires faits sur la détente de Joule-Thomson, il est clair que pour la température d'inversion  $T_i$ ,  $(\partial T / \partial p)_h$  est nul et l'isenthalpe présente alors un maximum.

#### b. L'EVALUATION DE TRAVAUX ET CHALEURS REVERSIBLES.

On se limitera aux évolutions ne donnant pas lieu à des variations notables d'énergie cinétique ou potentielle.



Supposons connu et tracé dans le diagramme  $(T, s)$ , le chemin de l'évolution réversible. Dans ces conditions l'évaluation de la chaleur par unité de masse se fait directement en remarquant que :

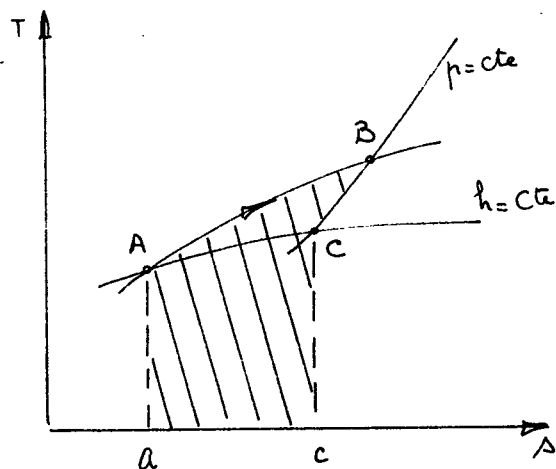
$$q_{AB} = \int_{AB} T ds$$

Or l'intégrale  $\int_{AB} T ds$  a pour mesure l'aire hachurée entre la courbe AB et l'axe des abscisses, comptée positivement lorsqu'elle est parcourue dans le sens trigonométrique inverse. On écrira :

$$(30) \quad q_{AB} = \text{Aire } (ABba)$$

Le travail se détermine au moyen d'une aire de la même manière. En effet le travail utile s'écrit :

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



d'après l'expression du premier principe pour une machine à flux permanent de masse.

Faisons passer une isenthalpe par A et une isobare par B. Elles se coupent en C. On peut écrire :

$$h_B - h_A = h_B - h_C$$

Et d'autre part sur la transformation isobare CB on écrira :

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

puisque sur l'isobare  $w_{CB} = 0$

$$w_{AB} = q_{CB} - q_{AB} = q_{CB} + q_{BA}$$

$$w_{AB} = \int_{CB} T dA + \int_{BA} T dA$$

$$w_{AB} = \int_{CBA} T dA$$

Et le travail sera donc égal à l'aire sous la courbe CBA . Donc :

$$(31) \quad w_{AB} = \text{Aire} (CBAac)$$

### c. LE DIAGRAMME $(T, A)$ DU GAZ PARFAIT

Pour un gaz parfait l'équation (26) est valable sans restriction pour les polytropes. Il est clair que ce sont des exponentielles d'équation :

$$(32) \quad T = T_0 \cdot \exp \left\{ \frac{1-n}{C_v(\gamma-n)} (A - A_0) \right\} \quad 0 \text{ est un point de la polytrophe}$$

En particulier les isobares ont pour équation :

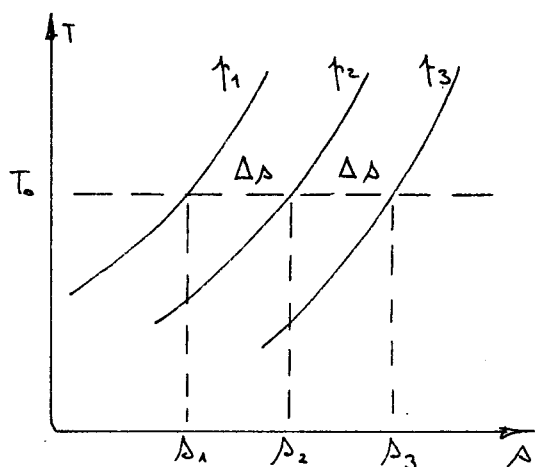
$$(33) \quad T = T_0 \cdot \exp \left\{ \frac{A - A_0}{C_p} \right\}$$

Et les isochores :

$$(34) \quad T = T_0 \cdot \exp \left\{ \frac{A - A_0}{C_v} \right\}$$

Les isenthalpes sont naturellement des horizontales puisque  $h$  ne dépend que de  $T$ .

Puisque les différentes polytropes se déduisent l'une de l'autre par translation il est intéressant de savoir comment sont disposés les isobares et les isochores.



On peut par exemple décider d'espacer régulièrement d'une quantité  $\Delta p$  les isobares, à une certaine température

$T_0$ . Dans ces conditions en utilisant l'expression de l'entropie en fonction de  $p$  et  $T$  il vient :

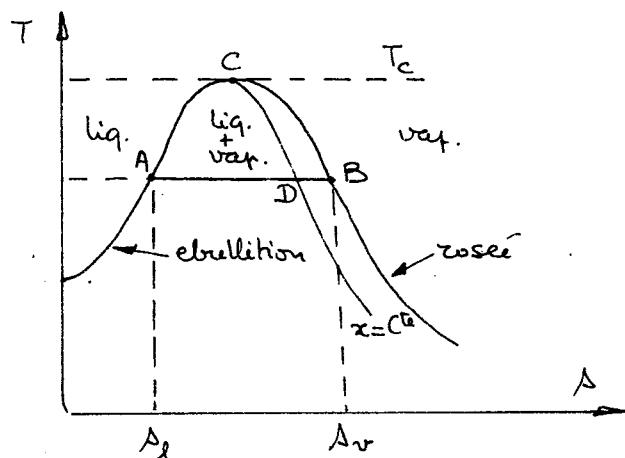
$$p_2 - p_1 = c_p \cdot \log \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \Delta p$$

$$p_3 - p_2 = c_p \cdot \log \left( \frac{p_3}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \Delta p$$

Donc  $p_2/p_1 = p_3/p_2$ . Avec  $p_1 > p_2 > p_3$ . Les isobares sont en progression géométrique de raison :  $\exp\left(\frac{\Delta p}{p}\right)$ . On montrerait la même chose pour les isochores. Mais celles-ci sont disposées en ordre croissant de la gauche vers la droite.

#### d. LE CHANGEMENT DE PHASE DANS LE DIAGRAMME $(T, p)$

On ne s'intéressera ici qu'au changement de phase liquide-vapeur. Le diagramme  $(T, p)$  est muni dans la zone de vapeur humide de la courbe de saturation comportant à gauche la branche d'ébullition, à droite la branche de rosée.



Le sommet de la courbe est le point critique, et l'isotherme tangente en à la courbe de saturation est l'isotherme critique.

Les conclusions de l'équilibre liquide-vapeur permettent donc de voir que dans la zone de vapeur humide, les isobares sont horizontales.

De plus, remarquons que la chaleur latente  $L_w$  est la chaleur dans une transformation telle que  $AB$

$$L_w = q_{AB} = \int_{AB} T dA$$

$$L_w = T_e (p_v - p_l)$$

Soit encore :

$$L_w = T_e \cdot \overline{AB}$$

(où la longueur  $\overline{AB}$  est mesurée dans les unités de l'axe horizontal)

Le diagramme  $(T, A)$  comporte en plus dans la zone de vapeur humide des isotitres. Soit  $D$  un point de la courbe isotitre, appartenant au segment  $AB$ . On sait que :

$$q_{AD} = \alpha \cdot L_w = \alpha \cdot T_e (p_v - p_l) = \alpha \cdot T_e \cdot \overline{AB}$$

D'autre part :

$$q_{AD} = \int_{AD} T dA = T_e (p_x - p_l) = T_e \cdot \overline{AD}$$

Donc :

$$(36) \quad \alpha = \frac{\overline{AD}}{\overline{AB}}$$

Les isotitres sont les lieux des points partageant les segments  $\overline{AB}$  en deux segments de rapport constant.

### 3. LE DIAGRAMME $(h, A)$

Sur ce diagramme sont portés les entropies massiques  $A$  en abscisse à partir d'une origine conventionnelle et enthalpies massiques  $h$  en ordonnée à partir de la même origine.

Sont représentés en outre sur un tel diagramme les isothermes, les isobares, les isochores et éventuellement des isotitres dans la région de vapeur humide.

#### a. LA REPRESENTATION DE POLYTROPES

Le calcul de la pente sur la polytrophe donne :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{pd} = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{pd}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_r + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)_p \left(\frac{\partial r}{\partial p}\right)_T = T - \frac{1}{\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_p = v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_r = \frac{C_r}{\alpha T}$$

En tenant compte de la relation (25) il vient :

$$(37) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{pd} = T - \frac{n}{\alpha} \left\{ \frac{\gamma-1}{\gamma-n} \right\}$$

Et l'équation différentielle d'une polytrophe :

$$(38) \quad \frac{dh}{dp} = T - \frac{n}{\alpha} \left\{ \frac{\gamma-1}{\gamma-n} \right\}$$

Dans laquelle il faudrait remplacer  $T$  par sa valeur en fonction de  $h$  et  $p$  pour pouvoir intégrer. Les allures des transformations courantes sont déduites de (37)

- isotherme :  $n=1$  et

$$(39) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T - \frac{1}{\alpha}$$

Les isothermes présentent un extrémum pour  $b = b'T$  , c'est à dire à la température d'inversion de l'effet Joule-Thomson.

- isobares :  $n = 0$  et :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T$$

La pente des isobares croît avec  $T$  et donc avec  $h$  puisque  $h$  est fonction croissante de  $T$ .

- isochores :  $n \rightarrow \infty$  et

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_v = T + \frac{\gamma - 1}{\alpha}$$

Elles sont plus pentues que les isobares.

## b. EVALUATION DES TRAVAUX ET CHALEURS REVERSIBLES

Pour déterminer dans le diagramme  $(h, p)$  chaleurs et travaux il n'existe pas de méthode générale pour une transformation quelconque.

Toutefois, une remarque importante permet de faire un calcul simple dans deux cas particulièrement importants.

- Les échanges de chaleur se font très souvent au cours d'évolutions isobares : c'est le cas dans les foyers, dans les échangeurs, dans les chambres de combustion de turbines à gaz etc... dans une telle évolution notée  $R_{AB}$

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

en négligeant les variations d'énergies cinétique et potentielle.

Or  $w_{AB}$ , le travail utile est nul sur une isobare de sorte que :

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

la détermination de la chaleur se fait par une lecture de deux ordonnées sur le diagramme  $(h, p)$ .

- La deuxième constatation c'est que les échanges de travail se font presque toujours dans des évolutions adiabatiques. C'est le cas de toutes les détenteurs en général, de beaucoup de compression etc...



Dans ces conditions puisque  $q_{AB}$  est nul, en raisonnant comme précédemment, le travail utile devient :

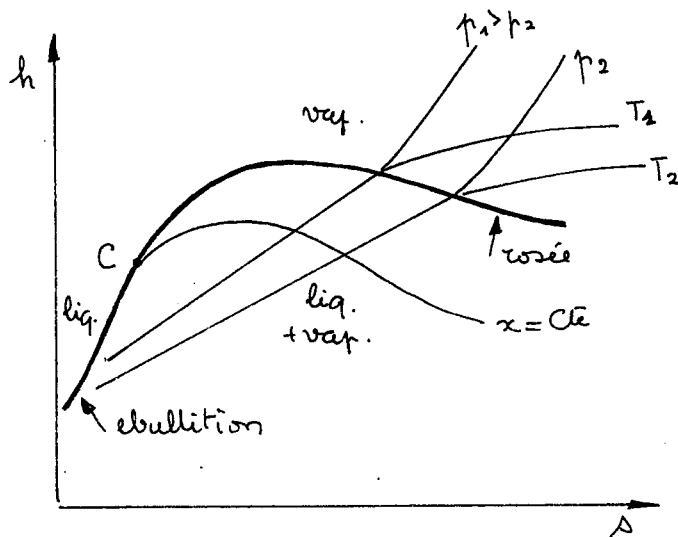
$$w_{AB} = h_B - h_A$$

Et la détermination de  $w_{AB}$  se ramène à la lecture de deux ordonnées.

### c. LE CHANGEMENT DE PHASE DANS LE DIAGRAMME $(h, p)$

On fait remarquer que le diagramme  $(h, p)$  du gaz parfait est le même que le diagramme  $(T, p)$  du même gaz puisque  $h$  et  $T$  sont proportionnels.

Dans la zone de vapeur humide correspondant au changement de phase liquide vapeur il y a lieu de préciser la forme des isobares et isotitres.



Notons que la courbe de saturation a une forme particulière et que le point critique ne se trouve plus au sommet de cette courbe.

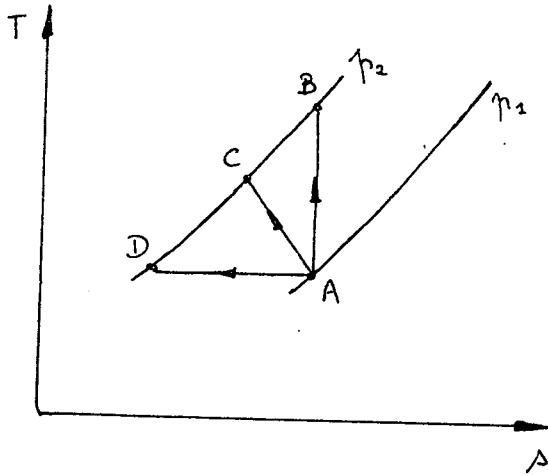
Pour la vapeur humide, isobare et isotherme sont confondues. Or la pente de l'isobare est égale à  $T$ , donc puisque  $T$  est constant sur une isobare de vapeur humide, ces courbes sont des droites de pente  $T$ .

Elles sont donc d'autant plus pentues que l'on se rapproche de la température critique. Notons qu'au passage de la branche de rosée, l'isobare ne subit pas de discontinuité (courbe à dérivée continue) alors que l'isotherme en subit une.

Le diagramme  $(h, p)$  comporte dans la région de vapeur humide un réseau d'isotitres issues du point critique.

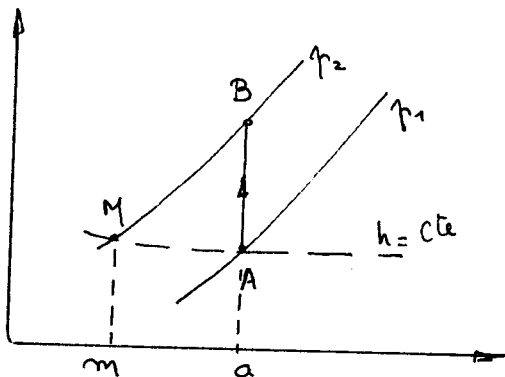
## 4. LES COMPRESSIONS

On étudie dans le diagramme  $(T, \rho)$  quelques compressions et détentees en mettant en évidence des notions de rendement. Pour effectuer la compression d'un fluide, plusieurs chemins sont également possibles.



Soit  $\tau = p_2/p_1$  le rapport des pressions finales et initiales ( $\tau > 1$ ). Soit A le point représentatif de l'état initial du fluide; pour atteindre l'isobare  $p_2$  on a le choix entre une adiabatique, une isotherme ou plus généralement, une polytropique, toutes étant dans le cas le plus favorable, réversibles.

## a. COMPRESSION ADIABATIQUE REVERSIBLE



Elle s'effectue sans échange de chaleur et conformément aux conclusions que nous avons tirées, le travail de compression est représenté par l'aire  $MBAm$ . Soit  $w_p$  ce travail

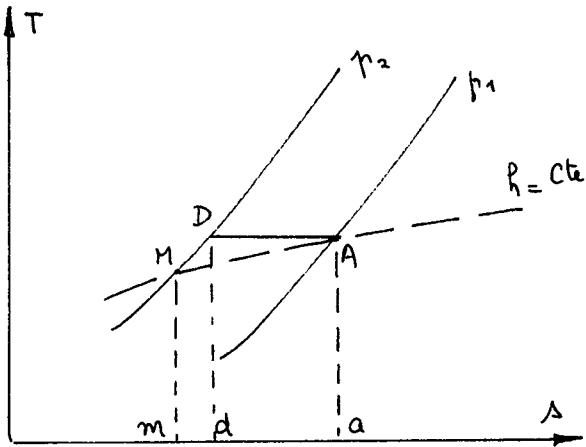
$$(40) \quad w_p = \text{Aire } (MBAm) \quad (w_p > 0)$$

En particulier, si l'on avait à considérer un gaz parfait, le travail de compression serait donné par :

$$(41) \quad w_p = h_B - h_A = c_p (T_B - T_A) = c_p T_A (\tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1)$$

d'après la relation (22).

## b. COMPRESSION ISOTHERME REVERSIBLE



Si la compression se fait à  $T$  constant, le travail utile est représenté conformément au diagramme par l'aire  $MDAam$ . Appelons  $w_T$  ce travail isotherme :

$$(42) \quad w_T = \text{Aire } (MDAam) \quad (w_T > 0)$$

On notera en particulier que la chaleur ne sera plus nulle et :

$$q_T = \int_{AB} T ds = T(\Delta_B - \Delta_A)$$

$$(43) \quad q_T = \text{Aire } (ADda) \quad (q_T > 0)$$

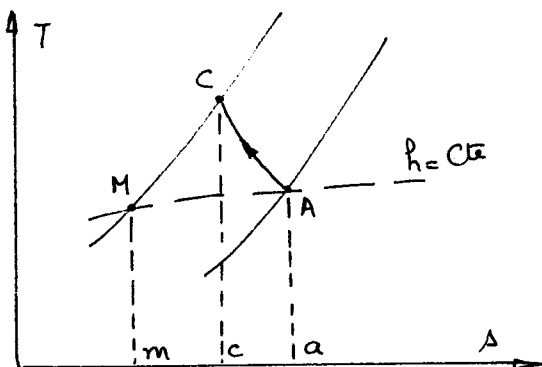
comme  $q_T$  est négatif il est clair qu'une compression isotherme est aussi une compression refroidie.

En particulier pour un gaz parfait :

$$(44) \quad w_T = -q_T = \pi T \log \tau$$

d'après (24) et en tenant compte de  $h_B = h_A$

## c. COMPRESSION POLYTROPIQUE REVERSIBLE



On peut alors examiner une compression qui serait mal refroidie : c'est une polytropique dont le point final se situe sur  $p_2$  entre  $B$  et  $D$ . Soit  $w_p$  le travail. Il vient :

$$(45) \quad w_p = \text{Aire } (MCAam) \quad (w_p > 0)$$

Et la chaleur sera égale à :

$$(46) \quad q_p = \text{Aire } (ACca) \quad (q_p < 0)$$

Remarquons en particulier que l'exposant polytropique d'une telle transformation  $n$  est nécessairement compris entre 1 et  $\gamma$  :

$$1 < n < \gamma$$

De (40), (42), (45) on peut conclure que :

$$(47) \quad w_A > w_p > w_T > 0$$

Et aussi :

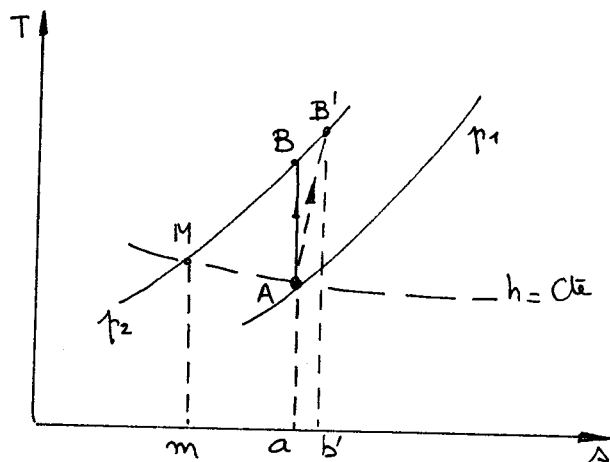
$$(48) \quad q_T < q_p < q_A = 0$$

L'évolution isotherme est celle qui exige le moins de travail et qui est donc du point de vue énergétique la plus favorable. La compression isentropique est par contre la plus défavorable.

Pour un gaz parfait on a bien sûr :

$$(49) \quad w_p = \frac{n}{n-1} n T_A \left( \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right)$$

#### d. COMPRESSION ADIABATIQUE IRREVERSIBLE



Considérons maintenant une évolution à laquelle on a fréquemment affaire il s'agit de la compression adiabatique irréversible. Soit  $T_{AB}$ , une telle transformation. Puisque :  $\delta q = 0$   
 $\Rightarrow dA > 0$  d'après le second principe et le point  $B'$  sera tel que

$$S_{B'} > S_A$$

L'évolution se fait avec une augmentation d'entropie. Traçons la, en traits pointillés. Soit  $w$  le travail dans la transformation  $T_{AB'}$ . Puisque la chaleur est nulle, on peut écrire :

$$(50) \quad w = h_{B'} - h_A$$

or 
$$h_{B'} - h_A = h_{B'} - h_M = q_{MB'} = \int_{MB'} T ds$$

$$(51) \quad w = \text{Aire } (MB'b'm)$$

On peut dès lors comparer cette évolution à une transformation idéale ayant des points communs avec  $T_{AB'}$ . Une première remarque conduit à comparer des transformations adiabatiques, l'une réelle  $AB'$  l'autre réversible  $AB$ .

DEFINITION : Le rendement isentropique de compression est le rapport des travaux dans la compression isentropique et dans la compression adiabatique réelle.

Soit  $\eta_A$  ce rendement :

$$(52) \quad \eta_A = \frac{h_B - h_A}{h_{B'} - h_A} = \frac{\text{Aire } (MBam)}{\text{Aire } (MB'b'm)}$$

Mais on peut aussi comparer  $T_{AB'}$  à une transformation réversible ayant même point initial et final. Dans ces conditions, on compare  $T_{AB'}$  à une polytropicque.

DEFINITION : le rendement polytropicque de compression est le rapport des travaux dans la polytropicque réversible et la transformation réelle ayant même état initial et final.

$$(53) \quad \eta_P = \frac{w_P}{w} = \frac{\text{Aire } (MB'am)}{\text{Aire } (MB'b'm)}$$

Il est clair que cette dernière définition peut s'étendre à une transformation quelconque et non pas seulement à une adiabatique :

$$\eta_P > \eta_A$$

Dans le cas du gaz parfait les rendements s'expriment simplement par :

$$(54) \quad \eta_A = \frac{T_B - T_A}{T_{B'} - T_A} \quad \text{et}$$

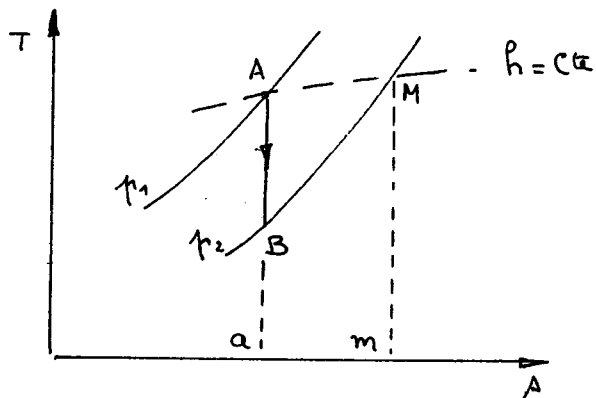
$$\eta_P = \frac{n \gamma (T_{B'} - T_A)}{(n-1) C_p (T_{B'} - T_A)} \quad \text{d'où}$$

$$(55) \quad \eta_P = \frac{n}{n-1} \frac{\gamma-1}{\gamma}$$

## 5. LES DÉTENTES

Les détenteurs se traitent de la même manière que les compressions. Ce sont les transformations qui fournissent généralement le travail moteur des machines. Il est extrêmement rare d'avoir affaire à des détenteurs isothermes et la plupart du temps elles seront adiabatiques ou polytropiques.

### a. DÉTENTE ADIABATIQUE REVERSIBLE



On se propose d'un point A situé en p<sub>1</sub> de rejoindre p<sub>2</sub> par une isentropique. Le rapport :

$$\frac{p_2}{p_1} = \tau \quad \text{est le taux de détente} \\ (\tau < 1)$$

Le travail de détente s'exprime simplement par :

$$(56) \quad w_p = h_B - h_A \quad (w_p < 0)$$

Et l'on a aussi :

$$(57) \quad w_p = \text{Aire (MBAw)} \quad (w_p < 0)$$

Et pour un gaz parfait :

$$(58) \quad w_p = C_p (T_B - T_A)$$

On peut alors se demander si le travail obtenu est maximum et si compte tenu des conditions du milieu on aurait pu obtenir une énergie mécanique plus grande. Les conditions de pression du milieu sont nécessairement  $p_2$  mais généralement la température sera inférieure à  $T_B$ . Situons arbitrairement le point représentatif en 0 sur  $p_2$  et tel que  $T_0 < T_B$

Le travail maximum  $w_{\max}$  est donné par la variation de l'exergie  $g = h - T_0 s$  entre A et 0 .

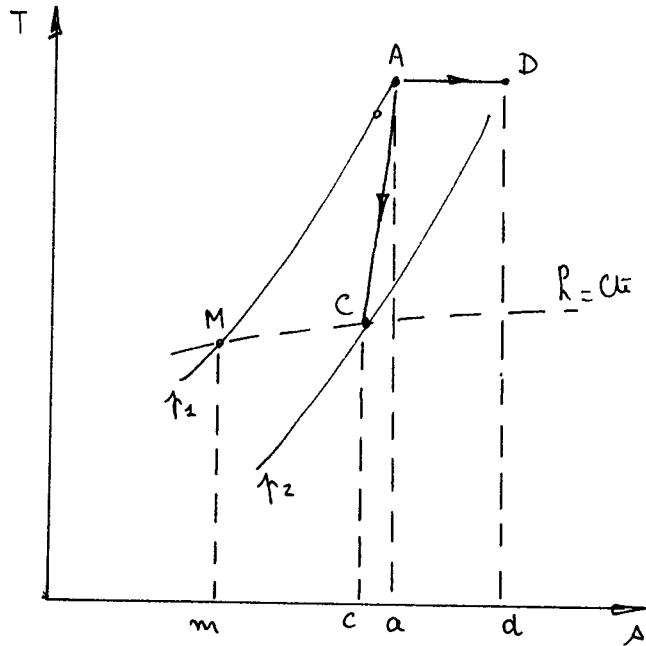
$$(59) \quad w_{\max} = h_0 - h_A - T_0 (s_0 - s_A)$$

On peut alors définir le rendement exergetique de la détente théorique. Soit :

$$(60) \quad \eta_{ex} = \frac{w_p}{w_{\max}} = \frac{h_B - h_A}{h_0 - h_A - T_0 (s_0 - s_A)}$$

En général ce rendement donne une idée non sur la détente elle-même, mais sur la conception générale du cycle dont la détente fait partie.

## b. DETENTE POLYTROPIQUE REVERSIBLE



$$(61) \quad w_p = \text{Aire} (MACcm)$$

Notons que :

$$w_p < w_A \quad \text{dans ce cas précis où} \quad T_c < T_B$$

On peut comme précédemment définir un rendement exergétique qui sera bien sûr plus faible ; la détente polytropique sera telle que  $T_0 < T_c < T_B$ .

Notons aussi que la détente qui fournirait le plus de travail serait la détente isotherme  $R_{AD}$  fournissant le travail :

$$w_T = \text{Aire} (MADdm) \quad (w_T < 0)$$

Pour un gaz parfait l'expression de  $w_p$  est la même que (49).

Généralement la détente se fera de sorte que le système perde naturellement un peu de chaleur : soit  $R_{AC}$  une telle détente.

$$q_{AC} < 0 \quad \text{et donc} \quad S_c < S_A$$

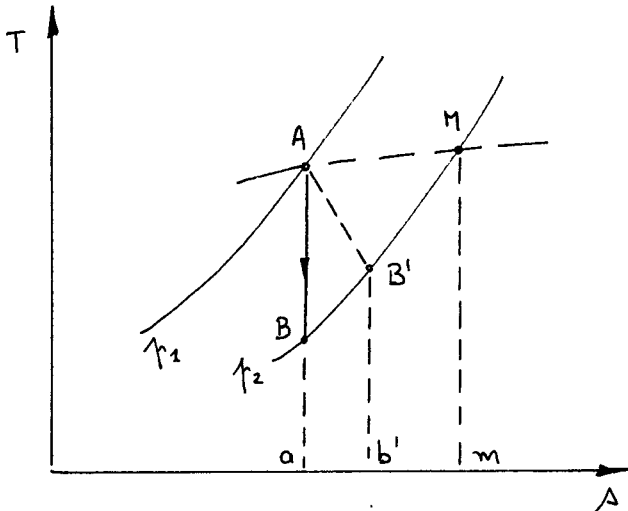
Faisons une construction légèrement différente en faisant passer l'isenthalpe par C. Alors :

$$w_p = h_c - h_A - q_{AC}$$

$$w_p = h_m - h_A - q_{AC} = -q_{MAC}$$



## c. DETENTE ADIABATIQUE REELLE



(62)

$$w = h_{B'} - h_A = \text{Aire } (B'Mmb')$$

La détente adiabatique réelle se fait avec une augmentation d'entropie :

$$dA > \frac{\delta q}{T} = 0$$

Donc dans l'évolution  $T_{AB, B'}$  est tel que  $A_{B'} > A_A$ . Notons que dans ces conditions  $T_{B'} > T_B$  ; et le travail s'exprime par :

On peut ainsi définir comme précédemment les rendements isentropiques et polytropiques. Mais compte tenu du signe du travail on définit les deux rendements de la manière suivante :

DEFINITION : Soit  $w$  le travail dans une détente adiabatique réelle,  $w_p$  le travail dans une polytropique réversible ayant mêmes états initial et final,  $w_A$  le travail dans une isentropique à même taux de détente, on définit :

- le rendement isentropique par :  $\eta_A = \frac{w}{w_A}$

- le rendement polytropique par :  $\eta_P = \frac{w}{w_P}$

Et l'on montre de la même manière que précédemment :

$$(63) \quad \eta_A = \frac{\text{Aire } (B'Mmb')}{\text{Aire } (B'Mma)}$$

$$(64) \quad \eta_P = \frac{\text{Aire } (B'Mmb')}{\text{Aire } (AB'Mma)}$$

et donc :  $\eta_P < \eta_A$ . Et pour un gaz parfait, on aurait :

$$(65) \quad \eta_A = \frac{T_{B'} - T_A}{T_B - T_A}$$

$$(66) \quad \eta_P = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{n - 1}{n}$$



## ANNEXES

### 1. RAPPEL SUR LES DÉRIVÉES PAR RAPPORT AUX VARIABLES LIÉES

- Soit trois variables liées entre elles par une relation de dépendance :

$$f(x, y, z) = 0$$

On se propose de démontrer la relation :

$$(1) \quad \boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1}$$

La relation de dépendance peut se mettre sous la forme :

$$z = z(x, y)$$

en utilisant  $x$  et  $y$  comme variables indépendantes, ou sous la forme :

$$x = x(y, z)$$

en prenant  $y$  et  $z$  comme variables indépendantes.

Différentiant les deux relations, il vient :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy$$

Soit encore en remplaçant dans  $dz$ ,  $dx$  par sa valeur :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz + \left[ \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \right] dy$$

qui entraîne bien :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$

et la relation (1) est ainsi vérifiée. Notons que si  $u$  est une autre variable (1) peut aussi s'écrire :

$$(2) \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x,u} = - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,u} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z,u}$$

- Soit à démontrer que si  $a$  est une fonction de  $x, y$ , et si d'autre part,  $x, y, z$  sont trois variables dépendantes :

$$(3) \quad \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$a = a(x, y)$  entraîne

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x dy$$

Faisons le changement de variable  $y = y(x, z)$

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

Et  $da$  devient :

$$da = \left[ \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \right] dx + \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

Et par identification avec :

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial a}{\partial z}\right)_x dz$$

on trouve bien la relation (3) à démontrer.

## 2. PROPRIÉTÉ DES FONCTIONS HOMOGÈNES

Soit une fonction homogène d'ordre  $n$  :

$$f(x, y, z)$$

Proposons nous de démontrer la relation :

$$(4) \quad x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z} = n \cdot f$$

Si  $f$  est homogène elle vérifie l'égalité :

$$f(tx, ty, tz) = t^n \cdot f(x, y, z)$$

Décrivons par rapport à  $t$  :

$$x \frac{\partial f}{\partial (tx)} + y \frac{\partial f}{\partial (ty)} + z \frac{\partial f}{\partial (tz)} = n t^{n-1} \cdot f$$

En faisant  $t = 1$  on trouve bien la relation (4) à démontrer.

## 3. LES PROPRIÉTÉS DES FONCTIONS CONVEXES

Soit  $y$  une fonction de  $n$  variables  $x_1, \dots, x_n$  que l'on notera :

$$y(\vec{x}) \quad \text{ou} \quad y(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$\vec{x}$  étant le vecteur de composantes  $x_1, \dots, x_n$

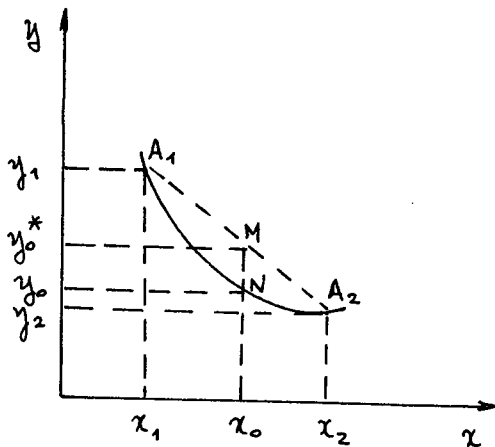
- DEFINITION :  $y$  est dite convexe si quelque soit  $\lambda$  et  $\mu$  réel tels que  $\lambda + \mu = 1$  et  $\vec{x}_1 \neq \vec{x}_2$  on ait la relation :

$$(5) \quad y(\lambda \vec{x}_1 + \mu \vec{x}_2) \leq \lambda \cdot y(\vec{x}_1) + \mu \cdot y(\vec{x}_2)$$

$z = -y$  , est une fonction concave.

La fonction  $y(\vec{x})$  représente une hypersurface dans un espace à  $n+1$  dimension. On peut se demander quelle est la signification géométrique de l'inégalité.

Prenons par exemple une fonction  $y(x)$  représentée par la courbe ci-contre. Soit :



$$x_0 = \lambda x_1 + \mu x_2$$

$$y_0 = y(x_0)$$

$$y_1 = y(x_1)$$

$$y_2 = y(x_2)$$

$$y_0^* = \lambda y_1 + \mu y_2$$

La relation exprime que :

$$y_0^* \geq y_0$$

Si l'on mène une corde par  $A_1$  et  $A_2$ , une verticale passant par  $x_0$ , le point  $M$  intersection avec la corde doit être au-dessus du point  $N$ , intersection avec la courbe ; la concavité doit donc être tournée vers le haut.

Revenons à la relation (5) et supposons  $\vec{x}_1$  et  $\vec{x}_2$  voisins de

$$\vec{x}_0 = \lambda \vec{x}_1 + \mu \vec{x}_2$$

On peut écrire (5) sous la forme :

$$\lambda [y(\vec{x}_1) - y(\vec{x}_0)] + \mu [y(\vec{x}_2) - y(\vec{x}_0)] \geq 0$$

Prenons le cas particulier  $\lambda = \mu = 0,5$

Dans ces conditions :

$$\vec{x}_1 - \vec{x}_0 = -(\vec{x}_2 - \vec{x}_0)$$

Supposons la fonction  $y(\vec{x})$  continue ainsi que ses dérivées premières et secondes par rapport aux  $x_i$ . On peut développer  $y(\vec{x})$  au voisinage de  $\vec{x}_0$  en se limitant au deuxième ordre. Il vient en posant

$$\vec{x}_1 - \vec{x}_0 = d\vec{x}$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} dx_i + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j - \frac{\partial y}{\partial x_i} dx_i + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j \geq 0$$

C'est à dire :

$$(6) \quad \boxed{\frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j \geq 0}$$

Et donc :

Pour que  $y(\vec{x})$  définie, continue ainsi que ses dérivées premières et secondes, soit convexe, il faut que la matrice  $A_{ij} = \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j}$  soit une matrice semi-définie positive.

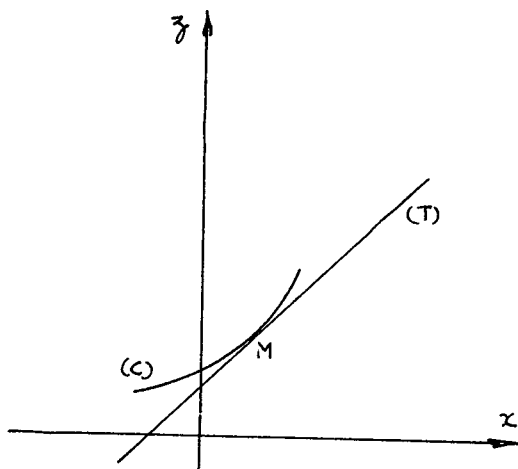
On sait que pour qu'une telle condition soit réalisée il faut que tous les déterminants principaux soient nuls.

La relation (6) exprime que la concavité de l'hypersurface représentant une fonction convexe, est dirigée vers les  $y$  positifs.

#### 4. LA TRANSFORMATION DE LEGENDRE

Soit une fonction  $y = y(x)$ . On se propose de résoudre le problème suivant : existe-t-il une autre relation de même type susceptible de représenter la même courbe que la relation  $y = y(x)$  ?

L'utilisation des coordonnées de Plücker permet en effet de répondre à cette question.



Soit (C) la courbe représentant la fonction  $y(x)$ . Appelons (T) la droite d'appui en M à (C); supposons la fonction  $y$  continue ainsi que ses dérivées premières et secondes.

Soit  $p = p(x)$  la pente de (T).

L'équation de (T) sera :

$$y - z = px$$

où  $z$  est l'ordonnée de (T) pour  $x = 0$ .

L'élimination de  $x$  et  $y$  dans les trois relations scalaires :

$$(7) \quad y = y(x) \quad ; \quad p = p(x) \quad ; \quad y - z = px$$

conduit à la relation :

$$z = z(p)$$

$z$  et  $p$  sont les coordonnées de Plücker de la courbe (C).  $z = z(p)$  est donc une relation entre les deux paramètres caractéristiques de la droite d'appui (T) en un point quelconque M de (C). Il est donc possible de définir la courbe (C), soit comme le lieu des points vérifiant la relation

$y = y(x)$ , soit comme l'enveloppe des droites telles que l'ordonnée à l'origine  $z$  et la pente  $p$  soient liées par la relation  $z = z(p)$ . Cette dernière relation contient autant d'information que la relation  $y \cdot z$  est appelée transformée de Legendre de  $y$  par rapport à  $x$  et  $p$  est la variable conjuguée de  $x$  dans la transformation.

On peut généraliser ce résultat pour une fonction à plusieurs variables :

$$y = y(x_1, \dots, x_m, t_1, \dots, t_n) = y(\vec{x}, \vec{t})$$

où  $y$  est fonction des  $m+n$  variables.

On se propose de définir une représentation similaire par rapport à la variable  $\vec{x}$ . Considérons donc que  $\vec{t}$  est constant.



On se ramène à une fonction de  $\vec{x}$  seul et l'on écrira :

$$(8) \quad y = y(\vec{x})$$

L'équation de l'hyperplan d'appui (T) à l'hypersurface (S) définie par  $y = y(\vec{x})$  est :

$$(9) \quad y - z = \vec{r} \cdot \vec{x}$$

$$(10) \quad \text{où } \vec{r} = \frac{dy}{d\vec{x}} = \text{grad}(y)$$

et où  $z$  est l'ordonnée de l'intersection de (T) avec  $o_y$ .

L'ensemble des relations (8), (9), (10) représente  $m+2$  équations scalaires où interviennent les  $m+1$  grandeurs entre les  $m+2$  relations de sorte que l'on en tire la relation :

$$(11) \quad z = z(\vec{r})$$

On peut donc comme précédemment définir (S) soit comme le lieu des points  $y = y(\vec{x})$ , soit comme l'enveloppe des hyperplans telle que  $z$  et  $\vec{r}$  soient liés par la relation (11).  $z$  est dite transformée de Legendre de  $y$  par rapport à la variable  $\vec{x}$  ;  $\vec{r}$  est la variable conjuguée de  $\vec{x}$  dans la transformation.

En fin de compte,  $z$  est une fonction de  $\vec{r}$  et de  $\vec{t}$  et l'on écrit :

$$(12) \quad z = z(\vec{r}, \vec{t})$$



# TABLE DES MATIERES

- <u>NOTATIONS</u>	i
- <u>INTRODUCTION</u>	1
- <u>CHAPITRE I - DEFINITIONS ET AXIOMES</u>	I - 1
1 - Le système thermodynamique	I - 3
2 - Les états d'équilibre et les transformations	I - 8
3 - Les premiers principes	I - 12
4 - Autre expression du premier principe	I - 16
5 - Le deuxième principe de la thermodynamique	I - 19
- <u>CHAPITRE II - CONSEQUENCES PHYSIQUES DE L'EQUILIBRE</u>	II - 1
1 - Température, pression, potentiel chimique	II - 3
2 - Condition d'équilibre des systèmes	II - 6
3 - Echanges réversibles de travail et de chaleur	II - 9
4 - Les échanges de chaleur	II - 12
5 - Les échanges de travail	II - 17
6 - Les irréversibilités	II - 20
- <u>CHAPITRE III - GENERALISATION DE LA NOTION D'EQUILIBRE</u>	III - 1
1 - Les propriétés de la fonction $\bar{E}(S, V, m_1, \dots, m_n)$	III - 3
2 - Les potentiels thermodynamiques	III - 7
3 - Les relations de Maxwell	III - 9
4 - Généralisation de la condition de stabilité	III - 11
5 - Quelques coefficients remarquables	III - 14
6 - Application à différents systèmes	III - 18

- <u>CHAPITRE IV - LES SYSTEMES A UN SEUL CONSTITUANT</u>	IV - 1
1 - Le modèle du gaz parfait	IV - 3
2 - Quelques autres modèles de gaz	IV - 6
3 - Les détente de Joule et de Joule-Thomson	IV - 14
4 - Les liquides	IV - 18
5 - Les équilibres entre phases	IV - 21
6 - Thermostatique des interfaces	IV - 33
7 - Equilibre entre phases et énergie de surface	IV - 41
8 - Activité absolue, fugacité	IV - 44
- <u>CHAPITRE V - LES SYSTEMES A PLUSIEURS CONSTITUANTS</u>	V - 1
1 - Variation d'un système	V - 3
2 - Grandeurs partielles	V - 5
3 - Les mélanges	V - 11
4 - Mélange idéal de gaz	V - 13
5 - Mélange idéal de liquides	V - 23
6 - Equilibre entre phases des mélanges	V - 25
7 - Equilibre osmotique de mélanges liquides idéaux	V - 29
8 - Extension des notions d'activité et de fugacité	V - 30
- <u>CHAPITRE VI - SYSTEMES A MOBILITE CHIMIQUE</u>	VI - 1
1 - Chaleur de formation - Chaleur de réaction	VI - 3
2 - Influence de la température sur les chaleurs de réaction	VI - 5
3 - Sens d'évolution des mélanges à mobilité chimique	VI - 6
4 - Les équilibres chimiques	VI - 10
5 - Les équilibres chimiques des mélanges idéaux	VI - 13
6 - Variance d'un système à mobilité chimique	VI - 14

- <u>CHAPITRE VII - ECHANGES DE TRAVAIL ET CHALEUR DANS LES MACHINES</u>	VII - 1
1 - Les cycles thermodynamiques	VII - 3
2 - Les cycles monothermes	VII - 4
3 - Les cycles dithermes	VII - 8
4 - Les cycles à plusieurs sources	VII - 19
5 - Les machines à flux permanents de masse	VII - 19
- <u>CHAPITRE VIII - EXERGIE</u>	VIII - 1
1 - Introduction à la notion d'exergie	VIII - 3
2 - Exergie d'un système fermé	VIII - 8
3 - Exergie d'un système ouvert à flux permanent de masse	VIII - 12
- <u>CHAPITRE IX - LES TRANSFORMATIONS ET LES DIAGRAMMES</u>	IX - 1
1 - La transformation polytropique	IX - 3
2 - Le diagramme $(T, \Delta)$	IX - 9
3 - Le diagramme $(h, \Delta)$	IX - 16
4 - Les compressions	IX - 20
5 - Les détente	IX - 24
- <u>ANNEXES</u>	I
1 - Rappel sur les dérivées par rapport aux variables liées	I
2 - Propriétés des fonctions homogènes	III
3 - Les propriétés des fonctions convexes	III
4 - La transformation de Legendre	V
- <u>TABLE DES MATIERES</u>	

---

