

THERMODYNAMIQUE II (Chapitres fondamentaux)

Gaz parfaits

Phases condensées

Fondamentaux concernant les machines thermiques et exemples

- cycles dithermes
- compresseur à piston
- compresseur irréversible en régime permanent
- transmetteur d'énergie thermique (« échangeur de chaleur »)

Approche de la notion d'exergie

Changements d'état pour un corps pur

Gaz réels, mélanges de gaz, fugacité

(version 2 : août 2021)

Erratum :

Sommaire

Chap 8 : Gaz parfaits	8
I. Existence ou non-existence des gaz parfaits	8
A. Rappel gaz parfait	8
1 Équation 1 :	8
2 Équation 2 :	8
B. Gaz réel	8
1 Le diagramme d'Amagat	9
2 Énergie interne d'un gaz	10
C. Gaz de Van der Waals	10
1 Équation 1 :	10
2 Équation 2 :	11
II. Capacités thermiques pour un gaz parfait	13
A. Les grandeurs et les unités	13
B. Définitions	13
1 Historique	13
2 Définitions générales dans le cas d'un fluide	13
3 Le cas particulier du gaz parfait	15
C. Relations	15
1 Relation de Mayer pour un gaz parfait	15
2 Expression des capacités thermiques molaires pour un gaz parfait	16
III. Variation des fonctions d'état U, H, S	20
A. Énergie interne	20
B. Enthalpie	20
C. Entropie	21
1 En fonction des variables d'état T et V	21
2 En fonction des variables d'état T et P	22
3 En fonction des variables d'état P et V	23
IV. Transformations pour un gaz parfait	24
A. Chauffage monobare irréversible	24
1 Bilan d'énergie	25
2 Bilan d'entropie	25
B. Chauffage isochore irréversible	26
1 Bilan d'énergie	27
2 Bilan d'entropie	27
C. Compression monotherme irréversible	28
1 Bilan d'énergie	28
2 Bilan d'entropie	29
D. Compression adiabatique irréversible	30
1 Bilan d'énergie	30
2 Bilan d'entropie	31
E. Chauffage isobare	32
1 Bilan d'entropie	32
2 Bilan d'énergie	32
F. Chauffage isochore réversible	32
1 Bilan d'entropie	33
2 Bilan d'énergie	33
G. Compression isotherme	33
1 Bilan d'entropie	33
2 Bilan d'énergie	33

H. <u>Compression adiabatique réversible</u>	35
1 <u>Bilan d'entropie</u>	36
2 <u>Bilan d'énergie</u>	36
V. <u>Autres transformations</u>	37
A. <u>Mélange de deux gaz parfaits</u>	37
1 <u>Entropie de mélange pour le mélange de deux gaz parfaits différents</u>	37
2 <u>Entropie de mélange pour le mélange de deux gaz parfaits identiques</u>	39
B. <u>La détente de Joule-Gay Lussac</u>	41
C. <u>La détente de Joule-Thomson (Joule-Kelvin)</u>	43
D. <u>Transformation polytropique</u>	45
1 <u>Introduction</u>	45
2 <u>Définition</u>	45
3 <u>Calculs</u>	45
4 <u>Intérêt de la notion de transformation polytropique</u>	47
Chap 9 : <u>Approche des propriétés thermodynamiques des phases condensées</u>	50
I. <u>Préliminaires : quelques relations générales</u>	50
A. <u>Les coefficients thermoélastiques</u>	50
1 <u>Définitions</u>	50
2 <u>Relation entre les trois coefficients</u>	51
3 <u>Coefficient de compressibilité isentropique</u>	52
B. <u>Coefficients calorimétriques en fonction des coefficients thermoélastiques</u>	52
1 <u>Coefficient l</u>	52
2 <u>Coefficient h</u>	53
3 <u>Expression de $C_p - C_v$</u>	53
C. <u>Détermination de l'équation d'état d'un corps</u>	55
II. <u>Application aux phases condensées (liquide et solide)</u>	57
A. <u>Les coefficients thermoélastiques</u>	57
B. <u>Les coefficients calorimétriques</u>	57
C. <u>Équation d'état</u>	57
D. <u>Fonctions d'état</u>	58
1 <u>Entropie</u>	58
2 <u>Énergie interne</u>	58
3 <u>Enthalpie</u>	59
4 <u>Approche élémentaire concernant le valeur de la capacité thermique</u>	59
Chap 10 : <u>Machines thermiques (I)</u>	62
I. <u>Les deux cas de cycles</u>	62
A. <u>Cycle dans le temps</u>	62
1 <u>Une transformation du cycle</u>	62
2 <u>Le cycle complet</u>	62
B. <u>Cycle dans l'espace</u>	62
1 <u>Un sous-système de la machine</u>	62
2 <u>La machine complète</u>	63
II. <u>L'énoncé du deuxième principe de Lord Kelvin : nécessité au minimum de deux sources</u>	63
A. <u>L'énoncé</u>	64
B. <u>Démonstration à partir de l'entropie</u>	64
III. <u>Les types de cycles dithermes</u>	64
A. <u>Cycle moteur</u>	65
B. <u>Cycle récepteur</u>	69
1 <u>Le cycle est inverse au cycle moteur</u>	69
2 <u>Frigopompe (Réfrigérateur)</u>	70
3 <u>Thermopompe (Pompe à « chaleur »)</u>	70
C. <u>Réalisation d'un cycle ditherme réversible</u>	73

1	<u>Le cycle ditherme idéal ou cycle de Carnot</u>	73
2	<u>Vérification : calcul direct de l'efficacité du cycle de Carnot</u>	77
3	<u>Représentation du cycle de Carnot pour un gaz parfait dans le diagramme de Clapeyron</u>	78
IV.	<u>Exemples divers de machines</u>	83
A.	<u>Compresseur à piston sans espace mort</u>	83
1	<u>Tracé du diagramme de Watt en supposant les transformations quasi-statiques</u>	84
2	<u>Expression du travail fourni pour un cycle par le moteur du compresseur en fonction de la variation d'enthalpie</u>	84
3	<u>Visualisation du travail par une aire sur le diagramme</u>	89
4	<u>Travail technique par unité de masse pour une compression adiabatique réversible (isentropique)</u>	91
B.	<u>Compresseur adiabatique irréversible</u>	91
1	<u>Compresseur isentropique</u>	92
2	<u>Rendement isentropique</u>	93
3	<u>Transformation fictive réversible allant du même état initial au même état final</u>	93
4	<u>Rendement polytropique</u>	97
5	<u>Représentation dans un diagramme T-s</u>	97
C.	<u>Approche élémentaire du problème du transmetteur d'énergie thermique</u>	98
1	<u>Généralités</u>	98
2	<u>Hypothèses de fonctionnement</u>	100
3	<u>Allure qualitative des courbes TA(x) et TB(x)</u>	101
4	<u>Les équations nécessaires à la détermination de la température des fluides</u>	101
5	<u>Résultats : détermination de la température des fluides</u>	105
6	<u>Les équations nécessaires à la détermination de la production d'entropie</u>	111
7	<u>Résultats : détermination de l'entropie créée</u>	118
8	<u>Efficacité d'un échangeur</u>	119
Chap 11 :	<u>Notion d'exergie</u>	121
I.	<u>Introduction</u>	121
II.	<u>Historique du concept d'énergie utilisable</u>	121
III.	<u>La qualité de l'énergie</u>	122
A.	<u>Énergie noble</u>	122
B.	<u>Dégradation d'énergie</u>	123
1	<u>Dissipation d'énergie</u>	123
2	<u>Dévalorisation d'énergie</u>	123
C.	<u>Conclusion</u>	123
IV.	<u>Définition de l'exergie</u>	124
V.	<u>Bilans d'exergie</u>	125
A.	<u>Système fermé en interaction uniquement avec l'atmosphère</u>	125
1	<u>Travail récupérable</u>	125
2	<u>Travail utilisable</u>	126
3	<u>Exergie du système</u>	126
4	<u>Bilan d'exergie</u>	127
5	<u>Exemples</u>	127
B.	<u>Système fermé en interaction avec l'atmosphère et un réservoir thermique (thermostat)</u>	134
1	<u>Travail utilisable</u>	134
2	<u>Exergie thermique</u>	134
3	<u>Bilan d'exergie</u>	135
4	<u>Exemples</u>	135
C.	<u>Système ouvert en interaction avec l'atmosphère comportant une entrée et une sortie de fluide</u>	142
1	<u>Travail technique</u>	142
2	<u>Exergie fluide</u>	142
3	<u>Bilan d'exergie</u>	143
4	<u>Cas particulier du régime permanent</u>	143

5 Exemples.....	143
D. Cas général.....	148
VI. Rendement exergetique.....	148
A. Définitions.....	148
1 Première approche.....	148
2 Deuxième approche.....	148
3 Critique.....	148
B. Exemple : rendement exergetique de machines bithermes.....	149
1 Cas particulier : l'une des deux sources est à la température T_a	149
2 Cas de cogénération.....	151
C. Exemple : rendement exergetique du chauffage électrique.....	154
1 Préliminaire.....	154
2 Chauffage d'une maison en régime permanent.....	155
VII. Conclusion.....	158
Chap 12 : Changements d'état (corps pur).....	159
I. Relation entre T et P lors d'un équilibre biphasé.....	159
A. Enthalpie libre pour un système biphasé.....	159
1 Bilan pour ΔG	159
2 Expression pour $\Delta G_{T,P}$ pour l'évolution d'un système biphasé.....	160
B. Évolution du système biphasé.....	161
1 Rupture d'équilibre et changement d'état irréversible.....	161
2 Relation à l'équilibre de phases et changement d'état réversible.....	161
3 Courbe d'équilibre biphasé.....	165
4 Variance.....	165
C. Point triple.....	166
1 Relation à l'équilibre de phases.....	166
2 Variance.....	166
II. Grandeurs de changement d'état.....	166
A. Grandeurs molaires.....	166
B. Grandeurs massiques.....	167
C. Grandeurs en fonction de la température.....	167
D. Formule de Clapeyron.....	168
III. Changements d'état : solide, liquide, gaz.....	169
A. Vocabulaire.....	170
1 État physique et phase.....	170
2 Nom des changements d'état.....	170
3 Diagramme (P,T) ou diagramme de phases.....	171
4 Diagramme (P,V) ou diagramme de Clapeyron.....	174
B. Calculs pour l'équilibre liquide-vapeur dans le diagramme P-v.....	177
1 Évolutions.....	177
2 Notations pour un système biphasé liquide-vapeur.....	179
3 Règle des trois points alignés dite « règle des moments chimiques ».....	180
4 Courbes isotitres.....	181
5 Autres grandeurs pour un système diphasé liquide-vapeur.....	184
IV. Compléments.....	189
A. Retards aux changements d'état.....	189
B. Classement des transitions de phase.....	190
1 Transitions du premier ordre.....	190
2 Transitions du second ordre.....	190
C. Vaporisation, évaporation et ébullition.....	190
1 Évaporation.....	191
2 Ébullition.....	192

3 Caléfaction.....	192
V. Exercices.....	193
Chap 13 : Gaz réels purs et mélanges de gaz.....	211
I. Gaz purs.....	211
A. Rappels : gaz parfait.....	211
B. Grandeurs thermodynamiques pour un gaz réel.....	220
1 Gaz parfait hypothétique associé à un gaz réel.....	220
2 Équation d'état d'un gaz réel.....	220
3 Facteur de compressibilité.....	221
4 Détermination d'une grandeur pour un gaz réel à partir de la grandeur de référence du gaz parfait associé.....	227
5 Détermination des grandeurs résiduelles.....	230
C. Tables thermodynamiques.....	239
1 Etat standard.....	239
2 Extrapolation.....	239
3 Données thermodynamiques dans les tables.....	241
D. Fugacité.....	242
1 Rappel : potentiel chimique pour un gaz parfait pur.....	242
2 Potentiel chimique pour un gaz réel pur : fugacité.....	243
II. Mélanges de gaz.....	249
A. Mélange idéal de gaz parfaits.....	249
1 Introduction.....	249
2 Pressions partielles.....	249
3 Réalisation du mélange à T et V constants : expérience de pensée.....	254
4 Réalisation du mélange à T et P constants.....	256
B. Mélange réel de gaz.....	260
1 Cas d'un mélange idéal.....	260
2 Mélanges gazeux non idéaux.....	260

Chap 8 : Gaz parfaits

L'histoire des découvertes concernant les lois des gaz et l'approche du concept de « gaz parfait » sont indissociables de l'approche du concept de température absolue (voir le chapitre : concept température).

On a précédemment, à l'aide diagrammes, déterminé des bilans lors de transformations pour un gaz : l'air (voir le chapitre : transformations pour un gaz).

On a précédemment, utilisé les équations d'état et les identités thermodynamiques pour un gaz parfait (voir chapitre : méthodes de base).

On a précédemment développé un modèle de gaz (en fait, gaz parfait monoatomique), en théorie cinétique des gaz (voir chapitre : pression et température).

On se propose dans ce chapitre de structurer ces études en se concentrant uniquement sur le cas particulier du gaz parfait, en système fermé ($n = \text{constante}$).

(Remarque :

Certains auteurs utilisent le terme de « gaz parfait » dans un sens plus restrictif que le notre, ajoutant la condition suivante : les capacités thermiques du gaz sont des constantes, indépendantes de la température. Sinon, ils utilisent le terme de « gaz idéal » ou parfois encore de « gaz semi-parfait »)

I. Existence ou non-existence des gaz parfaits

A. Rappel gaz parfait

On a précédemment indiqué les deux équations d'état pour un « gaz parfait » en lien avec l'historique de l'étude des gaz :

1 Équation 1 :

$$PV = nRT$$

2 Équation 2 :

$$dU = n C_{V_m}(T) dT$$

(U ne dépend que de la température.)

(On aura aussi $H = U + PV$ ne dépend que de la température)

B. Gaz réel

Les gaz réels ne vérifient pas ces deux lois.

En ce qui concerne la première loi, déjà, Henri Victor Regnault (1810-1878) montre par des mesures rigoureuses que le coefficient de dilatation à pression constante des gaz et que le coefficient d'augmentation de pression à volume constant ne sont pas rigoureusement égaux entre eux. De plus, ils varient avec la température et ils varient d'un gaz à l'autre. Les lois de Mariotte, de Gay-Lussac...etc, perdent sous son contrôle leur caractère de rigueur absolue.

En ce qui concerne la deuxième loi, on peut évoquer les expériences de Thomson et Joule de 1852 à 1862, concernant la diffusion des gaz au travers de diaphragmes poreux. Ce processus serait isotherme pour un gaz parfait puisque l'enthalpie est conservée. Or, aux températures ordinaires, ils détectent, sur différents gaz, un refroidissement causé par la diffusion (effet Joule-Thomson). La quantité de refroidissement observée fournit donc une mesure de la différence entre le gaz réel et le gaz parfait.

1 Le diagramme d'Amagat

Émile Hilaire Amagat (1841-1915) est un physicien français. Le diagramme thermodynamique représentant, pour un fluide donné, à température constante, la variation du produit PV (pression multipliée par volume) en fonction de la pression P est, depuis ses travaux, appelé diagramme d'Amagat.

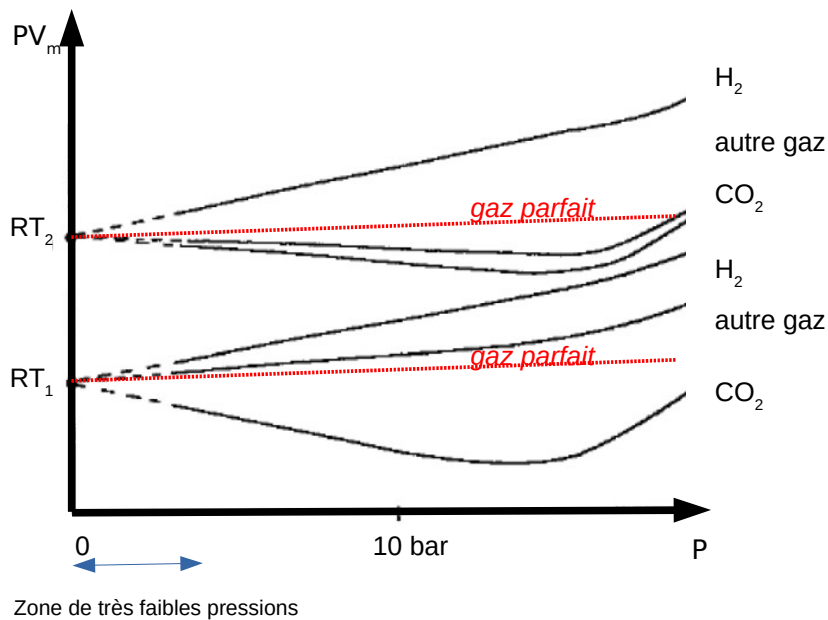
Quant on trace, pour un gaz, dans le système de coordonnées d'Amagat, l'évolution du produit PV_m en fonction de P à une température donnée T , on remarque que, lorsque P devient faible (inférieur à $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), la courbe dont l'équation est de la forme :

$$PV_m = RT(1 + AP + BP^2 + \dots)$$

tend vers une droite.

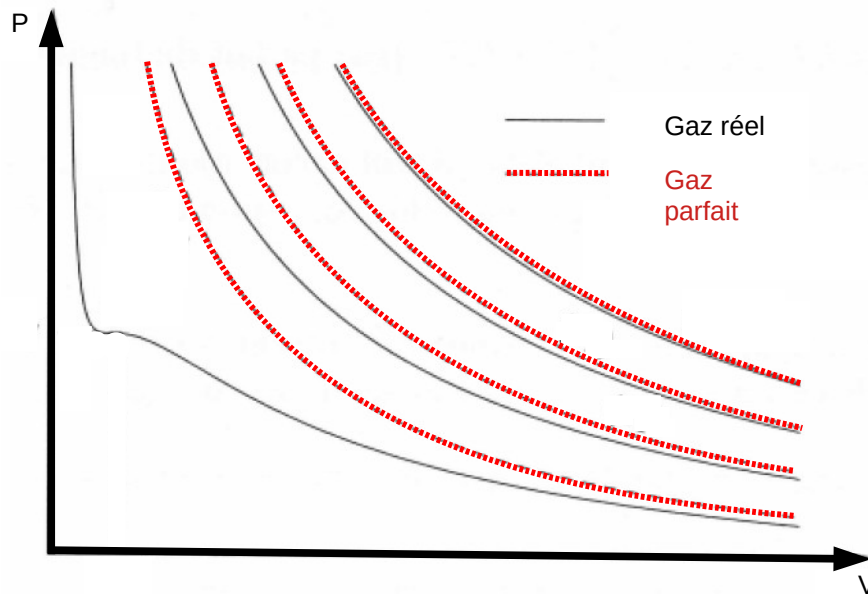
A et B sont les coefficients du Viriel et $V_m = \frac{V}{n}$ est le volume molaire. On peut alors accéder à la valeur du produit RT en extrapolant jusqu'à une pression nulle les résultats obtenus aux faibles pressions pour le gaz. La limite du produit PV_m , lorsque P tend vers zéro, est indépendante de la nature du gaz.

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV_m) = RT$$



Isothermes dans le diagramme d'Amagat pour deux températures différentes

À faible pression et haute température, le gaz réel tend à avoir le comportement d'un gaz parfait.



Isothermes dans le diagramme de Clapeyron pour différentes températures

On comprend alors que le modèle du gaz parfait concerne un gaz « dilué », c'est-à-dire un gaz où les molécules « ne se voient pas » car elles sont très éloignées les unes des autres. On remarquera que ceci correspond au modèle développé plus haut en théorie cinétique où l'on a supposé que les forces entre les particules constitutives du gaz étaient nulles.

Le gaz parfait est donc un modèle idéal de gaz vers lequel tendent les gaz réels à haute température et à faible pression.

2 Énergie interne d'un gaz

L'énergie interne comptabilise l'énergie à l'échelle microscopique. L'énergie cinétique microscopique est directement liée à la température mais l'énergie potentielle d'interaction dépend de la distance intermoléculaire et donc du volume occupé par le système. De manière générale, pour un gaz en système fermé, l'énergie interne peut s'écrire comme une fonction de deux grandeurs d'état. On peut choisir, par exemple, T et V , alors $U = U(T, V)$.

En revanche, pour un gaz parfait, l'énergie interne est purement d'origine cinétique (voir modèle en théorie cinétique) puisque l'énergie potentielle d'interaction est nulle et U , pour un gaz en système fermé, ne dépend que de la température $U = U(T)$.

Pour un gaz réel,

- lorsque la température augmente, l'énergie cinétique microscopique augmente et l'énergie potentielle d'interaction devient alors négligeable : le comportement du gaz réel, à P fixé, tend vers celui d'un gaz parfait.
- lorsque le volume augmente, la distance intermoléculaire augmente et les interactions entre molécules deviennent négligeables : le comportement du gaz réel, à T fixé, tend vers celui d'un gaz parfait.

C. Gaz de Van der Waals

Van der Waals (Johannes Diderik van der Waals, physicien néerlandais, 1837-1923) modifie la loi des gaz parfaits en introduisant une taille finie pour les molécules ainsi qu'une interaction attractive entre celles-ci.

1 Équation 1 :

Van der Waals propose l'équation d'état suivante pour un fluide réel:

$$\boxed{(P + n^2 \frac{a}{V^2})(V - nb) = nRT}$$

ou :

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

(V_m volume molaire, a et b sont des constantes)

Les termes contenant a et b sont des termes correctifs par rapport à l'équation $P = \frac{RT}{V_m}$ du gaz parfait.

Le terme b tient compte du volume propre des molécules. Le terme $\frac{a}{V^2}$ tient compte du fait que la pression est plus faible que pour un gaz parfait à cause des forces d'attraction entre les molécules.

On peut faire un développement limité, au deuxième ordre, de l'équation de Van der Waals pour $\frac{b}{V_m} \ll 1$:

$$P = \frac{RT}{V_m} \frac{1}{(1 - \frac{b}{V_m})} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$P = \frac{RT}{V_m} (1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2}) - \frac{a}{V_m^2}$$

$$P = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{(b - \frac{a}{RT})}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} \right)$$

Si le volume V_m devient très grand ($V_m \approx \frac{RT}{P}$, donc à haute température, à pression faible), les termes correctifs deviennent négligeables. On retrouve effectivement l'équation des gaz parfaits $P = \frac{RT}{V_m}$: la loi des gaz parfaits constitue la loi limite de la loi de Van der Waals lorsque le volume devient très grand.

2 Équation 2 :

Le gaz réel par rapport au gaz parfait présente des interactions attractives de type Van der Waals entre ses molécules. La pression est alors inférieure à la pression due aux seuls chocs sur les parois. Lorsque V_m croît, la distance entre les molécules augmente et le terme correctif diminue. Dans l'équation de Van der Waals, c'est le terme correctif en $\frac{a}{V_m^2}$ qui prend en compte cet effet :

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

L'énergie interne dépend donc du volume. On montre que :

$$\boxed{dU = C_{V(T)} dT + a n^2 \frac{dV}{V^2}}$$

ou :

$$dU_m = C_{V_m(T)} dT + a \frac{dV_m}{V_m^2}$$

Si le volume V_m devient très grand ($V_m \approx \frac{RT}{P}$, donc à haute température, à pression faible), le terme correctif devient négligeable. On retrouve effectivement la loi des gaz parfaits :

$$dU = C_V(T) dT = n C_{V_m}(T) dT$$

Exercice :

Démontrer l'expression de $dU(T, V)$, variation d'énergie interne pour un gaz de Van der Waals.

On donne la définition de la capacité thermique à volume constant :

$$C_{V(T,V)} = T \frac{\partial S(T,V)}{\partial T} = \frac{\partial U(T,V)}{\partial T}$$

On a (identité thermodynamique) que : $dU(S, V) = T dS - P dV$, S et V sont les variables naturelles pour la fonction U . Pour déterminer $dU(T, V)$, il faut exprimer dS en fonction des variables T et V .

$$dS(T, V) = \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} dT + \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} dV$$

On obtient alors :

$$dU(T, V) = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} dT + (T \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} - P) dV$$

$$dU(T, V) = C_{V(T,V)} dT + (T \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} - P) dV$$

Pour déterminer $\frac{\partial S(T, V)}{\partial V}$, on pense à écrire l'équation caractéristique relative à dF puisque F a pour variables naturelles T et V .

$$F = F(T, V)$$

$$dF = -S dT - P dV$$

On applique le théorème de Schwarz :

$$\frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = \frac{\partial P(T, V)}{\partial T}$$

(on obtient ici une des relations dites de Maxwell)

Finalement :

$$dU = C_{V(T,V)} dT + (T \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} - P) dV$$

$$dU = C_{V(T,V)} dT + n^2 \frac{a}{V^2} dV$$

En appliquant le théorème de Schwarz à dU , on obtient :

$$\frac{\partial C_{V(T,V)}}{\partial V} = \frac{\partial (n^2 \frac{a}{V^2})}{\partial T} = 0$$

puisque la dérivée partielle de $n^2 \frac{a}{V^2}$ à V constant par rapport à la variable T est nulle.

On en déduit que $C_{V(T,V)}$ ne dépend pas de V .

$$dU = C_{V(T)} dT + n^2 \frac{a}{V^2} dV$$

qu'il faut intégrer pour obtenir $U(T, V)$.

II. Capacités thermiques pour un gaz parfait

A. Les grandeurs et les unités

	nom	unité
C_V	Capacité thermique à volume constant	$J K^{-1}$
C_P	Capacité thermique à pression constante	$J K^{-1}$
C_{Vm}	Capacité thermique molaire à volume constant	$J K^{-1} mol^{-1}$
C_{Pm}	Capacité thermique molaire à pression constante	$J K^{-1} mol^{-1}$
c_V	Capacité thermique massique à volume constant	$J K^{-1} kg^{-1}$
c_P	Capacité thermique massique à pression constante	$J K^{-1} kg^{-1}$

avec :

$$C_V = n C_{Vm} = m c_V$$

$$C_P = n C_{Pm} = m c_P$$

on peut aussi écrire :

$$C_{Vm} = M c_V$$

$$C_{Pm} = M c_P$$

où M désigne la masse molaire du fluide

B. Définitions

1 Historique

Le concept de « capacité » est en lien avec le stockage. Autrefois l'on considérait la « chaleur » Q (puis l'« énergie thermique ») comme une forme d'énergie. Q était considéré comme une grandeur « de type substance ». La notion de « capacité calorifique » a été introduite au 18ème siècle. On posait $\delta Q = C dT$.

(C_V à volume constant ou C_P à pression constante).

On a déjà dit que c'est l'entropie qui correspond à l'idée que se fait de la « chaleur » un non-physicien. On peut toujours dire combien d'entropie est contenue ou stockée dans un système et définir une capacité correspondante (capacité entropique) $\frac{dS}{dT}$. Celle-ci a un sens.

On a pourtant conservé la définition de la « capacité calorifique » désignée désormais par le vocable : capacité thermique. La capacité entropique est liée à la capacité thermique de façon simple, on pose alors :

$$dS = \frac{C}{T} dT \text{ .}$$

(C_V à volume constant ou C_P à pression constante).

Si l'on chauffe un corps, on lui fournit de l'entropie, et après que l'entropie soit reçue, le corps contient de l'entropie.

2 Définitions générales dans le cas d'un fluide

On pose pour un système fermé:

capacité thermique isochore :

$$C_v = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T}$$

capacité thermique isobare :

$$C_p = T \frac{\partial S(T, P)}{\partial T}$$

On écrit alors pour l'entropie, dans le cas général, avec les variables T et V :

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} dT + \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} dV$$

$$dS = \frac{C_v(T, V)}{T} dT + \frac{l(T, V)}{T} dV$$

ou avec les variables T et P :

$$S = S(T, P)$$

$$dS = \frac{\partial S(T, P)}{\partial T} dT + \frac{\partial S(T, P)}{\partial P} dP$$

$$dS = \frac{C_p(T, P)}{T} dT + \frac{h(T, P)}{T} dP$$

(Remarque :

On fera très attention à ce que $l(T, V)$ désigne une grandeur intensive alors que $h(T, P)$ est une grandeur extensive, notée cependant avec une minuscule. De plus, ce l n'a aucun lien avec une chaleur latente massique et ce h n'a aucun lien avec l'enthalpie massique).

On écrit pour l'énergie interne avec ses variables naturelles S et V (première identité thermodynamique) :

$$U = U(S, V)$$

$$dU = T dS - P dV$$

on passe à $U = U(T, V)$ en reportant dans dU l'expression de $dS(T, V)$:

$$dU = T dS - P dV$$

$$dU = T \left(\frac{C_v(T, V)}{T} dT + \frac{l(T, V)}{T} dV \right) - P dV$$

$$dU = C_v dT + (l - P) dV$$

ce qui nous donne une seconde définition pour la capacité thermique isochore dans le cas général :

$$C_v = \frac{\partial U(T, V)}{\partial T}$$

On écrit pour l'enthalpie $H = U + PV$ avec ses variables naturelles S et P (identité thermodynamique relative à H) :

$$H = H(S, P)$$

$$dH = T dS + V dP$$

on passe à $H = H(T, P)$ en reportant dans dH l'expression de $dS(T, P)$:

$$dH = T dS + V dP$$

$$dH = T \left(\frac{C_p(T, P)}{T} dT + \frac{h(T, P)}{T} dP \right) + V dP$$

$$dH = C_p dT + (h + V) dP$$

ce qui nous donne une seconde définition pour la capacité thermique isobare dans le cas général :

$$C_p = \frac{\partial H(T, P)}{\partial T}$$

3 Le cas particulier du gaz parfait

On a vu précédemment que pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépendait que du nombre de moles et de la température (première loi de Joule) et ne dépendait pas du volume.

$$dU = C_v(T, V) dT + (l - P) dV$$

devient donc :

$$dU = C_v(T) dT$$

qui est bien une différentielle totale exacte.

$$C_v = C_v(T)$$

(Remarque :

Pour un gaz parfait $l(T, V) = P$)

De même, pour un gaz parfait, l'enthalpie $H = U(T) + PV = U(T) + nRT$ ne dépend que de la température (deuxième loi de Joule) et du nombre de moles et ne dépend pas de la pression.

$$dH = C_p dT + (h + V) dP$$

devient donc :

$$dH = C_p(T) dT$$

qui est bien une différentielle totale exacte.

$$C_p = C_p(T)$$

(Remarque :

Pour un gaz parfait $h(T, P) = -V$)

C. Relations

1 Relation de Mayer pour un gaz parfait

On a :

$$H(T) = U(T) + PV$$

Pour une mole de gaz parfait :

$$\begin{aligned} H_m(T) &= U_m(T) + PV_m \\ &= U_m(T) + RT \end{aligned}$$

$$dH_m(T) = dU_m(T) + R dT$$

$$C_{pm}(T) dT = C_{vm}(T) dT + R dT$$

On obtient la relation (de Mayer) :

$$C_{pm}(T) - C_{vm}(T) = R$$

Pour n moles de gaz parfait :

$$nC_{pm} - nC_{vm} = nR$$

ou avec nos notations :

$$C_p - C_v = nR$$

Enfin, pour une masse m de gaz parfait :

$$m c_p - m c_v = m r$$

soit, pour la masse unité :

$$c_p(T) - c_v(T) = r$$

On a :

$$nR = m r$$

soit :

$$R = M r \quad (M : \text{masse molaire})$$

$$r = \frac{R}{M}$$

(Remarque :

R est indépendant de la nature du gaz assimilé à un gaz parfait, ce qui n'est pas le cas de r qui dépend de la masse molaire)

2 Expression des capacités thermiques molaires pour un gaz parfait

a) Rappel : modèle en théorie cinétique

♦ Les résultats obtenus

On a développé un modèle cinétique du gaz, constitué de particules ponctuelles, sans interactions entre elles.

Le gaz étant « dilué » dans ce modèle, celui-ci est utilisable pour un gaz parfait. La pression est en lien avec le transfert de quantité de mouvement entre l'extérieur et la particule fluide.

On a trouvé :

$$P = \frac{1}{3} \eta m u^2 = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{e}_C$$

On a posé ensuite que l'énergie cinétique moyenne des particules \bar{e}_C définissait la température :

$$\bar{e}_C = \frac{3}{2} k T$$

En réunissant ces deux formules, on obtient la loi des gaz parfaits:

$$P V = n R T$$

On pouvait déduire de la deuxième formule une expression de l'énergie interne pour ce modèle de gaz parfait.

En effet, $U = E_{C,micro} + E_{P,micro} + E_{masse}$ avec ici, en l'absence d'interactions entre particules ponctuelles

$E_{P,micro} = 0$ donc, à une constante près notée U_0 , U est égal à $E_{C,micro}$. On obtient :

$$U = E_{C,micro} + U_0$$

$$= N \bar{e}_C + U_0$$

$$= n N_A \bar{e}_C + U_0 \quad (N_A : \text{nombre d'Avogadro})$$

$$= n N_A \frac{3}{2} k T + U_0$$

$$U = \frac{3}{2} n R T + U_0$$

Le modèle donne donc :

$$C_{vm} = \frac{3}{2} R$$

(indépendant de la température)

♦ Les commentaires

1. On retrouve la loi $PV = nRT$

Dans le modèle précédent, les molécules sont assimilées à des points en translation avec une vitesse quadratique moyenne u . Ce modèle correspond à celui du gaz parfait monoatomique (GPM).

La loi $P = \frac{1}{3} \eta m u^2 = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{e}_C$ reste cependant valable dans le cas général du gaz parfait, puisque la pression est en lien avec le transfert de quantité de mouvement. La quantité de mouvement totale d'une molécule polyatomique, au lieu de $m\vec{v}$, devient $m\vec{v}_G$ (G : centre de masse de la molécule), la vitesse à prendre en compte pour déterminer le nombre de particules d'un faisceau traversant dS par unité de temps est \vec{v}_G au lieu de \vec{v} . La vitesse quadratique moyenne u devient $u_G = \sqrt{\overline{v_G^2}}$ et $\bar{e}_C = \frac{1}{2} m u^2$ devient l'énergie cinétique moyenne de translation des molécules $\bar{e}_{C \text{ translation}}$:

$$P = \frac{1}{3} \eta m u_G^2 = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{e}_{C \text{ translation}}$$

On définit alors la température par :

$$\bar{e}_{C \text{ translation}} = \frac{3}{2} k T$$

et l'on retrouve, pour un gaz parfait quelconque : $PV = nRT$.

2. L'expression de l'énergie interne est à modifier

Une molécule, comportant plusieurs atomes possède non seulement de l'énergie cinétique de translation mais aussi de l'énergie cinétique de rotation et de l'énergie cinétique de vibration... Donc dans un cas général:

$$U = N (\bar{e}_{C \text{ translation}} + \bar{e}_{C \text{ rotation}} + \bar{e}_{C \text{ vibration}} + \dots) + U_0$$

b) Énergie interne pour un gaz parfait polyatomique

♦ Degrés de liberté

1) Pour une molécule monoatomique modélisée par un point G :

$$e_C = \frac{1}{2} M \dot{x}_G^2 + \frac{1}{2} M \dot{y}_G^2 + \frac{1}{2} M \dot{z}_G^2$$

Cette molécule monoatomique a trois degrés de liberté possibles en translation.

2) Pour une molécule diatomique indéformable modélisée par deux points distants de r (constante) sur un axe Oz , on a:

$$e_C = \frac{1}{2} M \dot{x}_G^2 + \frac{1}{2} M \dot{y}_G^2 + \frac{1}{2} M \dot{z}_G^2 + \frac{1}{2} J_x \Omega_x^2 + \frac{1}{2} J_y \Omega_y^2$$

G est le centre d'inertie. Les trois premiers termes correspondent à l'énergie cinétique de translation selon

les trois axes. Les deux suivants correspondent aux énergies cinétiques de rotation autour des axes (axes principaux d'inertie) G_x et G_y (le moment d'inertie autour de G_z est nul).

Cette molécule diatomique a trois degrés de liberté possibles en translation et deux degrés de liberté possibles en rotation.

3) Pour une molécule diatomique déformable modélisée par deux points distants de r sur un axe Oz (les deux points sont reliés par un ressort), la distance r est une variable avec $z = r - r_{\text{équilibre}}$, on a :

$$e_c = \frac{1}{2} M \dot{x}_G^2 + \frac{1}{2} M \dot{y}_G^2 + \frac{1}{2} M \dot{z}_G^2 + \frac{1}{2} J_x \Omega_x^2 + \frac{1}{2} J_y \Omega_y^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{z}^2 + \frac{1}{2} K z^2$$

Les deux derniers termes correspondent à l'énergie cinétique et à l'énergie potentielle de vibration (μ est la masse réduite, la force de rappel est en $-Kz$).

Cette molécule diatomique a trois degrés de liberté possibles en translation, deux degrés de liberté possibles en rotation, deux degrés de liberté possibles en vibration.

Les résultats sont plus complexes pour une molécule polyatomique quelconque.

♦ Le théorème d'équipartition de l'énergie

Le développement de la théorie cinétique des gaz, en physique classique, a conduit les physiciens à énoncer un théorème d'équipartition (que nous admettrons), pendant le dernier tiers du XIXe siècle :

« Dans un système à l'équilibre à la température T , la valeur moyenne de toute contribution quadratique d'un paramètre dans l'expression de l'énergie contribue pour $\frac{1}{2}kT$ à l'énergie totale, où k est la constante de Boltzmann ».

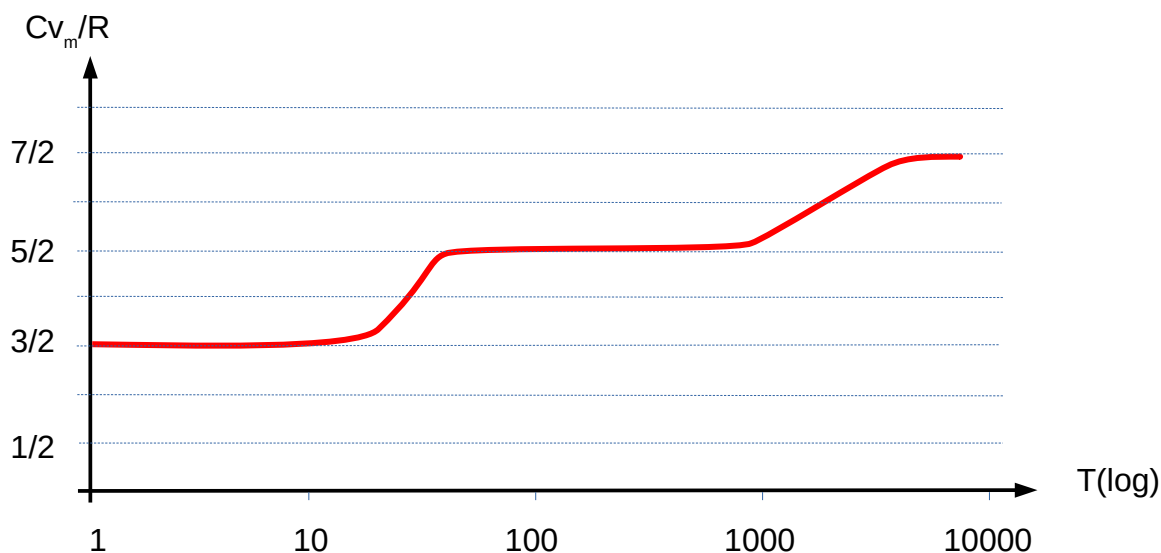
1) Pour la molécule monoatomique avec les trois degrés de liberté en translation (ni rotation, ni vibration), on aurait $\bar{e}_c = \frac{3}{2}kT$ et $C_{vm} = \frac{3}{2}R$.

2) Pour la molécule diatomique rigide avec les 5 degrés de liberté (pas de vibration), on aurait $\bar{e}_c = \frac{5}{2}kT$ et

$$C_{vm} = \frac{5}{2}R.$$

3) Pour la molécule diatomique non rigide avec les 7 degrés de liberté, on aurait $\bar{e}_c = \frac{7}{2}kT$ et $C_{vm} = \frac{7}{2}R$.

En fait, ces résultats simples nécessitent que l'énergie soit une fonction continue. La mécanique quantique apporte donc des corrections. Le théorème d'équipartition n'est valable qu'à haute température. À des températures plus basses, le mouvement de vibration de la molécule est progressivement gelé. À des températures encore plus basses, de l'ordre de quelques kelvins, le mouvement de rotation de la molécule est, lui-aussi, gelé. Aux basses températures, les molécules n'ont qu'un mouvement de translation ce qui les apparente aux gaz parfaits monoatomiques.



Capacité thermique molaire à volume constant pour un gaz parfait diatomique en fonction de la température

Pour gaz parfait diatomique, à température ambiante, $C_{V_m}(T) \approx \frac{5}{2} R$.

c) Le rapport des capacités thermiques

On définit le rapport des capacités molaires :

$$\gamma(T) = \frac{C_{P_m}(T)}{C_{V_m}(T)}$$

ou encore :

$$\gamma(T) = \frac{C_P(T)}{C_V(T)} = \frac{c_P(T)}{c_V(T)}$$

Gaz parfait monoatomique	$C_{V_m} = \frac{3}{2} R$ indépendant de T	$C_{P_m} = \frac{5}{2} R$ indépendant de T	$\gamma = \frac{5}{3} = 1,67$ indépendant de T
Gaz parfait diatomique aux températures usuelles	$C_{V_m}(T) \approx \frac{5}{2} R$ dépend de T	$C_{P_m}(T) \approx \frac{7}{2} R$ dépend de T	$\gamma(T) \approx \frac{7}{5} = 1,40$ dépend de T
Gaz parfait diatomique à haute température	$C_{V_m}(T) \approx \frac{7}{2} R$ dépend de T	$C_{P_m}(T) \approx \frac{9}{2} R$ dépend de T	$\gamma(T) \approx \frac{9}{7} = 1,29$ dépend de T

d) Expressions en fonction de R et du rapport des capacités

On a :

$$C_{P_m}(T) - C_{V_m}(T) = R$$

et :

$$\frac{C_{P_m}(T)}{C_{V_m}(T)} = \gamma(T)$$

On peut alors exprimer les capacités thermiques molaires en fonction de R et $\gamma(T)$:

$$C_{vm}(T) = \frac{R}{\gamma(T) - 1}$$

$$C_{pm}(T) = \frac{R\gamma(T)}{\gamma(T) - 1}$$

(Remarque :

$$\text{On a donc } c_{v(T)} = \frac{r}{\gamma(T) - 1} \text{ et } c_{p(T)} = \frac{r\gamma(T)}{\gamma(T) - 1} \text{)}$$

III. Variation des fonctions d'état U, H, S

Dans la suite, on étudie en général, pour simplifier, un gaz parfait pour lequel $\gamma(T)$ est supposé indépendant de la température.

A. Énergie interne

a) Expression

La première loi de Joule indique que, pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température :
 $U = U(T)$.

On a :

$$dU = n C_{vm}(T) dT = m c_{v(T)} dT$$

On rappelle que l'intégration se fait en imaginant une transformation allant du même état initial au même état final que la transformation réelle mais conduite de telle façon que la température soit toujours définie pour le système.

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{vm}(T) dT$$

Si $\gamma(T)$ est une constante :

$$\Delta U = n C_{vm}(T_2 - T_1) = n R \frac{1}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

b) Transformation à énergie interne constante

Pour une transformation à U constant :

$$dU = n C_{vm}(T) dT = 0$$

donc :

$$T = \text{constante}$$

B. Enthalpie

a) Expression

La deuxième loi de Joule indique que, pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température :
 $H = H(T)$.

On a :

$$dH = n C_{pm}(T) dT = m c_{p(T)} dT$$

On rappelle que l'intégration se fait en imaginant une transformation allant du même état initial au même état final que la transformation réelle mais conduite de telle façon que la température soit toujours définie pour le système.

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{Pm}(T) dT$$

Si $\gamma(T)$ est une constante :

$$\Delta H = n C_{Pm} (T_2 - T_1) = n R \frac{\gamma}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

b) Transformation à enthalpie constante

Pour une transformation à H constant :

$$dH = n C_{Pm}(T) dT = 0$$

donc :

$$T = \text{constante}$$

C. Entropie

1 En fonction des variables d'état T et V

a) Expression

La deuxième identité thermodynamique s'écrit: $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$. On remplace dU par son expression.

On obtient :

$$dS = n C_{Vm}(T) \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} = m c_v(T) \frac{dT}{T} + m r \frac{dV}{V}$$

On rappelle que l'intégration se fait en imaginant une transformation allant du même état initial au même état final que la transformation réelle mais conduite de telle façon que les grandeurs d'état soit toujours définies pour le système.

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_{Vm}(T) \frac{dT}{T} + n R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

Si $\gamma(T)$ est une constante :

$$\Delta S = n C_{Vm} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \left(\frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

On peut aussi écrire :

$$\Delta S = n R \ln \frac{T_2^{\frac{1}{\gamma-1}} V_2}{T_1^{\frac{1}{\gamma-1}} V_1}$$

$$\Delta S = n R \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}}$$

b) Transformation à entropie constante

Pour une transformation isentropique, S est une constante donc $dS = 0$, avec :

$$\begin{aligned}
 dS &= n C_{vm}(T) \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} \\
 &= n R \left(\frac{1}{\gamma(T)-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) \\
 &= n R \left(\frac{1}{\gamma(T)-1} d(\ln T) + d(\ln V) \right)
 \end{aligned}$$

Si $\gamma(T)$ est une constante :

$$\begin{aligned}
 dS &= n R d(\ln T^{\frac{1}{\gamma-1}} + \ln V) \\
 &= n R d \ln(T^{\frac{1}{\gamma-1}} V) \\
 dS &= n R \frac{1}{\gamma-1} d \ln(T V^{\gamma-1}) = 0
 \end{aligned}$$

On peut donc déduire que, si γ est une constante, pour une isentropique, on a :

$$T V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

2 En fonction des variables d'état T et P

a) Expression

L'identité thermodynamique pour H s'écrit: $dH = T dS + V dP$. On en déduit: $dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP$. On remplace dH par son expression. On obtient :

$$dS = n C_{pm}(T) \frac{dT}{T} - n R \frac{dP}{P} = m c_p(T) \frac{dT}{T} - m r \frac{dP}{P}$$

On rappelle que l'intégration se fait en imaginant une transformation allant du même état initial au même état final que la transformation réelle mais conduite de telle façon que les grandeurs d'état soit toujours définies pour le système.

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_{pm}(T) \frac{dT}{T} - n R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

Si $\gamma(T)$ est une constante :

$$\Delta S = n C_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{P_2}{P_1} = n R \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

On peut aussi écrire :

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= n R \ln \frac{T_2^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} P_2^{-1}}{T_1^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} P_1^{-1}} \\
 \Delta S &= n R \frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{T_2^{\gamma} P_2^{-(\gamma-1)}}{T_1^{\gamma} P_1^{-(\gamma-1)}}
 \end{aligned}$$

b) Transformation à entropie constante

Pour une transformation isentropique, S est une constante donc $dS = 0$, avec :

$$dS = n C_{pm}(T) \frac{dT}{T} - n R \frac{dP}{P}$$

$$= nR \left(\frac{\gamma(T)}{\gamma(T)-1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right)$$

$$= nR \left(\frac{\gamma(T)}{\gamma(T)-1} d(\ln T) - d(\ln P) \right)$$

Si $\gamma(T)$ est une constante :

$$dS = nR d(\ln T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} - \ln P)$$

$$= nR d \ln(T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} P^{-1})$$

$$dS = nR \frac{1}{\gamma-1} d \ln(T^\gamma P^{-(\gamma-1)}) = 0$$

On peut donc déduire que, si γ est une constante, pour une isentropique, on a :

$$T^\gamma P^{-(\gamma-1)} = \text{constante}$$

3 En fonction des variables d'état P et V

a) Expression

On peut aussi travailler uniquement avec les variables mécaniques P et V . On utilise l'équation d'état du gaz parfait $PV = nRT$ d'où :

$$\ln(P) + \ln(V) = \ln(nR) + \ln(T)$$

On différencie :

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

On avait, par exemple, précédemment :

$$dS = nC_{Pm}(T) \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$= nC_{Pm}(T) \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) - nR \frac{dP}{P}$$

$$= nC_{Pm}(T) \frac{dV}{V} + n(C_{Pm}(T) - R) \frac{dP}{P}$$

On obtient donc :

$$dS = nC_{Pm}(T) \frac{dV}{V} + nC_{Vm}(T) \frac{dP}{P} = m c_p(T) \frac{dV}{V} + m c_v(T) \frac{dP}{P}$$

On rappelle que l'intégration se fait en imaginant une transformation allant du même état initial au même état final que la transformation réelle mais conduite de telle façon que les grandeurs d'état soit toujours définies pour le système.

$$\Delta S = n \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} C_{Pm}(T) \frac{dV}{V} + n \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} C_{Vm}(T) \frac{dP}{P}$$

(Pour intégrer, on se ramènera aux seules variables T et V ou aux seules variables T et P et on retrouvera les deux cas précédents)

Si $\gamma(T)$ est une constante :

$$\Delta S = n \int_{V_1}^{V_2} C_{Pm} \frac{dV}{V} + n \int_{P_1}^{P_2} C_{Vm} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = n C_{Pm} \ln \frac{V_2}{V_1} + n C_{Vm} \ln \frac{P_2}{P_1} = n R \frac{1}{\gamma - 1} \left(\gamma \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

On peut aussi écrire :

$$\Delta S = n R \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma}$$

b) Transformation à entropie constante

Pour une transformation isentropique, S est une constante donc $dS=0$, avec :

$$\begin{aligned} dS &= n C_{Pm}(T) \frac{dV}{V} + n C_{Vm}(T) \frac{dP}{P} \\ &= n R \frac{1}{\gamma(T) - 1} \left(\gamma(T) \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) \\ &= n R \frac{1}{\gamma(T) - 1} (\gamma(T) d(\ln V) + d(\ln P)) \end{aligned}$$

Si $\gamma(T)$ est une constante :

$$dS = n R \frac{1}{\gamma - 1} d(\ln V^\gamma + \ln P)$$

$$dS = n R \frac{1}{\gamma - 1} d \ln(P V^\gamma) = 0$$

On peut donc déduire que, si γ est une constante, pour une isentropique, on a :

$$P V^\gamma = \text{constante}$$

Cette loi porte le nom de : loi de Laplace.

(Remarque :

Une seule des lois permet de retrouver les deux autres. Par exemple, en partant de la loi de Laplace :

$$P V^\gamma = \text{constante 1}$$

$$\frac{T}{V} V^\gamma = \text{constante 2}$$

$$T V^{(\gamma-1)} = \text{constante 2}$$

$$T \left(\frac{T}{P} \right)^{(\gamma-1)} = \text{constante 3}$$

$$T^\gamma P^{-(\gamma-1)} = \text{constante 3}$$

IV. Transformations pour un gaz parfait

On étudie les bilans pour les transformations d'un gaz parfait. On se reportera éventuellement, pour des explications, au chapitre : « Transformations pour un gaz » où l'étude a été conduite pour l'air mais en utilisant des diagrammes sans faire l'approximation du gaz parfait.

A. Chauffage monobare irréversible

Le système comporte un kg d'air assimilé à un gaz parfait de $\gamma=1,40$.

La pression atmosphérique vaut $P_0=1 \text{ atm}=1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}=1,013 \text{ bar}$.

La température initiale du système est $T_1=0,00^\circ \text{C}$.

La source extérieure qui chauffe le système à partir de $t=0+$ est à la température de $T_{\text{thermostat}}=400,0^\circ \text{C}$. Elle est assimilable à un thermostat.

On donne pour la masse d'une mole d'air équivalent $M=29 \text{ g}$.

1 Bilan d'énergie

$$\Delta U = W + Q$$

a) Détermination de Q

$$Q = \Delta H \quad (\text{transformation monobare})$$

avec :

$$\Delta H = n R \frac{\gamma}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$$

A.N. :

$$\begin{aligned} \Delta H &= \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times \frac{1,40}{1,40-1} \times (400,0 - 0,0) \\ &= 401,4 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

b) Détermination de W

$$W = -P_0(V_2 - V_1) = -\Delta(PV)$$

$$= -nR\Delta T$$

$$= -nR(T_2 - T_1)$$

A.N. :

$$\begin{aligned} W &= -\frac{1}{0,029} \times 8,314 \times (400,0 - 0,0) \\ &= -114,7 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

c) Détermination de la variation de U

$$\Delta U = nR \frac{1}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$$

A.N. :

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times \frac{1}{1,40-1} \times (400,0 - 0,0) \\ &= 286,7 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

ΔU	<i>kJ</i>	286,7
W	<i>kJ</i>	-114,7
Q	<i>kJ</i>	401,4

2 Bilan d'entropie

$$\Delta S = S_e + S_{\text{créé}}$$

a) Détermination de la variation de S

$$\Delta S = n R \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

avec $P_2 = P_1 = P_0$

$$\Delta S = n R \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

A.N. :

$$\Delta S = \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times \frac{1,40}{1,40-1} \times \ln \frac{400,0+273,15}{0,0+273,15} \quad (\text{il faut mettre les températures en K})$$

$$= 905,0 \text{ J} \times \text{K}^{-1}$$

b) Détermination de S_e

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{thermostat}}}$$

$$S_e = n R \frac{\gamma}{\gamma-1} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$$

A.N. :

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{thermostat}}}$$

$$S_e = \frac{401,4 \times 10^3}{400,0+273,15} \quad (\text{il faut mettre la température en K})$$

$$= 596,2 \text{ J} \times \text{K}^{-1}$$

c) Détermination de $S_{\text{créé}}$

$$S_{\text{créé}} = \Delta S - S_e$$

$$S_{\text{créé}} = n R \frac{\gamma}{\gamma-1} \left(\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{T_1}{T_2} - 1 \right)$$

A.N. :

$$S_{\text{créé}} = \Delta S - S_e$$

$$S_{\text{créé}} = 905,0 - 596,2$$

$$= 308,8 \text{ J} \times \text{K}^{-1}$$

ΔS	J/K	905,0
S_e	J/K	596,2
$S_{\text{créé}}$	J/K	308,8

B. Chauffage isochore irréversible

Le système comporte un kg d'air assimilé à un gaz parfait de $\gamma = 1,40$.

Le gaz au départ se trouve à la pression atmosphérique $P_0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar}$.

La température initiale du système est $T_1 = 0,00^\circ \text{C}$.

La source extérieure qui chauffe le système à partir de $t=0+$ est à la température de $T_{thermostat} = 400,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Elle est assimilable à un thermostat.

On donne pour la masse d'une mole d'air équivalent $M=29 \text{ g}$.

1 Bilan d'énergie

$$\Delta U = W + Q$$

a) Détermination de W

$$W = 0$$

b) Détermination de la variation de U

$$\Delta U = nR \frac{1}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

A.N. :

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times \frac{1}{1,40 - 1} \times (400,0 - 0,0) \\ &= 286,7 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

c) Détermination de Q

$$Q = \Delta U$$

A.N. :

$$Q = 286,7 \times 10^3 \text{ J}$$

ΔU	<i>kJ</i>	286,7
W	<i>kJ</i>	0
Q	<i>kJ</i>	286,7

2 Bilan d'entropie

$$\Delta S = S_e + S_{crée}$$

a) Détermination de la variation de S

$$\Delta S = nR \left(\frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

avec $V_2 = V_1$

$$\Delta S = nR \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

A.N. :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times \frac{1}{1,40 - 1} \times \ln \frac{400,0 + 273,15}{0,00 + 273,15} \quad (\text{il faut mettre les températures en K}) \\ &= 646,4 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

b) Détermination de S_e

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{thermostat}}}$$

A.N. :

$$S_e = \frac{286,7 \times 10^3}{400,0 + 273,15} \quad (\text{il faut mettre la température en K})$$

$$= 425,9 \text{ J} \times \text{K}^{-1}$$

c) **Détermination de $S_{\text{créé}}$**

$$S_{\text{créé}} = \Delta S - S_e$$

A.N. :

$$S_{\text{créé}} = 646,4 - 425,9$$

$$= 220,5 \text{ J} \times \text{K}^{-1}$$

ΔS	J/K	646,4
S_e	J/K	425,9
$S_{\text{créé}}$	J/K	220,5

C. Compression monotherme irréversible

Le système comporte un kg d'air assimilé à un gaz parfait de $\gamma = 1,40$.

La température de l'environnement vaut $T_0 = 0,000^\circ \text{C}$.

La pression initiale du système est $P_1 = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar}$.

La source extérieure qui comprime le système à partir de $t = 0+$ est à la pression de $P_{\text{pressostat}} = 6,000 \text{ bar}$.
Elle est assimilable à un pressostat.

On donne pour la masse d'une mole d'air équivalent $M = 29 \text{ g}$.

1 Bilan d'énergie

$$\Delta U = W + Q$$

a) **Détermination de la variation de U**

$$\Delta U = nR \frac{1}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

avec $T_2 = T_1 = T_0$

A.N. :

$$\Delta U = 0$$

b) **Détermination de W**

$$W = -P_{\text{pressostat}} (V_2 - V_1)$$

$$= -P_{\text{pressostat}} nRT_0 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$$

$$= nRT_0 \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

A.N. :

$$W = \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times 273,15 \times \left(\frac{6,000}{1,013} - 1 \right)$$

$$= 385,6 \times 10^3 J$$

c) Détermination de Q

$$Q = \Delta U - W$$

$$Q = -W$$

A.N. :

$$= -385,6 \times 10^3 J$$

ΔU	<i>kJ</i>	0
<i>W</i>	<i>kJ</i>	385,6
<i>Q</i>	<i>kJ</i>	-385,6

2 Bilan d'entropie

$$\Delta S = S_e + S_{\text{créé}}$$

a) Détermination de la variation de S

$$\Delta S = n R \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

avec $T_2 = T_1 = T_0$

$$\Delta S = -n R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

A.N. :

$$\Delta S = -\frac{1}{0,029} \times 8,314 \times \ln \frac{6,000}{1,013}$$

$$= -510,0 J \times K^{-1}$$

b) Détermination de S_e

$$S_e = \frac{Q}{T_0}$$

$$S_e = -n R \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

A.N. :

$$S_e = -\frac{1}{0,029} \times 8,314 \times \left(\frac{6,000}{1,013} - 1 \right)$$

$$= -1411,4 J \times K^{-1}$$

c) Détermination de $S_{\text{créé}}$

$$S_{\text{créé}} = \Delta S - S_e$$

$$S_{\text{créé}} = n R \left(P_2/P_1 - 1 - \ln(P_2/P_1) \right)$$

A.N. :

$$S_{\text{créé}} = \Delta S - S_e$$

$$S_{\text{créé}} = -510,0 + 1411,4$$

$$= 901,4 \text{ J} \times \text{K}^{-1}$$

ΔS	J/K	-510,0
S_e	J/K	-1411,4
$S_{\text{créé}}$	J/K	901,4

D. Compression adiabatique irréversible

Le système comporte un kg d'air assimilé à un gaz parfait de $\gamma = 1,40$.

La pression initiale du système est $P_1 = 1,013 \text{ bar}$. La température initiale du système est $T_1 = 0,000^\circ \text{C}$.

La source extérieure qui comprime le système à partir de $t = 0+$ est à la pression de $P_{\text{pressostat}} = 6,000 \text{ bar}$. Elle est assimilable à un pressostat.

La pression finale du système est $P_2 = 6,000 \text{ bar}$.

La température finale du système est T_2 non connue.

La transformation vérifie $S_e = 0$ (donc $Q = 0$).

On donne pour la masse d'une mole d'air équivalent $M = 29 \text{ g}$.

1 Bilan d'énergie

a) Détermination de Q

$$Q = 0$$

b) Détermination de la variation de U

$$\Delta U = W + Q$$

donc :

$$\Delta U = W$$

qui permettra de déterminer T_2 (et V_2)

$$nC_{Vm}(T_2 - T_1) = -P_{\text{pressostat}}(V_2 - V_1)$$

$$nC_{Vm}(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$nC_{Pm}T_2 = P_2V_1 + nC_{Vm}T_1$$

$$n \frac{\gamma}{\gamma - 1} RT_2 = nRT_1 \frac{P_2}{P_1} + n \frac{1}{\gamma - 1} RT_1$$

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} T_2 = T_1 \frac{P_2}{P_1} + \frac{1}{\gamma - 1} T_1$$

$$T_2 = \frac{1}{\gamma} \left((\gamma - 1) \frac{P_2}{P_1} + 1 \right) T_1$$

A.N. :

$$T_2 = \frac{1}{1,40} \times \left((1,40 - 1) \times \frac{6,000}{1,013} + 1 \right) \times 273,15$$

$$T_2 = 657,4 \text{ K}$$

On a :

$$\Delta U = nR \frac{1}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = nRT_1 \frac{1}{\gamma} \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

A.N. :

$$\Delta U = \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times 273,15 \times \frac{1}{1,40} \times \left(\frac{6,000}{1,013} - 1 \right)$$

$$\Delta U = 275,4 \times 10^3 \text{ J}$$

c) Détermination de W

$$W = \Delta U$$

A.N. :

$$W = 275,4 \times 10^3 \text{ J}$$

ΔU	<i>kJ</i>	275,4
W	<i>kJ</i>	275,4
Q	<i>kJ</i>	0

2 Bilan d'entropie

$$\Delta S = S_e + S_{\text{créé}}$$

a) Détermination de la variation de S

$$\Delta S = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Delta S = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \right) - \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

A.N. :

$$\Delta S = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Delta S = \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times \left(\frac{1,40}{1,40 - 1} \times \ln \frac{657,4}{273,15} - \ln \frac{6,000}{1,013} \right)$$

$$= 371,2 \text{ J} \times \text{K}^{-1}$$

b) Détermination de S_e

$$S_e = 0$$

c) Détermination de $S_{\text{créé}}$

$$S_{\text{créé}} = \Delta S - S_e$$

$$S_{\text{créé}} = \Delta S$$

A.N. :

$$S_{\text{créé}} = 371,2 \text{ J} \times \text{K}^{-1}$$

ΔS	J/K	371,2
S_e	J/K	0
$S_{créé}$	J/K	371,2

E. Chauffage isobare

Le système comporte un kg d'air assimilé à un gaz parfait de $\gamma=1,40$.

La pression atmosphérique vaut $P_0=1\text{ atm}=1,013\cdot 10^5\text{ Pa}=1,013\text{ bar}$.

La température initiale du système est $T_1=0,00^\circ\text{C}$.

La température finale du système est $T_2=400,0^\circ\text{C}$.

On donne pour la masse d'une mole d'air équivalent $M=29\text{ g}$.

Le chauffage sous la pression atmosphérique est infiniment lent. Il est assimilé à un chauffage réversible.

L' tat initial et l'état final sont les mêmes que pour la transformation monobare étudiée plus haut. Les résultats faisant intervenir des variations de grandeurs d'état restent valables.

1 Bilan d'entropie

On sait que $S_{créé}$ est nul d'où $S_e=\Delta S$

ΔS	J/K	905,0
$S_e=\Delta S$	J/K	905,0
$S_{créé}=0$	J/K	0

2 Bilan d'énergie

ΔU	kJ	286,7
$W=-\Delta(PV)$	kJ	-114,7
$Q=\Delta H$	kJ	401,4

F. Chauffage isochore réversible

Le système comporte un kg d'air assimilé à un gaz parfait de $\gamma=1,40$.

Le gaz au départ se trouve à la pression atmosphérique $P_0=1\text{ atm}=1,013\cdot 10^5\text{ Pa}=1,013\text{ bar}$.

La température initiale du système est $T_1=0,00^\circ\text{C}$.

La température finale du système est $T_2=400,0^\circ\text{C}$.

On donne pour la masse d'une mole d'air équivalent $M=29\text{ g}$.

Le chauffage, à volume constant, est infiniment lent. Il est assimilé à un chauffage réversible.

L'état initial et l'état final sont les mêmes que pour la transformation isochore irréversible étudiée plus haut. Les résultats faisant intervenir des variations de grandeurs d'état restent valables.

1 Bilan d'entropie

On sait que $S_{\text{créé}}$ est nul d'où $S_e = \Delta S$

ΔS	J/K	646,4
$S_e = \Delta S$	J/K	646,4
$S_{\text{créé}} = 0$	J/K	0

2 Bilan d'énergie

ΔU	kJ	286,7
$W = 0$	kJ	0
$Q = \Delta U$	kJ	286,7

G. Compression isotherme

Le système comporte un kg d'air assimilé à un gaz parfait de $\gamma = 1,40$.

La température de l'environnement vaut $T_0 = 0,000^\circ C$.

La pression initiale du système est $P_1 = 1,013 \text{ bar}$.

La pression finale du système est $P_2 = 6,000 \text{ bar}$.

On donne pour la masse d'une mole d'air équivalent $M = 29 \text{ g}$.

La compression, à température constante, est infiniment lente. Elle est assimilée à une compression réversible.

L'état initial et l'état final sont les mêmes que pour la transformation monotherme étudiée plus haut. Les résultats faisant intervenir des variations de grandeurs d'état restent valables.

1 Bilan d'entropie

$$\Delta S = -n R \ln(P_2/P_1)$$

ΔS	J/K	-510,0
$S_e = \Delta S$	J/K	-510,0
$S_{\text{créé}} = 0$	J/K	0

2 Bilan d'énergie

ΔU	kJ	0
W	kJ	
Q	kJ	

On peut calculer Q

$$Q = T_0 S_e = T_0 \Delta S$$

A.N. :

$$Q = 273,15 \times 510,0$$

$$Q = -139,3 \times 10^3 J$$

On peut calculer W

$$W = \Delta U - Q$$

$$W = 0 - Q$$

$$W = -Q$$

On pouvait aussi calculer W par intégration :

$$W = - \int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} P_{\text{frontière}} dV$$

$$= - \int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} P dV$$

$$= -nRT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= -nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= nRT_0 \ln \frac{P_2}{P_1}$$

A.N. :

$$W = \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times 273,15 \times \ln \frac{6,000}{1,013}$$

$$W = 139,3 \times 10^3 J$$

On pouvait aussi faire :

$$W = \Delta F_{\text{transformation isotherme}}$$

avec (identité thermodynamique relative à F)

$$dF = -SdT - PdV \text{ et } dT = 0$$

$$dF = -PdV$$

On retrouve le même calcul que le calcul direct précédent de W .

ΔU	kJ	0
W	kJ	139,3

Q	kJ	-139,3
---	----	--------

La transformation monotherme irréversible et la transformation isotherme, donc réversible, étudiées aboutissent au même état final.

On a trouvé :

$$W_{rev} = nRT_0 \ln \frac{P_2}{P_1} = 139,3 \times 10^3 J$$

$$W_{irrev} = nRT_0 \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) = 385,6 \times 10^3 J$$

La compression irréversible à température constante exige un travail plus important que la compression réversible.

On a :

$$W_{irrev} - W_{rev} = nRT_0 \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 - \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

L'entropie créée dans la compression irréversible vaut :

$$S_{créé} = nR \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 - \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

Finalement :

$$W_{irrev} - W_{rev} = T_0 S_{créé}$$

Le terme $T_0 S_{créé}$ désigne la perte d'exergie.

(Remarque :

voir chapitre : Exergie)

H. Compression adiabatique réversible

Le système comporte un kg d'air assimilé à un gaz parfait de $\gamma = 1,40$.

La température initiale du système est $T_1 = 0,000^\circ C$.

La pression initiale du système est $P_1 = 1,013 \text{ bar}$.

La pression finale du système est $P_2 = 6,000 \text{ bar}$.

La température finale du système est T_2 non connue.

On donne pour la masse d'une mole d'air équivalent $M = 29 \text{ g}$.

La compression est réalisée de telle façon qu'on puisse l'assimiler à une transformation adiabatique et réversible donc isentropique.

Le point d'arrivée de la transformation n'est pas le même que celui de de la transformation adiabatique irréversible. On va calculer la température finale de cette transformation isentropique. On a vu que :

$$T^\gamma P^{-(\gamma-1)} = \text{constante}$$

Détermination de T_2

$$T_2^\gamma P_2^{-(\gamma-1)} = T_1^\gamma P_1^{-(\gamma-1)}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

A.N. :

$$T_2 = 273,15 \times \left(\frac{6,000}{1,013} \right)^{\frac{1,40-1}{1,40}}$$

$$T_2 = 454,1 \text{ K}$$

1 Bilan d'entropie

ΔS	J/K	0
S_e	J/K	0
$S_{\text{créé}}$	J/K	0

2 Bilan d'énergie

On calcule ΔU :

$$\begin{aligned} \Delta U &= nR \frac{1}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \\ &= nRT_1 \frac{1}{\gamma-1} \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \end{aligned}$$

A.N.

$$\Delta U = \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times 273,15 \times \frac{1}{1,40-1} \times \left(\left(\frac{6,000}{1,013} \right)^{\frac{1,40-1}{1,40}} - 1 \right)$$

$$\Delta U = 129,7 \times 10^3 \text{ J}$$

On a :

$$Q = 0$$

donc :

$$W = \Delta U$$

A.N.

$$W = 129,7 \times 10^3 \text{ kJ}$$

ΔU	kJ	129,7
W	kJ	129,7
Q	kJ	0

Pour le calcul direct du travail, par intégrale, on sait que :

$$W = - \int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} P_{\text{frontière}} dV$$

avec pour la transformation réversible $P_{\text{frontière}} = P$ qui varie au cours de la compression isentropique.

$$W = - \int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} P dV$$

Pour intégrer, on peut, par exemple, remplacer P par son expression en fonction de V dans le cas d'une transformation isentropique.

On a vu plus haut que :

$$P V^\gamma = C$$

$$\begin{aligned} W &= -C \int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} V^{-\gamma} dV \\ &= -C \frac{V_2^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} + C \frac{V_1^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \\ &= -P_2 V_2^\gamma \frac{V_2^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} + P_1 V_1^\gamma \frac{V_1^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \\ &= \frac{P_2 V_2}{\gamma-1} - \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \\ &= nR \frac{1}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

V. Autres transformations

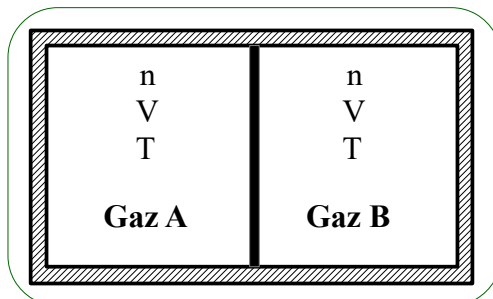
A. Mélange de deux gaz parfaits

1 Entropie de mélange pour le mélange de deux gaz parfaits différents

Un réservoir indéformable et athermane est séparé par une paroi en deux compartiments de même volume V . Le premier compartiment contient n moles de gaz parfait A à la température T . Le second compartiment contient n moles d'un autre gaz parfait B à la température T . On suppose γ_A et γ_B constants.

La paroi est supprimée brusquement. Le mélange est supposé idéal (pas d'interactions entre les molécules A et les molécules B).

Déterminer la variation d'entropie («entropie de mélange») à l'équilibre.



Système



Le système considéré est l'ensemble des deux gaz parfaits.

a) Premier principe

1) Bilan :

$$\Delta U_{A+B} = W + Q$$

avec $W=0$ (récipient indéformable)

avec $Q=0$ (récipient athermane ou aussi : transformation rapide)

$$\Delta U_{A+B} = 0$$

2) Expression en fonction des grandeurs d'état :

$$\Delta U_{A+B} = U_{A+B,final} - (U_{A,initial} + U_{B,initial})$$

Le mélange étant idéal $U_{A+B,final} = (U_{A,final} + U_{B,final})$ avec $U_{A,final}$: énergie interne de A comme si il était seul dans le volume $2V$ à la température T et $U_{B,final}$: énergie interne de B comme si il était seul dans le volume $2V$ à la température T . Finalement, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \Delta U_{A+B} &= \Delta U_A + \Delta U_B \\ &= nC_{V,A}(T_{final} - T) + nC_{V,B}(T_{final} - T) \end{aligned}$$

3) En rassemblant les deux expressions obtenues pour ΔU_{A+B} , on obtient :

$$T_{final} = T$$

b) Deuxième principe.

1) Bilan :

$$\Delta S_{A+B} = S_e + S_{créé}$$

avec $S_e=0$ (récipient athermane donc pas d'échange d'entropie)

$$\Delta S_{A+B} = S_{créé}$$

2) Expression en fonction des grandeurs d'état :

$$\Delta S_{A+B} = S_{A+B,final} - (S_{A,initial} + S_{B,initial})$$

Le mélange étant idéal $S_{A+B,final} = (S_{A,final} + S_{B,final})$ avec $S_{A,final}$: entropie de A comme si il était seul dans le volume $2V$ à la température T et $S_{B,final}$: entropie de B comme si il était seul dans le volume $2V$ à la température T . Finalement, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \Delta S_{A+B} &= \Delta S_A + \Delta S_B \\ &= nR \ln \frac{2V}{V} + nR \ln \frac{2V}{V} \\ &= 2nR \ln(2) \end{aligned}$$

3) En rassemblant les deux expressions obtenues pour ΔS_{A+B} , on obtient :

$$S_{\text{créé}} = 2nR \ln(2)$$

Le mélange est irréversible. La création d'entropie ou « entropie de mélange » vaut $2nR \ln(2)$.

c) *Interprétation en thermodynamique statistique*

On considère un gaz parfait de volume V et d'énergie interne U comprenant $N = nN_A$ particules supposées discernables.

Les molécules formant le gaz parfait sont sans interaction, en dehors des chocs. Le nombre d'états microscopique Ω se met sous la forme du produit de deux fonctions, l'une dépendant de la contrainte en volume, et l'autre de la contrainte en énergie interne (origine cinétique seule, pas d'énergie potentielle ici).

$$\Omega = Cte \times f(v) \times g(U)$$

L'influence de la contrainte en volume s'obtient en considérant que chaque particule peut occuper tout le volume V disponible. Le nombre d'états accessibles pour une seule particule est proportionnel à V . Pour N particules, le nombre d'états accessibles est alors proportionnel à V^N donc $f(v) = Cte \times V^N$.

Pour un gaz parfait monoatomique par exemple, on trouve finalement pour le nombre d'états accessibles (avec K constante relative à une seule particule)

$$\Omega = K^N V^N U^{3N/2}$$

Au cours du mélange, l'entropie augmente car le système gagne des configurations accessibles.

Lorsqu'on supprime la cloison de séparation entre les deux compartiments égaux, le volume accessible à toute molécule double, le nombre d'états accessibles de chaque gaz est alors multiplié par 2^N . L'énergie interne de chaque gaz n'est pas modifiée puisque la température est inchangée.

On en déduit la variation d'entropie du système après mélange :

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln(\Omega_{A, \text{final}} \times \Omega_{B, \text{final}}) - k (\ln(\Omega_{A, \text{initial}}) + \ln(\Omega_{B, \text{initial}})) \\ &= k \ln\left(\frac{\Omega_{A, \text{final}}}{\Omega_{A, \text{initial}}}\right) + k \ln\left(\frac{\Omega_{B, \text{final}}}{\Omega_{B, \text{initial}}}\right) \\ &= k \ln(2^N) + k \ln(2^N) \\ &= 2Nk \ln(2) \\ &= 2nN_A k \ln(2) \\ \Delta S &= 2nR \ln(2) \end{aligned}$$

2 Entropie de mélange pour le mélange de deux gaz parfaits identiques

a) *Paradoxe de Gibbs*

Si on étudie, de la même manière, le mélange de deux gaz identiques A et A , on trouve le même résultat $\Delta S = 2nR \ln(2)$ concernant la création d'entropie que lors du mélange des deux gaz différents A et B .

Or, si les deux gaz sont identiques, le processus de mélange est réversible ; en effet, si dans une deuxième étape après ouverture de la paroi séparatrice, on referme à nouveau cette paroi, les deux compartiments contiendront exactement la même quantité de gaz qu'initialement, dans les mêmes conditions de pression et température : les situations avant ouverture de la paroi et après fermeture de la paroi sont identiques. On arrive à une contradiction flagrante : création d'entropie alors que la transformation est réversible. Ce problème est connu sous le nom de « paradoxe de Gibbs ».

b) *Commentaire : molécules discernables ou indiscernables*

Dans le cas où les deux gaz sont différents, si on remet la cloison en place, on discerne des molécules A et B dans chaque compartiment. La transformation est irréversible.

Dans le cas où les deux gaz sont identiques, ici aussi chaque compartiment contient un mélange des molécules des deux compartiments initiaux mais, cette fois, on ne peut connaître le compartiment de provenance des

molécules.

Les particules d'un même gaz sont indiscernables. Tous les états qui ne diffèrent que par une permutation de particules identiques doivent être considérés comme le même état.

c) *Le calcul correct*

◆ *Expression de l'entropie*

On a besoin de préciser la dépendance de S avec n .

Pour un système pour lequel n est constant, la première identité thermodynamique donne :

$$dU(S,V) = T dS - P dV$$

Pour un système pour lequel n varie, la première identité thermodynamique donne :

$$dU(S,V,n) = T dS - P dV + \mu dn$$

d'où la deuxième identité thermodynamique :

$$dS(U,V,n) = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn$$

Pour un gaz parfait (on suppose pour simplifier que γ est une constante, ce qui est le cas pour un gaz parfait monoatomique), on a les deux équations d'état $PV = nRT$ et $U = n \frac{R}{\gamma-1} T$ (on fait $U=0$ à $T_{/K}=0$).

La troisième équation donne μ .

$$dS(U,V,n) = n \frac{R}{\gamma-1} \frac{dU}{U} + nR \frac{dV}{V} - \frac{\mu}{T} dn$$

On intègre à n constant ($dn=0$) puisque μ est encore inconnu :

$$S(U,V,n) = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln(U) + \ln(V) \right) + f(n)$$

La fonction $f(n)$ doit être indépendante de U et V .

(Remarque :

on retrouve bien entendu la formule déjà utilisée pour la variation d'entropie d'un gaz parfait dont le nombre de moles est invariable :

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln\left(\frac{U_2}{U_1}\right) + \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right) \\ &= nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right) \end{aligned}$$

La grandeur S doit être extensive :

$$nR \frac{1}{\gamma-1} \ln(U) \quad \text{n'est pas extensif}$$

$$nR \ln(V) \quad \text{n'est pas extensif}$$

$f(n)$ est à déterminer.

On montre que $f(n) = -nR \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln(n) + n f(\text{gaz})$ où $f(\text{gaz})$ est une fonction intensive dépendant de la nature du gaz parfait étudié.

Finalement :

$$S(U,V,n) = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln\left(\frac{U}{n}\right) + \ln\left(\frac{V}{n}\right) \right) + n f(\text{gaz})$$

$$S(U, V, n) = nR \left(\frac{1}{\gamma - 1} \ln(U_m) + \ln(V_m) \right) + n f(\text{gaz})$$

qui est bien une fonction extensive. Il faut utiliser les grandeurs molaires U_m et V_m dans l'expression de S pour obtenir une grandeur extensive.

♦ Le calcul

Pour calculer l'« entropie de mélange » dans le cas d'un même gaz A (rappelons qu'en fait, dans ce cas, il n'y a pas de mélange), on fera alors :

$$S_{\text{créé}} = S_A(2U, 2V, 2n) - (S_A(U, V, n) + S_A(U, V, n))$$

$$S_{\text{créé}} = 2nR \left(\frac{1}{\gamma_A - 1} \ln\left(\frac{2U}{2n}\right) + \ln\left(\frac{2V}{2n}\right) \right) + 2n f(\text{gaz}_A) - 2 \times \left(nR \left(\frac{1}{\gamma_A - 1} \ln\left(\frac{U}{n}\right) + \ln\left(\frac{V}{n}\right) \right) + n f(\text{gaz}_A) \right)$$

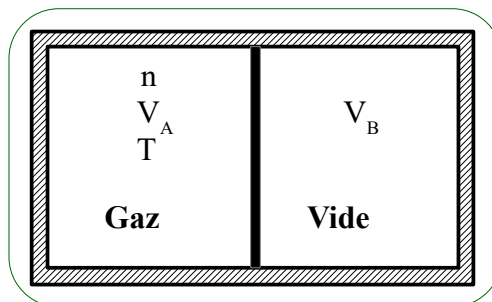
$$S_{\text{créé}} = 0$$

B. La détente de Joule-Gay Lussac

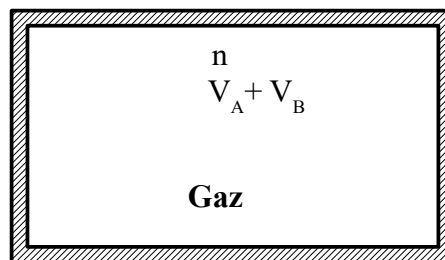
Un réservoir indéformable et athermane est séparé par une paroi en deux compartiments de volumes respectifs V_1 et V_2 . Le premier compartiment contient n moles d'un gaz parfait à la température T . Le second compartiment est vide.

La paroi est supprimée brusquement. Le gaz se détend dans le vide.

Déterminer la variation d'entropie à l'équilibre.



Système



Le système considéré est l'ensemble des deux compartiments.

a) Premier principe

1) Bilan :

$$\Delta U_{\text{système}} = W + Q$$

avec $W = 0$ (récipient indéformable)

avec $Q=0$ (récipient athermane)

$$\Delta U_{\text{système}} = 0$$

La détente dans le vide est une détente à énergie interne constante.

2) Expression en fonction des grandeurs d'état :

$$\Delta U_{\text{système}} = U(T_{\text{final}}) - U(T)$$

puisque U pour un gaz parfait, à n constant, ne dépend que de la température.

3) En rassemblant les deux expressions obtenues pour $\Delta U_{\text{système}}$, on obtient :

$$T_{\text{final}} = T$$

Lors de la détente dans le vide pour un gaz parfait, la température du gaz ne change pas.

On dit alors que le gaz suit « la première loi de Joule ».

b) Deuxième principe.

1) Bilan :

$$\Delta S_{\text{système}} = S_e + S_{\text{créé}}$$

avec $S_e = 0$ (récipient athermane donc pas d'échange d'entropie)

$$\Delta S_{\text{système}} = S_{\text{créé}}$$

2) Expression en fonction des grandeurs d'état :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{système}} &= S(T, V_A + V_B) - S(T, V_A) \\ &= nR \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} \end{aligned}$$

puisque la température n'a pas changé.

3) Entropie créée lors de la détente dans le vide

En rassemblant les deux expressions obtenues pour $\Delta S_{\text{système}}$, on obtient :

$$S_{\text{créé}} = nR \ln \frac{V_A + V_B}{V_A}$$

La détente dans le vide est irréversible. En effet, le gaz ne retournera pas de lui-même dans le compartiment d'origine. Il y a création d'entropie.

c) Interprétation en thermodynamique statistique

On a vu précédemment que le nombre d'états accessibles pour un gaz parfait $\Omega = Cte \times f(v) \times g(U)$ est proportionnel à V^N .

Au cours de la détente dans le vide, l'entropie augmente car le système gagne des configurations accessibles. Lorsqu'on supprime la cloison de séparation entre le compartiment occupé par le gaz et le compartiment vide, le volume accessible à toute molécule est multiplié par $\frac{V_A + V_B}{V_A}$, le nombre d'états accessibles du gaz est alors multiplié par $\left(\frac{V_A + V_B}{V_A}\right)^N$ avec $N = nN_A$ (N_A : nombre d'Avogadro). L'énergie interne du gaz parfait n'est pas modifiée.

On en déduit ici la variation d'entropie du système:

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{\Omega_{final}}{\Omega_{initial}} \right)$$

$$= k \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right)^N$$

On retrouve :

$$\Delta S = S_{crée} = n R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right)$$

(Remarque 1 :

Si on considère à nouveau le cas particulier $V_A = V_B$, le résultat obtenu ici s'écrit $S_{crée} = n R \ln 2$. L'opération de mélange A+B étudiée précédemment peut être considérée comme une double détente dans le vide puisque A diffuse dans un compartiment au départ vide de A mais aussi B diffuse dans un compartiment au départ vide de B. On obtient alors $S_{crée} = 2 \times n R \ln 2$.)

(Remarque 2 :

Cette détente dans le vide permet d'illustrer une différence entre réversibilité et quasistaticité. Si au lieu d'enlever la cloison, on y perce un trou minuscule, la diffusion sera très lente. On peut imaginer que les grandeurs d'état (exemple la pression) dans chaque compartiment – chaque sous-système est un système ouvert - restent définies et varient infiniment lentement. On peut faire l'approximation de la quasistaticité pour chaque compartiment (pas pour l'ensemble qui n'est pas homogène au niveau des grandeurs d'état), la transformation globale étant irréversible.)

C. La détente de Joule-Thomson (Joule-Kelvin)

Un flux de gaz parfait passe, en régime permanent (stationnaire), au travers d'une paroi poreuse (exemple : coton tassé) dans une canalisation horizontale, indéformable, thermiquement isolée (on peut, à la place, envisager un flux de gaz dans une canalisation présentant un étranglement). L'obstacle entraîne une diminution de pression de sorte que la pression P_2 régnant derrière l'obstacle est inférieure à la pression P_1 devant l'obstacle.

Déterminer la variation d'entropie subie par le gaz.

On étudie un système ouvert,

a) Premier principe

1) Bilan :

En supposant qu'il n'y a pas à tenir compte des variations d'énergie mécanique du fluide, on a pendant le passage, en régime permanent, d'une masse Δm de fluide:

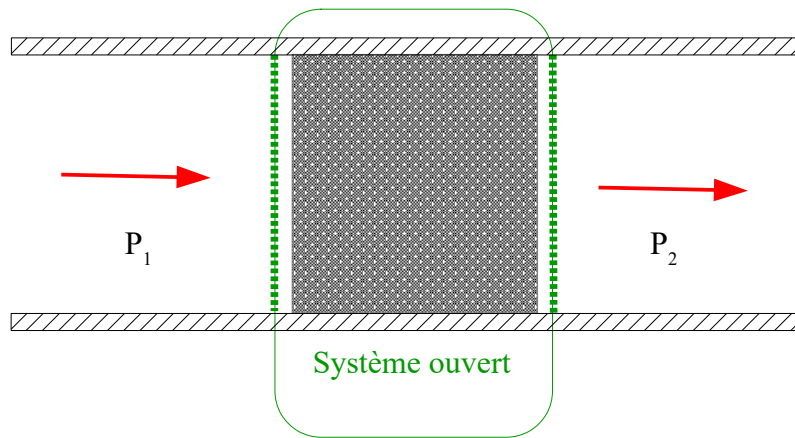
$$\Delta U_{système} = W + Q + \Phi$$

(Φ désigne l'apport d'énergie interne dû au transfert de quantité de matière)

avec $W = 0$ (canalisation indéformable)

avec $Q = 0$ (canalisation athermane)

avec $\Phi = (h_1 - h_2) \Delta m$



En régime permanent, l'énergie interne du système ouvert ne varie pas.

On obtient donc :

$$0 = 0 + 0 + (h_1 - h_2) \Delta m$$

$$h_1 = h_2$$

$$\Delta h_{\text{gaz}} = 0$$

La détente de Joule-Thomson d'un gaz est une détente à enthalpie constante pour le gaz.

2) Expression en fonction des grandeurs d'état :

$$\Delta h_{\text{gaz}} = h(T_2) - h(T_1)$$

puisque h pour un gaz parfait, ne dépend que de la température.

3) En rassemblant les deux expressions obtenues pour Δh_{gaz} , on obtient :

$$T_2 = T_1$$

Lors de la détente de Joule-Thomson pour un gaz parfait, la température du gaz ne change pas.

On dit alors que le gaz suit « la deuxième loi de Joule ».

b) Deuxième principe.

1) Bilan :

$$\Delta S_{\text{système}} = S_e + S_{\text{créé}}$$

$$\Delta S_{\text{système}} = S_{e \leftarrow \text{source thermique}} + S_{e \leftarrow \text{transfert de matière}} + S_{\text{créé}}$$

avec $S_{e \leftarrow \text{source thermique}} = 0$ (récipient athermane donc pas d'échange d'entropie avec une éventuelle source extérieure)

$$\text{avec } S_{e \leftarrow \text{transfert de matière}} = (s_1 - s_2) \Delta m$$

En régime permanent, l'entropie du système ouvert ne varie pas.

$$0 = 0 + (s_1 - s_2) \Delta m + S_{\text{créé}}$$

On désigne par $s_{\text{créé}}$ l'entropie créée pendant le passage de l'unité de masse de fluide.

$$\Delta s = s_2 - s_1 = s_{\text{créé}}$$

2) Expression en fonction des grandeurs d'état :

$$\Delta s = s(T, P_2) - s(T, P_1)$$

$$= -r \ln \frac{P_2}{P_1}$$

puisque la température n'a pas changé.

($r = \frac{R}{M}$ est la constante de ce gaz parfait relative à l'unité de masse).

3) Entropie créée lors de la détente

En rassemblant les deux expressions obtenues pour Δs , on obtient :

$$s_{\text{créé}} = r \ln \frac{P_1}{P_2}$$

La détente de Joule Thomson est irréversible. En effet, le gaz ne remontera pas de lui-même la canalisation vers la pression plus élevée.

c) *Interprétation*

L'interprétation est la même que pour la détente de Joule-Gay Lussac : au cours du passage à travers l'obstacle, la pression diminue et le volume augmente, la distance entre molécules augmente donc.

D. Transformation polytropique

1 Introduction

Une transformation polytropique est une transformation réversible.

On l'utilise pour décrire une transformation intermédiaire entre deux autres transformations réversibles : la transformation isotherme (la paroi est supposée infiniment conductrice) et la transformation adiabatique réversible (la paroi est supposée parfaitement isolante au niveau thermique).

On l'utilise aussi pour modéliser des transformations adiabatiques irréversibles.

2 Définition

L'équation d'une transformation polytropique d'indice k pour un gaz parfait est donnée par :

$$PV^k = C \text{ (constante)}$$

(ou encore : $P^{(\frac{1}{k})} V = C'$)

Pour les différentes valeurs de k , on retrouve les transformations réversibles connues :

k	équation	transformation
1	$PV = C$	isotherme
γ (constant)	$PV^\gamma = C$	adiabatique réversible (isentropique)
0	$P = C$	isobare
∞	$V = C'$	isochore

3 Calculs

Les transformations polytropiques sont utilisées pour modéliser des transformations réelles. On considère une transformation réelle (donc irréversible) dont on connaît l'état de départ : T_1 , P_1 et l'état d'arrivée : T_2 , P_2 . On pourra la modéliser par une polytropique d'indice k ayant le même état de départ et le même état d'arrivée.

a) *Détermination de k*

$$PV^k = C_1$$

$$P\left(\frac{T}{P}\right)^k = C_2$$

$$P^{1-k} T^k = C_2$$

$$P_1^{1-k} T_1^k = P_2^{1-k} T_2^k$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^k = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{k-1}$$

$$k \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = (k-1) \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

finalement :

$$k = \frac{1}{1 - \frac{\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}}$$

b) Premier principe pour une transformation polytropique

On suppose γ constant. Le système fermé comporte n moles de gaz parfait. On exclut des calculs le cas particulier $k=1$ (transformation isotherme).

1) Bilan

$$\Delta U = W + Q$$

2) Expressions

- Variation d'énergie interne

$$\Delta U = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

- Travail

On fait le calcul direct du travail, identique au calcul direct pour une transformation adiabatique réversible.

$$\begin{aligned} PV^k &= C \\ W &= -C \int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} V^{-k} dV \\ &= -C \frac{V_2^{-k+1}}{-k+1} + C \frac{V_1^{-k+1}}{-k+1} \\ &= -P_2 V_2^k \frac{V_2^{-k+1}}{-k+1} + P_1 V_1^k \frac{V_1^{-k+1}}{-k+1} \\ &= \frac{P_2 V_2}{k-1} - \frac{P_1 V_1}{k-1} \\ &= nR \frac{1}{k-1} (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

3) En rassemblant les deux approches, on obtient :

$$Q = \Delta U - W$$

$$Q = nR \frac{k-\gamma}{(\gamma-1)(k-1)} (T_2 - T_1)$$

On peut remarquer que Q et W sont proportionnels :

$$\frac{Q}{W} = \frac{k-\gamma}{\gamma-1}$$

c) *Second principe pour une transformation polytropique*

1) Bilan

$$\Delta S = S_e + S_{\text{créé}}$$

avec $S_{\text{créé}} = 0$

$$\Delta S = S_e$$

2) Expression

$$\Delta S = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

3) En rassemblant les deux approches, on obtient :

$$S_e = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

4 Intérêt de la notion de transformation polytropique

On peut chercher à modéliser une transformation réelle irréversible dont on ne connaît pas le chemin effectivement suivi par une transformation fictive réversible allant du même état initial au même état final.

La transformation réelle est une transformation adiabatique irréversible. La transformation fictive est une polytropique.

Toutes les variations de grandeurs d'état ont la même valeur pour la transformation réelle et sa transformation polytropique associée. Puisque la transformation polytropique est réversible, dans cette transformation, toute variation d'entropie n'est due strictement qu'à un échange. Pour la transformation adiabatique réelle, la variation d'entropie correspond au terme de création causé par des frottements fluides internes (forces de viscosité).

(Remarque :

On illustre ici cette notion de polytropique sur un système fermé, en vase clos. En fait, la notion de transformation polytropique est utilisée pour des machines thermiques en système ouvert en régime permanent. L'utilisation d'une transformation fictive polytropique revient à considérer que les irréversibilités sont réparties uniformément tout au long de la transformation réelle.

Voir chapitre : Machines thermiques)

On utilise alors la transformation polytropique comme point de comparaison avec la transformation réelle afin de définir un rendement.

*Exemple :**Rendement polytropique dans le cas particulier d'un système fermé.*

On comprime 1 kg d'air ($\gamma=1,40$) en vase clos de l'état 1 (1bar, 265K) à l'état 2 (3bar, 384K). La transformation est adiabatique.

Quelle est la valeur du facteur polytropique k de la transformation polytropique associée.

Calculer le travail de compression pour la transformation polytropique imaginée et le travail de compression pour la transformation réelle et en déduire un rendement polytropique pour cette compression.

Facteur polytropique :

$$k = \frac{1}{\frac{\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{1 - \frac{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}}$$

A.N.

$$k = \frac{1}{\frac{\ln\left(\frac{384}{265}\right)}{1 - \frac{\ln\left(\frac{3}{1}\right)}{\ln\left(\frac{3}{1}\right)}}$$

$$k = 1,510$$

Travail polytropique :

$$W_{rev} = nR \frac{1}{k-1} (T_2 - T_1)$$

A.N.

$$W_{rev} = \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times \frac{1}{1,510-1} \times (384 - 265)$$

$$W_{rev} = 66,93 \text{ kJ}$$

Travail réel :

$$W_{irrev} = \Delta U = nR \frac{1}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$$

A.N.

$$W_{irrev} = \frac{1}{0,029} \times 8,314 \times \frac{1}{1,40-1} \times (384 - 265)$$

$$W_{irrev} = 85,29 \text{ kJ}$$

Le travail qu'il a fallu fournir au gaz est plus important dans la transformation réelle que dans la transformation imaginaire polytropique réversible entre les mêmes états de départ et d'arrivée.

Rendement polytropique (inférieur à 1)

$$\eta = \frac{W_{rev}}{W_{irrev}}$$

A.N.

$$\eta = \frac{66,93}{85,29}$$
$$\eta = 78,5 \%$$

Chap 9 : Approche des propriétés thermodynamiques des phases condensées

I. Préliminaires : quelques relations générales

n est ici supposé constant.

A. Les coefficients thermoélastiques

1 Définitions

-Le coefficient de dilatation volumique :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V(T,P)}{\partial T}$$

il représente l'augmentation relative de volume résultant d'une augmentation de température à pression constante.

-Le coefficient d'augmentation de pression :

$$\beta = \frac{1}{P} \frac{\partial P(T,V)}{\partial T}$$

il représente l'augmentation relative de pression résultant d'une augmentation de température à volume constant.

-Le coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T,P)}{\partial P}$$

il représente la diminution relative de volume résultant d'une augmentation de pression à température constante.

Exercice :

Cas du gaz parfait.

Déterminer les coefficients thermoélastiques dans le cas du gaz parfait.

On écrit l'équation d'état :

$$PV = nRT$$

$$\ln P + \ln V = \ln(nR) + \ln(T)$$

On différencie à n constant :

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

Avec $dP=0$, on obtient $\alpha = \frac{1}{T}$

Avec $dV=0$, on obtient $\beta = \frac{1}{T}$

Avec $dT=0$, on obtient $\chi_T = \frac{1}{P}$

2 Relation entre les trois coefficients

Les trois coefficients ne sont pas indépendants.

Démonstration :

L'équation d'état, sous forme implicite, s'écrit :

$$f(P, V, T) = 0$$

En différenciant, on obtient :

$$\frac{\partial f}{\partial P} dP + \frac{\partial f}{\partial V} dV + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0$$

à P constant ($dP=0$) :

$$\frac{dV}{dT} = - \frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}}$$

donc :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P} = - \frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}}$$

à V constant ($dV=0$) :

$$\frac{dT}{dP} = - \frac{\frac{\partial f}{\partial P}}{\frac{\partial f}{\partial T}}$$

donc :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} = - \frac{\frac{\partial f}{\partial P}}{\frac{\partial f}{\partial T}}$$

à T constant ($dT=0$) :

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{\frac{\partial f}{\partial V}}{\frac{\partial f}{\partial P}}$$

donc :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = - \frac{\frac{\partial f}{\partial V}}{\frac{\partial f}{\partial P}}$$

Le produit des trois dérivées partielles donne :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1$$

$$\alpha V \times \frac{1}{\beta P} \times - \frac{1}{\chi_T V} = -1$$

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

3 Coefficient de compressibilité isentropique

On introduit le coefficient de compressibilité isentropique défini par :

$$\chi_s = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(P,S)}{\partial P}$$

(Remarque :

la vitesse de propagation du son dans un gaz fait intervenir le coefficient de compressibilité isentropique et non pas le coefficient de compressibilité isotherme)

Exercice :

Déterminer le rapport $\frac{\chi_s}{\chi_T}$ dans le cas particulier du gaz parfait

En partant de $dS(P,V)$ pour un gaz parfait, on a déjà démontré qu'on obtient à S constant :

$$\frac{dP}{P} + \gamma(T) \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{d'où :}$$

$$\chi_s = \frac{1}{\gamma(T)} \frac{1}{P}$$

En partant de l'équation d'état pour un gaz parfait, on obtient à T constant :

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{d'où :}$$

$$\chi_T = \frac{1}{P}$$

On obtient donc : $\chi_s = \frac{1}{\gamma(T)} \chi_T$

Cette formule (formule de Reech) est en fait générale.

B. Coefficients calorimétriques en fonction des coefficients thermoélastiques

1 Coefficient l

(Remarque :

Le coefficient l est à ne pas confondre avec une chaleur latente massique)

$$dS(U,V) = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \quad (\text{identité thermodynamique})$$

$$dS(T,V) = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

d'où :

$$l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

De plus :

$$dF = -S dT - P dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V .$$

(il s'agit d'une des relations de Maxwell)

Finalement

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$l = \beta P T$$

2 Coefficient h

(Remarque :

Le coefficient h est à ne pas confondre avec une enthalpie massique)

$$dS(H, V) = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \quad (\text{identité thermodynamique})$$

$$dS(T, P) = \frac{C_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

d'où :

$$h = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T .$$

De plus :

$$dG = -S dT + V dP$$

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

(il s'agit d'une des relations de Maxwell)

Finalement

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$h = -\alpha V T$$

3 Expression de $C_P - C_V$

On écrit l'égalité entre les deux expressions de dS précédentes :

$$T dS = C_P dT + h dP = C_V dT + l dV$$

On élimine dS :

$$dV = \frac{(C_P - C_V)}{l} dT + \frac{h}{l} dP$$

d'où :

$$C_P - C_V = l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$C_p - C_v = -\frac{lh}{T}$$

$$C_p - C_v = \alpha \beta PVT$$

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\chi_T}$$

(Cette relation est appelée : relation de Mayer généralisée)

(Remarque :

l'expression précédente de dV donnait aussi : $\frac{h}{l} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V \chi_T$. En remplaçant l et h , on retrouve $\alpha = \beta \chi_T P$)

Exercice :

Relation de Mayer pour les gaz parfaits.

Retrouver la relation de Mayer pour un gaz parfait en partant de l'expression générale.

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \frac{\alpha^2 VT}{\chi_T} \\ &= \frac{\left(\frac{1}{T} \right)^2 VT}{\left(\frac{1}{P} \right)} \\ &= \frac{PV}{T} \end{aligned}$$

$$C_p - C_v = nR$$

Exercice :

Formule de Reech

Démontrer la formule de Reech dans le cas général en fonction des différents coefficients.

On établit l'expression de :

$$\chi_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s$$

On a :

$$T dS = C_v dT + l dV \quad \text{et :}$$

$$T dS = C_p dT + h dP$$

On élimine dT entre les deux équations :

$$C_p T dS = C_p C_v dT + C_p l dV \quad \text{et :}$$

$$C_v T dS = C_p C_v dT + C_v h dP$$

d'où :

$$T(C_p - C_v)dS = C_p l dV - C_v h dP$$

À S constant :

$$\frac{dV}{dP} = \frac{h C_v}{l C_p} \text{ donc :}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{h}{l} \frac{1}{\gamma}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{\alpha V T}{\beta P T} \frac{1}{\gamma}$$

$$\chi_s = -\frac{\alpha}{\beta P} \frac{1}{\gamma}$$

$$\chi_s = \frac{1}{\gamma} \chi_T$$

C. Détermination de l'équation d'état d'un corps

L'équation d'état d'un corps réel est déterminée par des essais. On essaye de traduire le résultat de ces essais par une équation d'autant plus complexe que le domaine d'étude est important. On définit des équations plus simples relatives à des domaines plus restreints. Le modèle du gaz parfait est le modèle le plus simple.

La connaissance de deux coefficients thermoélastiques permet théoriquement de déterminer l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$. Il suffit théoriquement par exemple d'intégrer dV puisque dV est connu si on a pu déterminer α et χ_T en fonction de T et P . Le coefficient β est redondant puisque il existe une relation entre les trois coefficients thermoélastiques.

$$dV = \frac{\partial V(T, P)}{\partial P} dP + \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} dT$$

$$dV = -\chi_{T(T, P)} V dP + \alpha(T, P) V dT$$

(Remarque :

Pour intégrer, voir cours de mathématiques).

Par exemple avec $\alpha(T, P)$ on connaît la dérivée partielle de $V(T, P)$ par rapport à la température qu'on peut intégrer à P constant. La constante d'intégration $f(P)$ est donc une fonction inconnue de P .

Avec $\chi_{T(T, P)}$ on connaît la dérivée partielle de $V(T, P)$ par rapport à la pression P . On peut en déduire $\frac{df(P)}{dP}$ d'où $f(P)$.

Exercice :

Équation d'état des gaz parfaits.

Pour un gaz, on donne $\alpha = \frac{1}{T}$ et $\chi_T = \frac{1}{P}$. Déterminer l'équation d'état.

Première étape :

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

$$\frac{\partial V(T,P)}{\partial T} = \frac{V(T,P)}{T}$$

A P constant :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$\ln V = \ln T + \text{Constante}(P)$$

$$V(T,P) = T f(P)$$

Deuxième étape :

$$\chi_T = \frac{1}{P} \text{ donc}$$

$$\frac{\partial V(T,P)}{\partial P} = -\frac{V(T,P)}{P}$$

on avait obtenu précédemment

$$V = T f(P)$$

$$\frac{\partial V(T,P)}{\partial P} = T \frac{df(P)}{dP}$$

En comparant :

$$-\frac{V(T,P)}{P} = T \frac{df(P)}{dP}$$

Troisième étape :

$$-\frac{T f(P)}{P} = T \frac{df(P)}{dP}$$

$$\frac{df(P)}{f(P)} = -\frac{dP}{P}$$

$$\ln f(P) = -\ln P + C$$

$$f(P) = \frac{\text{Constante}}{P}$$

$$V = T \frac{\text{Constante}}{P}$$

Il y a bien plus rapide dans ce cas particulier :

$$dV = \frac{\partial V(T,P)}{\partial P} dP + \frac{\partial V(T,P)}{\partial T} dT$$

$$dV = -\chi_T(T,P)V dP + \alpha(T,P)V dT$$

$$\frac{dV}{V} = -\chi_T(T,P) dP + \alpha(T,P) dT$$

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} + \frac{dT}{T}$$

on retrouve :

$$V = \text{Constante} \frac{T}{P}$$

Cette constante doit être une grandeur extensive (proportionnelle au nombre de moles n).

II. Application aux phases condensées (liquide et solide)

A. Les coefficients thermoélastiques

Pour une phase condensée (liquide ou solide)

$\alpha \approx 0$ un solide ou un liquide se dilate très peu quand on le chauffe à volume constant.

$\beta > 0$ un solide ou un liquide se met en compression lorsqu'on le chauffe à volume constant.

$\chi_T \approx 0$ un solide ou un liquide se contracte très peu lorsqu'on le met en pression à température constante.

Les coefficients α et χ_T sont donc très faibles (phase peu dilatable et peu compressible par rapport à un gaz).

Approximation :

Pour une phase condensée supposée indilatable et incompressible (isochorique) :

$$\alpha = 0$$

$$\chi_T = 0$$

B. Les coefficients calorimétriques

1) Pour une phase condensée peu dilatable et peu compressible :

$$C_p - C_v = \alpha \beta PVT \approx 0$$

Approximation :

Pour une phase condensée supposée indilatable et incompressible (isochorique) :

$$(C_p - C_v) = 0$$

On écrira alors :

$$C_p = C_v = C$$

2) Pour une phase condensée peu dilatable et peu compressible :

$$h = -\alpha VT \approx 0$$

Approximation :

Pour une phase condensée supposée indilatable et incompressible (isochorique) :

$$h = 0$$

C. Équation d'état

Exercice :

Équation d'état si on suppose α et χ_T constants

Ces coefficients peuvent être supposés constants pour des variations modérées de température et de pression. On considère α et χ_T très faibles par rapport à 1 et constants :

$$\frac{dV}{V} \approx -\chi_T dP + \alpha dT$$

On intègre à partir d'un état de référence (P_0, V_0, T_0)

$$\ln \frac{V}{V_0} \approx -\chi_T (P - P_0) + \alpha (T - T_0)$$

$$\frac{V}{V_0} \approx \exp(-\chi_T (P - P_0) + \alpha (T - T_0))$$

V est très proche de V_0 . On fait un développement limité au premier ordre $\exp(\varepsilon) \approx 1 + \varepsilon$

Finalement :

$$V \approx V_0 (1 + \alpha (T - T_0) - \chi_T (P - P_0))$$

Approximation :

Pour une phase condensée supposée indilatable et incompressible (isochorique) :

$$dV = -\chi_T(T, P) V dP + \alpha(T, P) V dT$$

$$dV = 0$$

$$V = V_0 (\text{Constante})$$

(Remarque :

Dans le cas des liquides, on constate expérimentalement que α et χ_T deviennent plus grands lorsqu'on s'approche du point critique. Sur un diagramme de Clapeyron, les isothermes du liquide ne sont plus des droites verticales donc v n'est plus assimilable à une constante. Le modèle incompressible et indilatable est utilisable mais loin du point critique

Voir chapitre : changements d'état).

D. Fonctions d'état

1 Entropie

$$dS(T, V) = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

avec $dV = 0$

$$dS(T) = \frac{C(T)}{T} dT$$

$$\text{(Si on part de } dS(T, P) = \frac{C_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

avec $h = 0$ d'où on retrouve

$$dS(T) = \frac{C(T)}{T} dT)$$

$$dS(T) = \frac{C(T)}{T} dT$$

2 Énergie interne

$$dU = T dS - P dV$$

avec $dV=0$

$$dU = T dS$$

$$dU(T) = C(T) dT$$

3 Enthalpie

$$dH = dU + d(PV)$$

$$dH = C dT + d(PV)$$

avec $dV=0$ et $V=V_0$

$$dH(T, P) = C(T) dT + V_0 dP$$

Les variations de (PV) sont souvent négligeables devant $C(T)dT$:

$$|d(PV)| \ll C(T)|dT|$$

On fait alors :

$$dH \approx dU = C dT$$

4 Approche élémentaire concernant la valeur de la capacité thermique

Dans la matière condensée, les atomes sont d'autant plus agités que la température est plus élevée. Ces mouvements sont plus ou moins couplés, parce que les atomes sont les uns contre les autres.

a) Rappel : gaz parfait monoatomique

Dans le cas du gaz parfait monoatomique, l'énergie est emmagasinée sous forme d'énergie cinétique de translation: l'énergie moyenne d'un atome est indépendante de sa nature et vaut $\overline{e_C} = \overline{1/2 mv^2} = \frac{3}{2} kT$ (soit en vertu du théorème d'équipartition $\frac{1}{2} kT$ par degré de liberté). L'énergie interne molaire vaut

$$U_m = N_A \overline{e_C} = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT. \text{ La capacité thermique molaire, à volume constant, est } C_{V,m} = \frac{3}{2} R.$$

b) Cristal monoatomique

◆ Loi de Dulong et Petit

Dans le cas du cristal monoatomique, en l'absence d'agitation thermique, les atomes seraient disposés aux nœuds du réseau cristallin. Lorsqu'un atome est écarté de sa position d'équilibre, il y est ramené par l'action de ses voisins. Les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Ils possèdent trois degrés de liberté correspondant à l'énergie cinétique de translation d'agitation thermique et trois degrés de liberté correspondant aux énergies potentielles de vibration d'agitation thermique. Ainsi l'agitation thermique peut être représentée par la modèle suivant : un cristal de N atomes correspond à $3N$ oscillateurs identiques, oscillant à la même fréquence, ayant chacun une énergie $2 \times \frac{1}{2} kT$ (énergie cinétique + énergie potentielle de vibration).

Si on considère une mole :

$$U_{m, \text{agitation thermique}} = 3 N_A \times (kT)$$

$$U_{m, \text{agitation thermique}} = 3RT$$

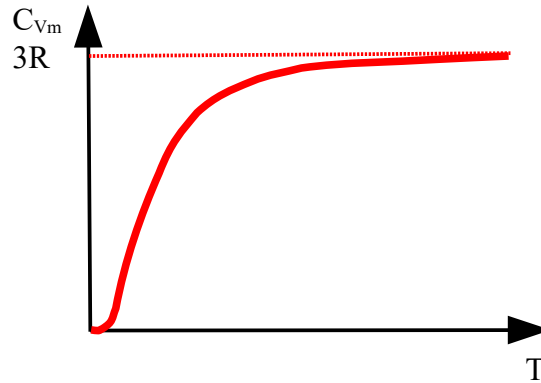
(Il faudrait ajouter, pour obtenir l'énergie interne, l'énergie potentielle d'interaction correspondant à une traction ou une compression du solide :

$$dU_m = 3R dT + A dV_m)$$

On obtient pour la capacité thermique molaire à volume constant $C_{V,m} = 3R \approx 25 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ (cf: la loi empirique découverte par Dulong et Petit en 1819. À température ambiante $C_{P,m} \approx 3R$).

◆ Le modèle d'Einstein

L'expérience montre que cette loi n'est qu'approchée aux hautes températures. À très basse température, la capacité thermique molaire diminue pour s'annuler au zéro absolu. Einstein (1905) explique cette énigme à partir des lois de la théorie quantique. L'énergie des oscillateurs, de fréquence ν , ne peut varier que par quanta $h\nu$. Si $h\nu$ est petit devant kT (donc à haute température), on retrouve la théorie classique. À très basse température, pour un faible accroissement de température, la plupart des oscillateurs restent bloqués à leur niveau initial, la capacité thermique est alors plus petite que $3R$.



Capacité thermique molaire pour un cristal monoatomique en fonction de la température

c) Généralisation

♦ Solides

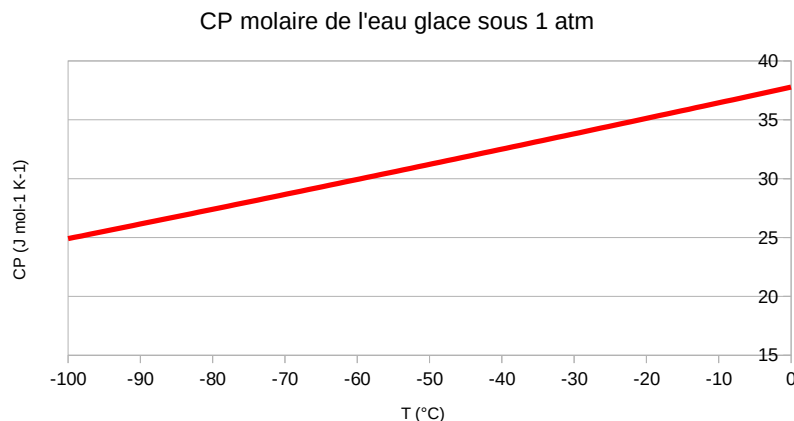
Le modèle d'Einstein n'est pas applicable à des cristaux polyatomiques.

De plus, les mouvements des atomes ne sont pas indépendants, quand ceux-ci sont proches voisins.

Il faut étudier la vibration du cristal entier : les modes propres de vibration du cristal sont des ondes élastiques planes appelées phonons. Les fréquences des modes sont variées : il n'y a plus de fréquence unique comme dans le modèle d'Einstein.

On retrouve qu'un cristal de N atomes possède $3N$ modes de vibration distincts d'où une capacité thermique molaire $3R$. Un cristal de N molécules à p atomes possède $3Np$ modes de vibration : il y a $3N$ modes acoustiques, dans lesquels une molécule oscille pratiquement sans déformation et $3N(p-1)$ modes optiques dans lesquels la molécule se déforme. Les fréquences des modes optiques sont bien plus élevées que celles des modes acoustiques. Si pour tous les modes $h\nu \ll kT$, l'énergie molaire de vibration du cristal est $3Nk_pT$ et la capacité thermique molaire vaut alors $3Rp$.

Pour beaucoup de substances l'écart avec la limite théorique est notable.

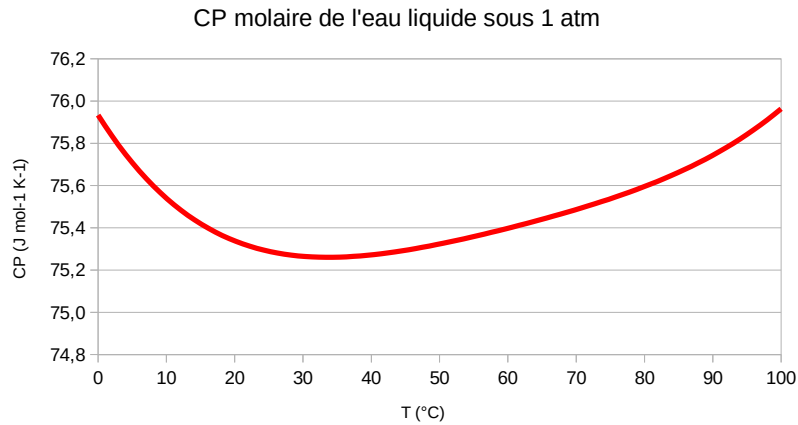


Exemple : pour $H_2O(\text{glace})$, $37,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ au lieu de $75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Certains modes ne sont pas excités à la température de la mesure : la limite classique n'est pas atteinte.

♦ Liquides

Puisqu'on a considéré les vibrations atomiques comme indépendantes, le modèle précédent doit rester valable pour un liquide. Le liquide se comporte comme une matière continue. Les modes propres ne sont plus des ondes planes. Cependant, le nombre total de modes propres est encore $3Np$ pour un liquide de N molécules à p atomes. La limite classique de la capacité thermique est encore $3Rp$, si tous les modes sont excités à la température de mesure.



Exemple : pour $H_2O(\text{liquide})$ la capacité molaire est $4,18 \times 18 = 75 J K^{-1} mol^{-1}$ conforme à la valeur théorique 25×3 ($4,1855$ est la valeur en Joules de l'ancienne unité : la calorie)

Finalement à température pas trop basse (par exemple l'ambiante), la capacité thermique molaire d'un corps à l'état solide ou liquide, dont la molécule contient p atomes, est voisine de $3Rp$ ou inférieure à cette valeur, en général de moins de 50% .

Chap 10 : Machines thermiques (I)

On a déjà évoqué dans le chapitre : « les concepts énergie et entropie », l'apport de Sadi Carnot.

- C'est lui qui introduit la notion de cycle thermodynamique.
- C'est lui qui introduit la notion de réversibilité.
- C'est lui qui affirme la nécessité de deux sources thermiques pour le moteur thermique.
- C'est encore lui qui démontre l'existence d'un rendement maximal en lien avec la différence de température des deux sources thermiques.
- C'est lui qui lie la production d'énergie mécanique du moteur non pas à une consommation de « calorique » mais à son passage de la source chaude à la source froide.

Si on remplace le mot « calorique » (ou « chaleur ») par le mot « entropie », on trouve, chez Carnot, l'idée que la puissance mécanique produite par le moteur thermique est égale au flux d'entropie I_S multiplié par la différence de température $T_1 - T_2$ entre les deux sources :

$$P_{méca} = I_S (T_1 - T_2)$$

I. Les deux cas de cycles

Dans une machine thermique, le système doit décrire un cycle. On peut distinguer deux cas.

A. Cycle dans le temps

Le fluide est globalement immobile (cycle dans le temps, système fermé sans transvasement). Le régime de fonctionnement de ce système est périodique dans le temps.

1 Une transformation du cycle

Pour chacune des transformations du cycle, le bilan d'énergie (cf premier principe pour un système fermé correspondant à la masse totale de fluide) s'écrit :

$$\Delta U = W + Q$$

2 Le cycle complet

Le premier principe pour un cycle s'écrit :

$$W_{cycle} + Q_{cycle} = 0$$

puisque le système étant revenu dans l'état initial $\Delta U_{cycle} = 0$.

B. Cycle dans l'espace

Le fluide se déplace dans l'ensemble de la machine (cycle dans l'espace, système fermé avec transvasement). On étudie une machine fonctionnant en régime permanent.

1 Un sous-système de la machine

Chaque élément ou sous système de l'ensemble constitue un système ouvert dans lequel du fluide entre et sort en continu.

La premier principe qui s'applique à un sous-système (on suppose ici une seule entrée et une seule sortie) est celui qui concerne un système ouvert. Pendant le passage d'une masse dm de fluide :

$$dU = \delta W + \delta Q + dm(h_{T, entrée} - h_{T, sortie})$$

En régime permanent $dU = 0$. On a alors :

$$0 = \delta W + \delta Q + dm(h_{T, \text{entrée}} - h_{T, \text{sortie}})$$

qu'on écrira plutôt :

$$dm(h_{T, \text{sortie}} - h_{T, \text{entrée}}) = \delta W + \delta Q$$

On remarquera qu'on applique en quelque sorte le premier principe au fluide en remplaçant ΔU par ΔH .
Le travail comporte trois parties.

- Travail des forces de pression sur les parois. Le sous-système étudié a des parois supposées indéformables donc ce travail : $\delta W_{\text{pression}} = -P_{\text{ext}} dV$ est nul.
- Travail de transfert de masse. A l'entrée dans le sous-système, le fluide est poussé par le fluide derrière lui et à la sortie, le fluide pousse le fluide devant lui. Pour un kg de fluide, ce travail vaut : $w_{\text{transfert}} = P_{\text{entrée}} v_{\text{entrée}} - P_{\text{sortie}} v_{\text{sortie}}$. Il est déjà comptabilisé dans $h_{T, \text{entrée}} - h_{T, \text{sortie}}$.
- Travail technique (ou utile ou utilisable) noté w_{tech} pour un kg de fluide. C'est celui qui intéresse l'ingénieur.

Finalement :

1) Bilan pendant la durée dt correspondant au passage d'une masse dm de fluide :

$$dm (h_{T, \text{sortie}} - h_{T, \text{entrée}}) = \delta W_{\text{tech}} + \delta Q$$

$$dm = D dt \quad (D \text{ désigne le débit massique de fluide})$$

$$\delta W_{\text{tech}} = w_{\text{tech}} dm = P_{\text{tech}} dt \quad \text{et} \quad P_{\text{tech}} = D w_{\text{tech}}$$

$$\delta Q = q dm = P_{\text{therm}} dt \quad \text{et} \quad P_{\text{therm}} = D q$$

2) Bilan pendant le passage d'une unité de masse de fluide :

$$h_{T, \text{sortie}} - h_{T, \text{entrée}} = w_{\text{tech}} + q$$

3) Bilan pendant l'unité de temps ou bilan de puissance :

$$D(h_{T, \text{sortie}} - h_{T, \text{entrée}}) = P_{\text{tech}} + P_{\text{therm}}$$

(Remarque :

on note aussi $P_{\text{tech}} = \dot{W}_{\text{tech}}$ et $P_{\text{therm}} = \dot{Q}$)

2 La machine complète

Pour la machine complète, l'état initial du fluide et l'état final sont identiques (cycle complet dans l'espace).

1) Bilan pendant la durée dt correspondant au passage d'une masse dm de fluide :

$$\delta W_{\text{tech, machine}} + \delta Q_{\text{machine}} = 0$$

2) Bilan pendant le passage d'une unité de masse de fluide :

$$w_{\text{tech, machine}} + q_{\text{machine}} = 0$$

3) Bilan pendant l'unité de temps ou bilan de puissance :

$$P_{\text{tech, machine}} + P_{\text{therm, machine}} = 0$$

(On remarquera que puisque le travail de transfert de masse est nul pour le cycle complet, on retrouve :

$$W_{\text{machine}} + Q_{\text{machine}} = 0)$$

II. L'énoncé du deuxième principe de Lord Kelvin :

nécessité au minimum de deux sources

A. L'énoncé

Un moteur monotherme ne peut fournir du travail.

B. Démonstration à partir de l'entropie

On suppose une seule source thermique de température T_{source} .

Premier principe pour un cycle :

$$\Delta U = W + Q = 0$$

Second principe pour un cycle :

$$\Delta S = \frac{Q}{T_{source}} + S_{créé} = 0$$

$$S_{créé} \geq 0 \text{ entraîne } Q \leq 0 \text{ (second principe)}$$

$$Q \leq 0 \text{ entraîne } W \geq 0 \text{ (premier principe)}$$

Pour un moteur, il faut $W < 0$ de sorte que le travail **fourni** par la machine cyclique soit positif. Ce n'est pas le cas ici.

III. Les types de cycles dithermes

♦ Rappel : conventions de signes

On considère le système (fluide).

On travaille toujours en « convention reçue » (par le fluide).

Une grandeur reçue positive a été gagnée par le fluide.

Une grandeur reçue négative a été perdue par le fluide.

Si on travaillait en « convention fournie » (par le fluide), les signes seraient inversés.

Une grandeur fournie positive a été perdue par le fluide.

Une grandeur fournie négative a été gagnée par le fluide.

♦ Notations

Les deux sources sont aux températures T_{chaud} et T_{froid} .

Pour un cycle dans le temps (ou pour une durée finie d'un cycle dans l'espace dans le cas d'un régime permanent):

$$\Delta U = 0 = W + Q_{chaud} + Q_{froid}$$

et:

$$\Delta S = 0 = \frac{Q_{chaud}}{T_{chaud}} + \frac{Q_{froid}}{T_{froid}} + S_{créé}$$

(Remarque :

Il est préférable de travailler en introduisant $S_{\text{créé}}$, même si cette grandeur est inconnue. Cela permet de ne pas utiliser des inégalités, plus difficiles à manipuler)

♦ Efficacité

On définit l'efficacité ε d'une machine thermique comme le rapport entre l'énergie utile (celle qui nous intéresse dans cette machine) sur l'énergie fournie (celle qui est nécessaire pour faire fonctionner la machine, énergie qu'il faut « payer ») :

$$\varepsilon = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie à fournir}}$$

A. Cycle moteur

a) Les signes

$W < 0$ (le fluide fournit du travail à l'extérieur) (cycle moteur)

$Q_{\text{chaud}} > 0$ (le fluide reçoit de l'entropie de la source chaude)

$Q_{\text{froid}} < 0$ (le fluide rend de l'entropie à la source froide)

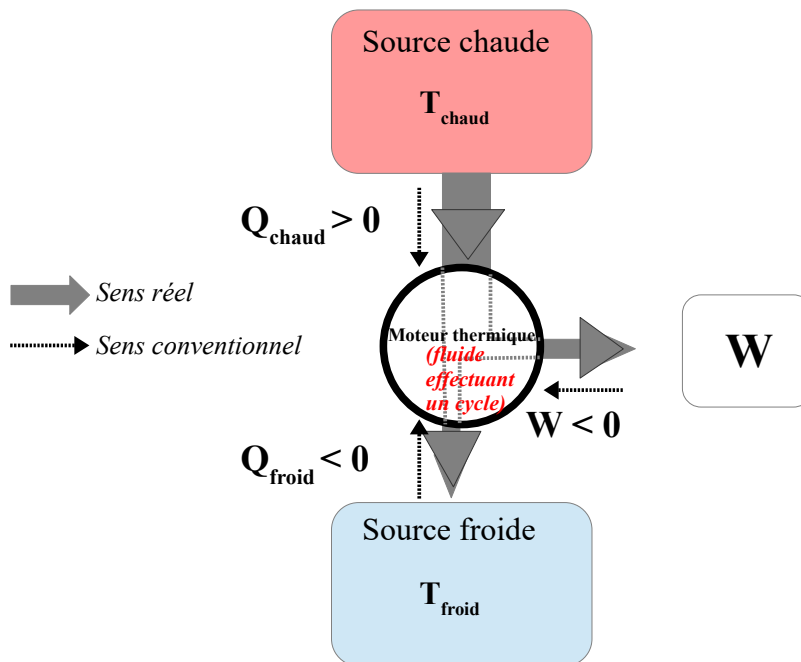


Schéma énergétique pour le cycle moteur ditherme

b) L'efficacité motrice

Elle est définie par:

$$\varepsilon_m = \frac{(-W)}{Q_{\text{chaud}}}$$

c) Premier principe

$$0 = W + Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}}$$

$$-W = Q_{chaud} + Q_{froid}$$

$$\varepsilon_m = 1 + \frac{Q_{froid}}{Q_{chaud}}$$

d) *Second principe*

$$0 = \frac{Q_{chaud}}{T_{chaud}} + \frac{Q_{froid}}{T_{froid}} + S_{créé}$$

qu'on multiplie par $\frac{T_{froid}}{Q_{chaud}}$:

$$0 = \frac{T_{froid}}{T_{chaud}} + \frac{Q_{froid}}{Q_{chaud}} + \frac{T_{froid}}{Q_{chaud}} S_{créé}$$

On obtient :

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{T_{froid}}{T_{chaud}} - \frac{T_{froid}}{Q_{chaud}} S_{créé}$$

e) *Efficacité maximale*

Le terme $\frac{T_{froid}}{Q_{chaud}} S_{créé}$ est positif ou nul.

$$\varepsilon_m \leq \varepsilon_{m, MAX} = 1 - \frac{T_{froid}}{T_{chaud}}$$

f) *Commentaires*

1) On ne peut transformer toute l'énergie reçue de la source chaude en énergie-travail. Il faut tenir compte de la « qualité des énergies ». Le moteur permettra d'élever une partie de cette énergie, reçue de la source chaude, à une qualité supérieure (énergie-travail) mais au prix de la dévalorisation d'une autre partie de cette énergie reçue qui sera transférée à la source froide à une température plus basse donc à un niveau de qualité inférieure.

2) Pour un moteur, l'efficacité est donc inférieure à 1. Il ne s'agit pas d'un rendement. On trouve encore malheureusement l'expression : « rendement thermodynamique ». Considérons, par une expérience de pensée, un moteur thermique réversible d'efficacité 40%. Donc, 40 % de l'énergie reçue de la source a été élevée au stade d'énergie-travail ; Le mot rendement laisse croire que cela correspond à un « gâchis » de 60%... Il n'en est rien. Le fonctionnement de ce moteur étant réversible, il est possible de remettre l'« univers » dans son état de départ, et donc rien n'a été « gâché ». On a seulement respecté les lois de la nature. L'efficacité maximale du moteur thermique bitherme est (hélas) encore appelée: « rendement » de Carnot. On utilisera plutôt l'expression : facteur de Carnot.

3) On définit en thermodynamique le rendement exergetique. Par exemple, dans les conditions précédentes un moteur irréversible dont l'efficacité serait de 32% (au lieu des 40% dans l'idéal) aurait un rendement exergetique $\eta = \frac{0,32}{0,40} = 80\%$.

g) *Schéma entropique du moteur en régime permanent*

Pour un moteur réversible, pour un cycle dans le temps (ou pour une durée finie d'un cycle dans l'espace dans le cas d'un régime permanent), l'entropie **fournie** par la source chaude $\frac{Q_{chaud}}{T_{chaud}}$ est, par l'intermédiaire du fluide, transmise à la source froide. L'entropie **reçue** par la source froide est $\frac{(-Q_{froid})}{T_{froid}}$ avec

$$\frac{Q_{chaud}}{T_{chaud}} = \frac{(-Q_{froid})}{T_{froid}} .$$

Pour un moteur thermique réversible fonctionnant en régime permanent (cycle dans l'espace), on peut alors introduire un flux d'entropie permanent $I_S > 0$ (ou courant d'entropie en $J K^{-1} s^{-1}$) allant de la source chaude vers la source froide avec $I_S = \frac{\dot{Q}_{chaud}}{T_{chaud}} = \frac{(-\dot{Q}_{froid})}{T_{froid}} .$

(Remarque :

On oriente I_S dans le sens réel du courant d'entropie)

♦ Moteur réversible

À un transport d'entropie est toujours lié un transport d'énergie. Le flux d'entropie d'intensité I_S traverse le moteur réversible. Au niveau de la source chaude, le flux d'énergie est reçu de la source chaude par le fluide et on a $\dot{Q}_{chaud} = I_S T_{chaud}$. Au niveau de la source froide, le flux d'énergie est reçu du fluide par la source froide et on a $(-\dot{Q}_{froid}) = I_S T_{froid}$.

La puissance mécanique fournie par le moteur est obtenue à partir de ces deux puissances thermiques:

$$\begin{aligned} -P_{tech} &= \dot{Q}_{chaud} + \dot{Q}_{froid} \\ P_{fournie\ par\ le\ moteur} &= I_S T_{chaud} - I_S T_{froid} \end{aligned}$$

$$P_{fournie\ par\ le\ moteur} = I_S (T_{chaud} - T_{froid})$$

(Remarque 1 :

Cette formule est analogue à la puissance d'un moteur électrique. Dans un moteur électrique sans pertes par effet joule

$$P_{méca\ fournie\ par\ le\ moteur} = I(V_{haut} - V_{bas}) \quad (I : intensité\ électrique\ et\ V : potentiel)$$

ou à la puissance d'une turbine hydraulique réversible (sans pertes)

$$P_{électrique\ fournie\ par\ la\ turbine} = D(gh_{haut} - gh_{bas}) \quad (D : débit\ massique\ et\ gh : potentiel\ de\ pesanteur\ massique)$$

(Remarque 2 :

On retrouve l'expression de l'efficacité en remplaçant I_S par son expression :

$$I_S = \frac{(-\dot{Q}_{froid})}{T_{froid}} = \frac{\dot{Q}_{chaud}}{T_{chaud}} .$$

$$P_{fournie\ par\ le\ moteur} = I_S (T_{chaud} - T_{froid})$$

$$P_{fournie\ par\ le\ moteur} = \frac{\dot{Q}_{chaud}}{T_{chaud}} (T_{chaud} - T_{froid})$$

$$\varepsilon = \frac{P_{fournie\ par\ le\ moteur}}{\dot{Q}_{chaud}} = \frac{T_{chaud} - T_{froid}}{T_{chaud}})$$

(Remarque 3 :

On peut développer l'analogie avec l'installation hydroélectrique réversible pour laquelle $P_{électrique\ fournie\ par\ la\ turbine} = D(gh_{haut} - gh_{bas})$. La turbine est située au dessus du bassin de réception de l'eau. L'eau est rendue à l'altitude h_{bas} . Dans l'idéal, si il était possible de rendre l'eau à l'altitude

zéro (celle du bassin de réception), on obtiendrait : $P_{\text{électrique fournie par la turbine}} = D(g h_{\text{haut}} - 0)$.

On définirait alors une efficacité par :

$$\varepsilon = \frac{D(g h_{\text{haut}} - g h_{\text{bas}})}{D(g h_{\text{haut}} - 0)} = \frac{h_{\text{haut}} - h_{\text{bas}}}{h_{\text{haut}}}$$

De même pour le moteur thermique réversible : $P_{\text{fournie par le moteur}} = I_S(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})$. Dans l'idéal, si il était possible de rendre l'entropie à la température 0K, on obtiendrait :

$$P_{\text{fournie par le moteur}} = I_S(T_{\text{chaud}} - 0)$$
 .

d'où l'efficacité :

$$\varepsilon = \frac{I_S(T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}})}{I_S(T_{\text{chaud}} - 0)} = \frac{T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}$$

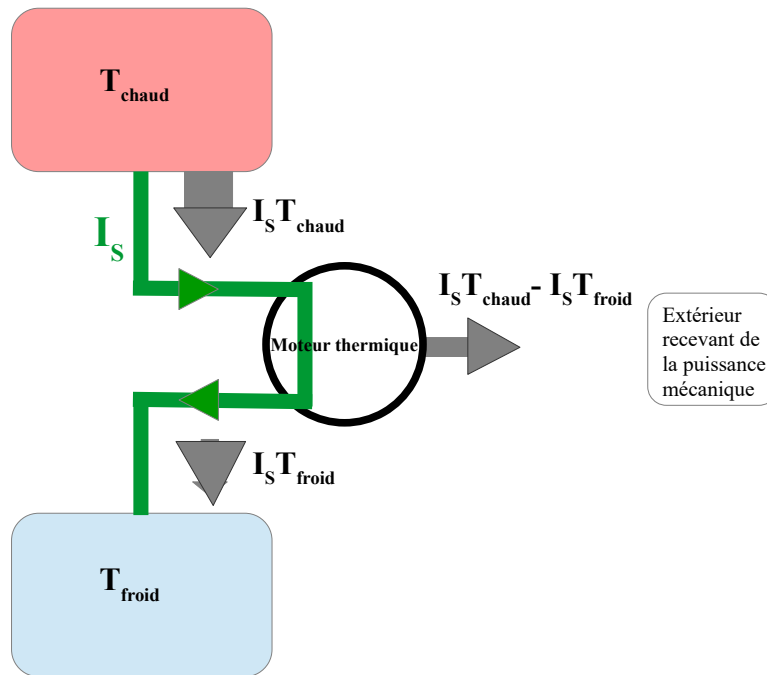


Schéma entropique du moteur thermique réversible (puissances)

◆ Moteur non réversible

Il y a création d'entropie :

$$I_{S\text{froid}} = I_{S\text{chaud}} + I_{S\text{créé}}$$

Au niveau de la source chaude, le flux d'énergie est reçu de la source chaude par le fluide et on a $\dot{Q}_{\text{chaud}} = I_{S\text{chaud}} T_{\text{chaud}}$. Au niveau de la source froide, le flux d'énergie est reçu du fluide par la source froide et on a $(-\dot{Q}_{\text{froid}}) = I_{S\text{froid}} T_{\text{froid}}$.

La puissance mécanique fournie par le moteur vaut ici :

$$\begin{aligned} P_{\text{fournie par le moteur}} &= I_{S\text{chaud}} T_{\text{chaud}} - I_{S\text{froid}} T_{\text{froid}} \\ &= I_{S\text{chaud}} T_{\text{chaud}} - (I_{S\text{chaud}} + I_{S\text{créé}}) T_{\text{froid}} \\ &= I_{S\text{chaud}} (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) - I_{S\text{créé}} T_{\text{froid}} \end{aligned}$$

En divisant par $\dot{Q}_{\text{chaud}} = I_{S\text{chaud}} T_{\text{chaud}}$, on obtient une expression de l'efficacité, analogue à la formule obtenue précédemment.

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} - \frac{T_{\text{froid}}}{\dot{Q}_{\text{chaud}}} I_{S\text{créé}}$$

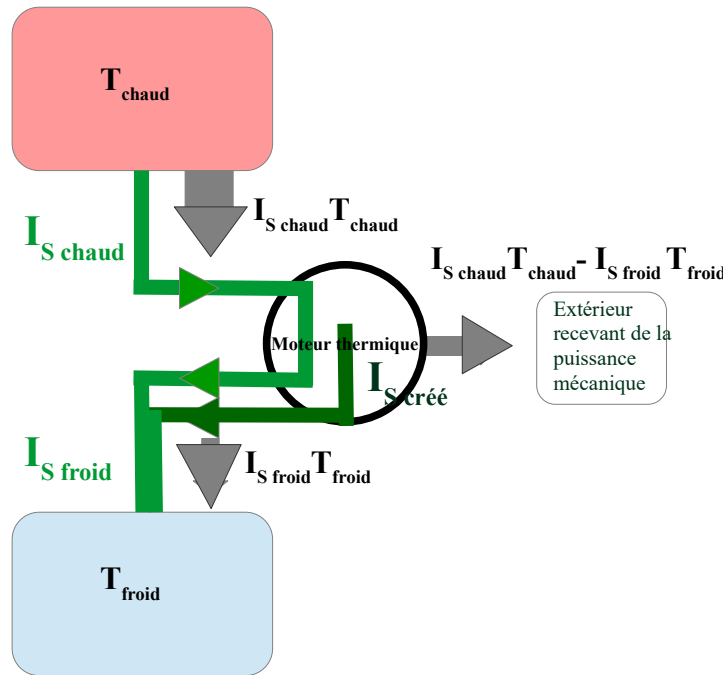


Schéma entropique du moteur thermique non réversible (puissances)

B. Cycle récepteur

1 Le cycle est inverse au cycle moteur

$W > 0$ (le fluide reçoit du travail de l'extérieur) (cycle récepteur)

$Q_{chaud} < 0$ (le fluide fournit de l'entropie et donc de l'énergie à la source chaude)

$Q_{froid} > 0$ (le fluide prend de l'entropie et donc de l'énergie à la source froide)

Les signes sont inversés par rapport au cas du moteur thermique.

On réchauffe la source chaude et on refroidit la source froide, ce qui est contraire à un transfert spontané d'entropie et nécessite alors du travail $W > 0$.

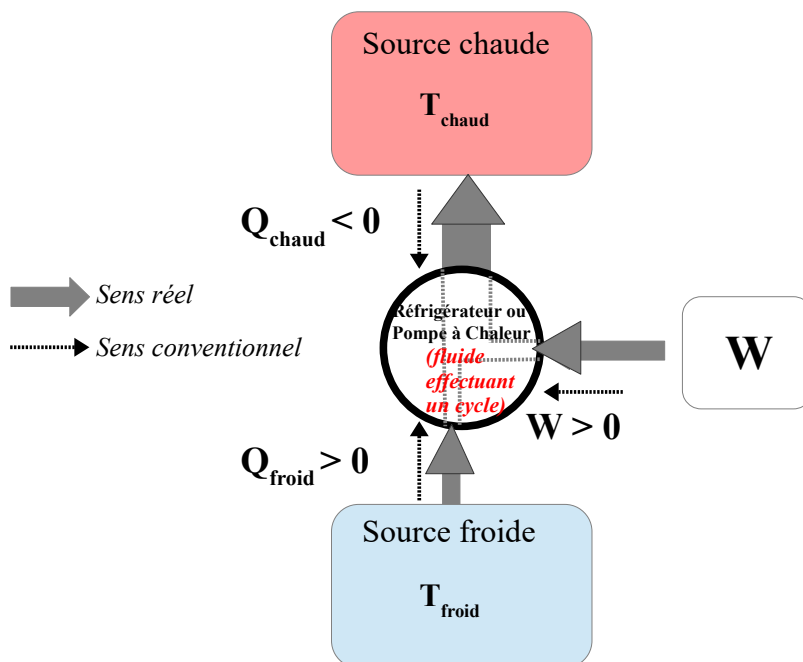


Schéma énergétique pour le cycle récepteur ditherme

2 Frigopompe (Réfrigérateur)

a) La grandeur intéressante

$$Q_{\text{froid}} > 0$$

On veut refroidir la source froide.

b) L'efficacité de réfrigération

(ou coefficient de performance de réfrigération COP_f ou coefficient d'efficacité frigorifique EER)

Elle est définie par:

$$\varepsilon_f = \frac{Q_{\text{froid}}}{W}$$

c) Premier principe

$$0 = W + Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}}$$

$$W = -(Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}})$$

$$\frac{W}{Q_{\text{froid}}} = -\left(\frac{Q_{\text{chaud}}}{Q_{\text{froid}}} + 1\right)$$

$$\varepsilon_f = -\frac{1}{\left(1 + \frac{Q_{\text{chaud}}}{Q_{\text{froid}}}\right)}$$

d) Second principe

$$0 = \frac{Q_{\text{chaud}}}{T_{\text{chaud}}} + \frac{Q_{\text{froid}}}{T_{\text{froid}}} + S_{\text{créé}}$$

qu'on multiplie par $\frac{T_{\text{chaud}}}{Q_{\text{froid}}}$:

$$0 = \frac{Q_{\text{chaud}}}{Q_{\text{froid}}} + \frac{T_{\text{chaud}}}{T_{\text{froid}}} + \frac{T_{\text{chaud}}}{Q_{\text{froid}}} S_{\text{créé}}$$

On obtient :

$$\varepsilon_f = \frac{1}{\frac{T_{\text{chaud}}}{T_{\text{froid}}} - 1 + \frac{T_{\text{chaud}}}{Q_{\text{froid}}} S_{\text{créé}}}$$

e) Efficacité maximale

Le terme $\frac{T_{\text{chaud}}}{Q_{\text{froid}}} S_{\text{créé}}$ est positif ou nul.

$$\varepsilon_f < \varepsilon_{f, \text{MAX}} = \frac{1}{\frac{T_{\text{chaud}}}{T_{\text{froid}}} - 1}$$

3 Thermopompe (Pompe à « chaleur »)

a) La grandeur intéressante

$$Q_{chaud} < 0$$

On veut réchauffer la source chaude.

b) L'efficacité de chauffage

(ou coefficient de performance de chauffage COP_c)

Elle est définie par:

$$\varepsilon_c = \frac{(-Q_{chaud})}{W}$$

c) Premier principe

$$0 = W + Q_{chaud} + Q_{froid}$$

$$W = -(Q_{chaud} + Q_{froid})$$

$$\frac{W}{Q_{chaud}} = -\left(1 + \frac{Q_{froid}}{Q_{chaud}}\right)$$

$$\varepsilon_c = \frac{1}{\left(1 + \frac{Q_{froid}}{Q_{chaud}}\right)}$$

d) Second principe

$$0 = \frac{Q_{chaud}}{T_{chaud}} + \frac{Q_{froid}}{T_{froid}} + S_{créé}$$

qu'on multiplie par $\frac{T_{froid}}{Q_{chaud}}$:

$$0 = \frac{T_{froid}}{T_{chaud}} + \frac{Q_{froid}}{Q_{chaud}} + \frac{T_{froid}}{Q_{chaud}} S_{créé}$$

On obtient :

$$\varepsilon_c = \frac{1}{1 - \frac{T_{froid}}{T_{chaud}} - \frac{T_{froid}}{Q_{chaud}} S_{créé}}$$

e) Efficacité maximale

Le terme $-\frac{T_{froid}}{Q_{chaud}} S_{créé}$ est positif ou nul.

$$\varepsilon_c < \varepsilon_{c, MAX} = \frac{1}{1 - \frac{T_{froid}}{T_{chaud}}}$$

f) Commentaires

1) Dans ce cycle récepteur, l'énergie prise à la source froide (l'environnement pour une pompe à chaleur ou les aliments à refroidir pour un réfrigérateur) est élevée à une température plus grande (l'habitation à chauffer pour la pompe à chaleur ou l'environnement pour le réfrigérateur). Ce n'est possible qu'au prix de la dissipation d'« énergie-travail » qui se retrouve alors dans la source chaude à un niveau de qualité inférieure.

2) L'efficacité sera supérieure à 1 dans les cas usuels : il ne s'agit donc pas d'un rendement.

On définit un rendement en comparant l'efficacité réelle à l'efficacité idéale d'une machine réversible.

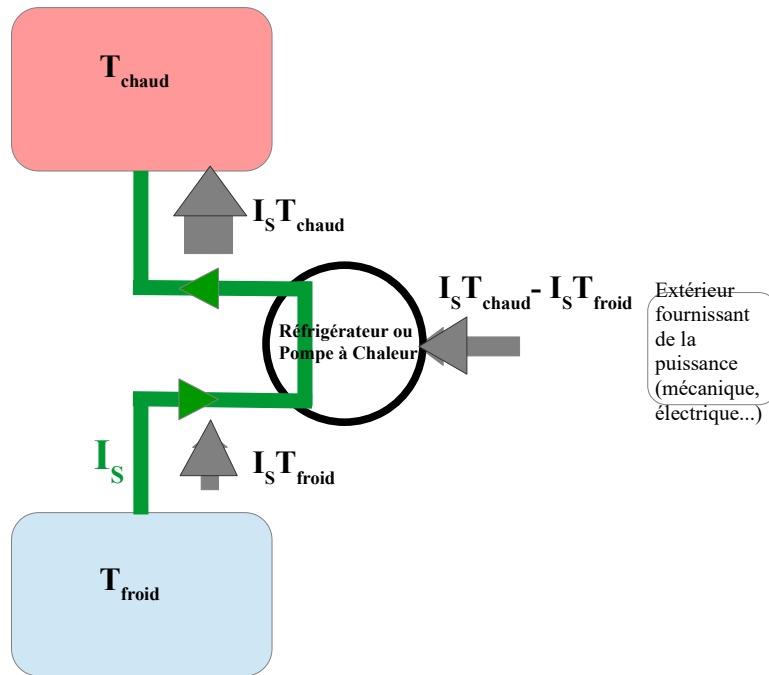
g) *Schéma entropique pour le cycle récepteur (en régime permanent)**(Remarque :**On oriente I_S dans le sens réel du courant d'entropie)*♦ *Cycle réversible*

Schéma entropique du cycle récepteur réversible

On en déduit :

efficacité du réfrigérateur réversible :

$$\varepsilon_f = \frac{I_S T_{\text{froid}}}{I_S T_{\text{chaud}} - I_S T_{\text{froid}}}$$

efficacité de la pompe à chaleur réversible :

$$\varepsilon_c = \frac{I_S T_{\text{chaud}}}{I_S T_{\text{chaud}} - I_S T_{\text{froid}}}$$

♦ *Cycle non réversible*

Pour le cycle récepteur irréversible, il faudra tenir compte du terme de création d'entropie.

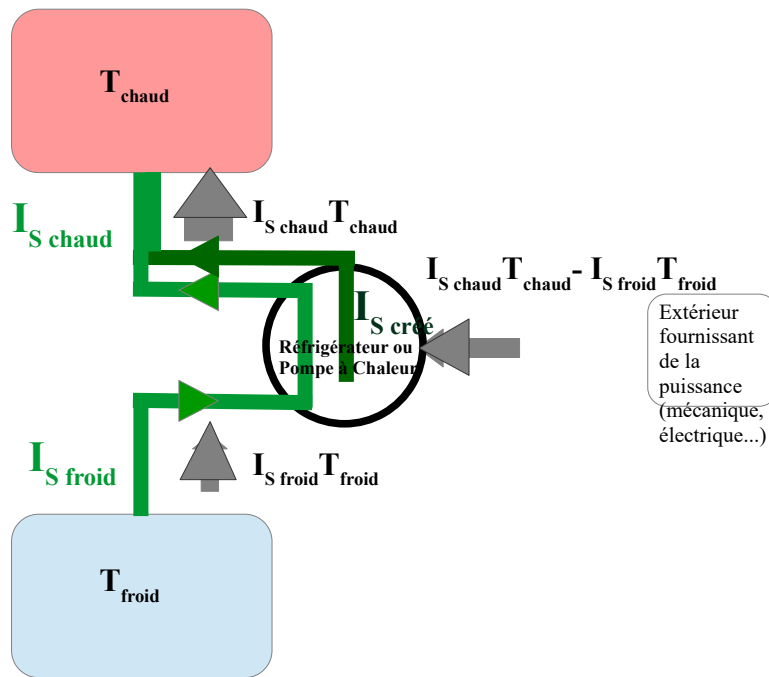


Schéma entropique du cycle récepteur non réversible

C. Réalisation d'un cycle ditherme réversible

1 Le cycle ditherme idéal ou cycle de Carnot

On se propose de déterminer les transformations à envisager dans un cycle réversible ditherme et d'étudier la réalisation concrète d'un cycle s'approchant du cycle idéal.

a) Transformations constituant le cycle

1) On peut déjà prévoir une transformation réversible où le fluide échange avec la source chaude (thermostat) et une transformation réversible où le fluide échange avec la source froide (thermostat). Pour que la réversibilité thermique soit assurée, le fluide doit avoir la même température que la source au contact $T_{\text{système}} = T_{\text{source}}$: la transformation est alors isotherme (compression ou détente du fluide).

On sait déjà que le cycle comporte une transformation isotherme au contact de la source chaude à T_{chaud} et une autre transformation isotherme au contact de la source froide à T_{froid} . Le cycle comporte deux transformations isothermes.

2) Il faut prévoir une transformation réversible où le fluide passe de T_{froid} à T_{chaud} et une transformation réversible où la fluide passe de T_{chaud} à T_{froid} .

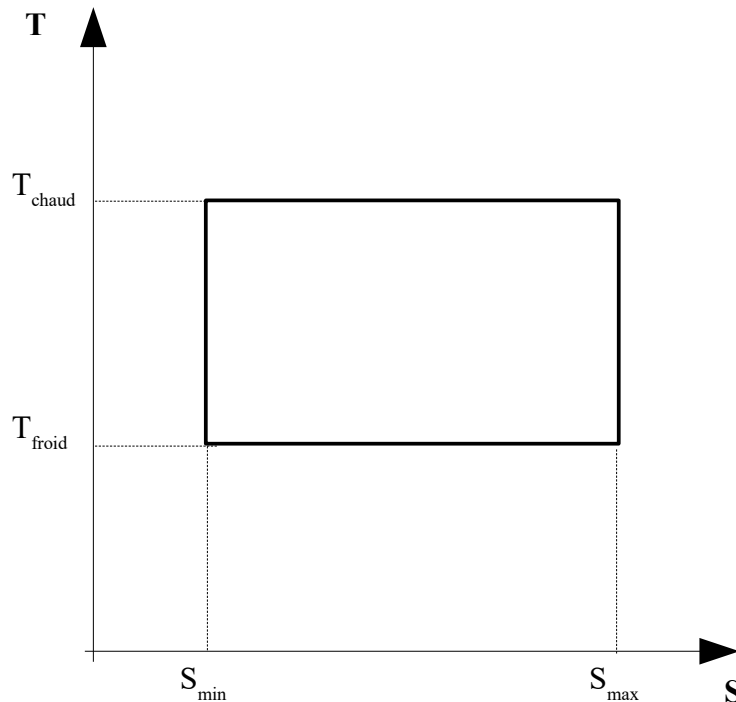
Le cycle bitherme ne peut comporter de transformations à volume constant (chauffage ou refroidissement) : la température de la source extérieure doit être sans cesse égale à celle du système pour qu'il y ait réversibilité thermique. Un chauffage ou d'un refroidissement à volume constant, réversible, nécessite une infinité de sources thermiques. Avec seulement deux sources, il y aura irréversibilité thermique $T_{\text{système}} \neq T_{\text{source}}$ obligatoirement.

Le cycle bitherme ne peut comporter de transformations à pression constante (chauffage ou refroidissement) : la température de la source extérieure doit être sans cesse égale à celle du système pour qu'il y ait réversibilité thermique. Un chauffage ou d'un refroidissement à pression constante, réversible, nécessite une infinité de sources. Avec seulement deux sources, il y aura irréversibilité thermique $T_{\text{système}} \neq T_{\text{source}}$ obligatoirement.

Les deux transformations supplémentaires sont des transformations réversibles adiabatiques (compression ou

détente du fluide). Il n'y a pas de transfert thermique au cours de ces transformations donc pas de problème d'irréversibilité thermique à cause d'échanges thermiques avec l'extérieur. La réversibilité mécanique est assurée au cours de cette transformation si le fluide est sans cesse à la même pression que celle exercée par l'extérieur. La pression varie donc au cours de la transformation $P_{\text{systeme}}(t) = P_{\text{exterieur}}(t)$. Il ne faut pas non plus de gradient de température au sein du fluide (réversibilité thermique interne). Le cycle comporte donc deux transformations adiabatiques réversibles (isentropiques).

On peut représenter ce cycle de Carnot dans un diagramme $T-S$ pour un cycle dans le temps (dans le cas d'un régime permanent, on considère une durée finie Δt et on fait les bilans pour une masse $\Delta m = D\Delta t$ décrivant le cycle complet dans l'espace).



(Remarque :

Pour une machine en régime permanent avec $\Delta m = D\Delta t$ décrivant un cycle complet, on définit $I_S > 0$. On ferait $S_{\max} - S_{\min} = I_S \Delta t$)

b) Le sens de parcours sur le cycle

On peut envisager deux sens de parcours sur le cycle (voir *Cycle 1* et *Cycle 2*).

Pour l'étape isotherme à T_{chaud} , dans le premier schéma (on décrit le cycle dans le sens des aiguilles d'une montre), le fluide reçoit de l'entropie de la source chaude. Cette entropie reçue pendant un cycle vaut $(S_{\max} - S_{\min})$. Elle est rendue à la source froide.

Dans le second schéma (on décrit le cycle dans le sens trigonométrique), pour l'étape isotherme à T_{chaud} , le fluide fournit de l'entropie à la source chaude. Cette entropie a été reçue de la source froide.

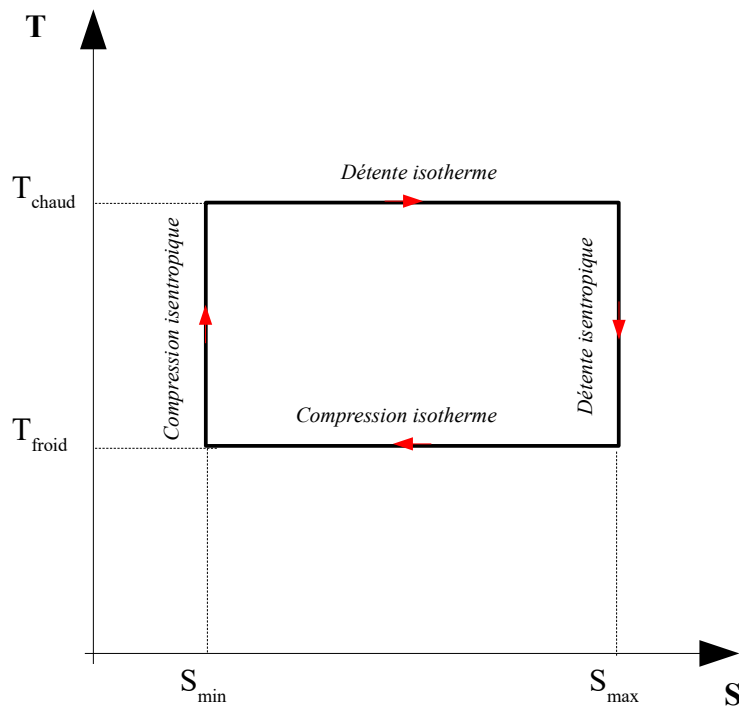
Le premier cycle envisagé correspond donc au cycle moteur, le second au cycle récepteur.

On peut aussi donner un nom à ces transformations.

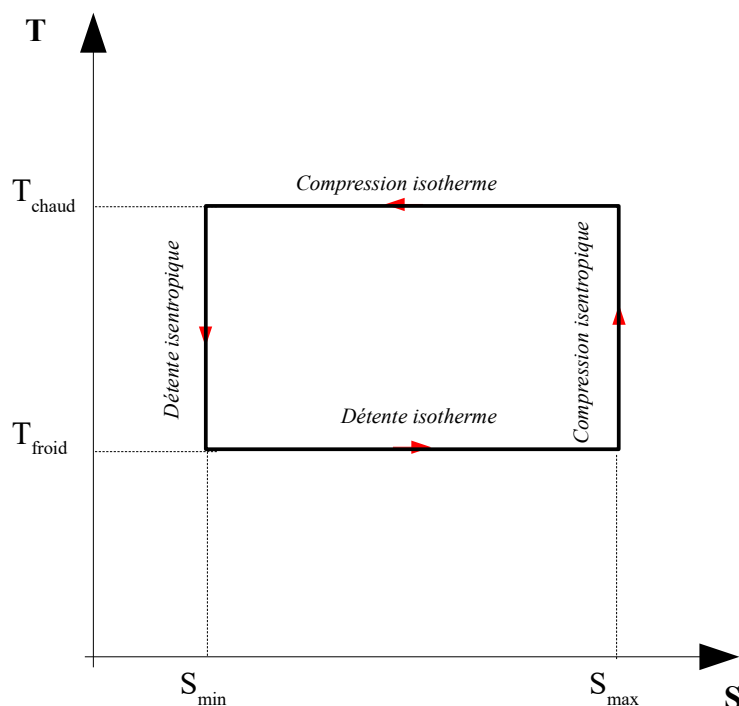
Dans une compression adiabatique réversible, la température augmente. L'énergie reçue par le système augmente l'agitation thermique.

Dans une compression isotherme, le volume diminue donc le nombre de microétats (c'est-à-dire l'entropie)

diminue.



Cycle 1



Cycle 2

(Remarques :

1) Une compression isentrope augmente la température. On peut vérifier que $\frac{\partial T(P, S)}{\partial P} > 0$.

Par exemple dans le cas particulier du gaz parfait :

$$dH = T dS + V dP$$

$$C_p dT = T dS + V dP$$

$$dT = \frac{T}{C_p} dS + \frac{V}{C_p} dP$$

$$\frac{\partial T(P, S)}{\partial P} = \frac{V}{C_p}$$

$$\frac{\partial T(P, S)}{\partial P} > 0$$

2) Une compression isotherme diminue l'entropie. On peut vérifier que $\frac{\partial S(T, P)}{\partial P} < 0$.

Par exemple, dans le cas particulier du gaz parfait :

$$dH = T dS + V dP$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{V}{T} dP$$

$$\frac{\partial S(T, P)}{\partial P} = -\frac{V}{T}$$

$$\frac{\partial S(T, P)}{\partial P} < 0$$

Dans tous les moteurs, le fluide qui circule est successivement comprimé, chauffé, détendu et refroidi et, dans toutes les machines réceptrices, il est comprimé, refroidi, détendu et chauffé.

c) Commentaires

♦ Compression et détente isentropiques

Pour approcher une transformation adiabatique, il suffit de comprimer ou décompresser le fluide rapidement. le temps de relaxation pour le retour à l'équilibre concernant les échanges thermiques étant long (ordre de grandeur de la seconde), les échanges thermiques avec l'extérieur sont alors très faibles.

Au niveau industriel, les machines réalisant la compression ou la détente d'un fluide tournent très vite (plusieurs milliers de tours par minute). Chaque particule de fluide y séjourne très peu de temps. Les courts temps de séjour, les petites surfaces de contact fluide-paroi, et les faibles coefficients d'échange rendent les échanges thermiques minimes.

Le temps de relaxation dans un fluide pour le retour à l'équilibre de pression est, en revanche, faible (ordre de grandeur de la milliseconde). La compression ou la détente peut être assez rapide sans que l'on s'éloigne trop de la réversibilité mécanique. Des irréversibilités internes apparaissent, causées par la viscosité du fluide.

Une transformation est adiabatique si la transformation est rapide par rapport au temps de relaxation thermique mais pour être réversible, elle doit être lente par rapport au temps de relaxation des équilibres de pression.

♦ Compression et détente isothermes

Les transformations isothermes posent davantage de problèmes. Le fluide doit échanger de l'entropie avec la source (sinon dans le cas d'une compression, la température augmenterait et dans le cas d'une détente elle diminuerait).

Sur le plan mécanique, il faudra comprimer ou décompresser progressivement pour se rapprocher de la réversibilité mécanique.

Mais sous l'effet de la compression ou de la détente, la température du fluide risque de changer. Le temps de relaxation pour les échanges thermiques étant long, il est difficile de tendre vers la réversibilité thermique. La

transformation isotherme, en théorie, nécessite un temps infini.

♦ Conclusion

Le cycle de Carnot, à cause des transformations isothermes, dure un temps infini. L'efficacité est maximale, le rendement est alors parfait mais les puissances tendent vers zéro. Les machines réelles ne sont pas basées sur le cycle de Carnot.

L'efficacité maximale n'est approchée qu'à la limite des processus réversibles, ceux-ci sont trop lents pour que les puissances mises en jeu soient appréciables. A l'inverse, des processus très rapides sont fortement irréversibles, les rendements sont bas. Un compromis est nécessaire.

2 Vérification : calcul direct de l'efficacité du cycle de Carnot

(Remarque :

Il est préférable de travailler avec les transferts thermiques, qui interviennent ici dans deux transformations, alors que les termes de travaux W interviennent ici dans les quatre transformations)

a) Cycle moteur

$$\text{détente isotherme : } Q_{\text{chaud}} = T_{\text{chaud}}(S_{\text{max}} - S_{\text{min}})$$

$$\text{détente isentropique : } Q = 0$$

$$\text{compression isotherme : } Q_{\text{froid}} = T_{\text{froid}}(S_{\text{min}} - S_{\text{max}})$$

$$\text{compression isentropique : } Q = 0$$

$$\text{efficacité moteur : } \varepsilon_m = \frac{(-W)}{Q_{\text{chaud}}}$$

$$\varepsilon_m = \frac{Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}}}{Q_{\text{chaud}}}$$

$$= 1 + \frac{Q_{\text{froid}}}{Q_{\text{chaud}}}$$

$$= 1 + \frac{T_{\text{froid}}(S_{\text{min}} - S_{\text{max}})}{T_{\text{chaud}}(S_{\text{max}} - S_{\text{min}})}$$

$$\varepsilon_{m, \text{MAX}} = 1 - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}$$

b) Cycle récepteur

$$\text{compression isotherme : } Q_{\text{chaud}} = T_{\text{chaud}}(S_{\text{min}} - S_{\text{max}})$$

$$\text{compression isentropique : } Q = 0$$

$$\text{détente isotherme : } Q_{\text{froid}} = T_{\text{froid}}(S_{\text{max}} - S_{\text{min}})$$

$$\text{détente isentropique : } Q = 0$$

$$\text{efficacité réfrigérateur : } \varepsilon_f = \frac{Q_{\text{froid}}}{W}$$

$$\varepsilon_f = - \frac{Q_{\text{froid}}}{Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}}}$$

$$= \frac{1}{\frac{(-Q_{chaud})}{Q_{froid}} - 1}$$

$$\varepsilon_{f,MAX} = \frac{1}{\frac{T_{chaud}}{T_{froid}} - 1}$$

efficacité pompe à chaleur : $\varepsilon_c = \frac{(-Q_{chaud})}{W}$

$$\varepsilon_c = \frac{(-Q_{chaud})}{(-Q_{chaud}) - Q_{froid}}$$

$$= \frac{1}{1 - \frac{Q_{froid}}{(-Q_{chaud})}}$$

$$\varepsilon_{c,MAX} = \frac{1}{1 - \frac{T_{froid}}{T_{chaud}}}$$

3 Représentation du cycle de Carnot pour un gaz parfait dans le diagramme de Clapeyron

L'ouvrage de Sadi Carnot : « Réflexions sur la puissance motrice du feu », paru en 1824, passe relativement inaperçu . Ce n'est que dix ans plus tard qu'Emile Clapeyron en comprend la portée. Clapeyron illustre alors le cycle de Carnot dans un diagramme $P-V$ (P en ordonnée et V en abscisse) qui porte aujourd'hui le nom de « diagramme de Clapeyron ».

a) Courbes des transformations dans le diagramme de clapeyron pour un gaz parfait

Transformation	Équation	Courbe
Isobare	$P = \text{constante}$	Droite parallèle à l'axe des abscisses
Isotherme	$P = \frac{\text{constante}}{V}$	Hyperbole équilatère ayant les axes pour asymptotes
Isentropique	$P = \frac{\text{constante}}{V^\gamma}$ si γ constant	
Isochore	$V = \text{constante}$	Droite parallèle à l'axe des ordonnées

On va comparer les pentes $\frac{dP}{dV}$ de l'isotherme et de l'isentropique passant en un point (P, V)

♦ Pente de l'isotherme pour un gaz parfait

On doit déterminer $\frac{\partial P(V, T)}{\partial V}$

1) soit on fait :

$$P = nR \frac{T}{V}$$

$$dP = \frac{nR}{V} dT - \frac{nRT}{V^2} dV$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial P(v,T)}{\partial V} &= -\frac{nRT}{V^2} \\ &= -\frac{P}{V}\end{aligned}$$

2) soit plus rapidement, à T constant, en utilisant les différentielles logarithmiques :

$$PV = C \text{ (constante)}$$

$$\ln P + \ln V = \ln C$$

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}$$

(Remarque :

$\frac{\partial P(v,T)}{\partial V}$ et $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ sont deux notations différentes pour la même dérivée partielle)

♦ Pente de l'isentropique pour un gaz parfait

On doit déterminer $\frac{\partial P(v,s)}{\partial V}$

1) soit on fait :

$$dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}$$

$$dP = \frac{P}{C_v} dS - \frac{C_p}{C_v} \frac{P}{V} dV$$

$$dP = \frac{P}{C_v} dS - \gamma(T) \frac{P}{V} dV$$

$$\frac{\partial P(v,s)}{\partial V} = -\gamma(T) \frac{P}{V}$$

2) soit plus rapidement, à S constant:

On sait que :

$$\frac{dP}{P} + \gamma(T) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma(T) \frac{P}{V}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s = -\gamma(T) \frac{P}{V}$$

On retrouve facilement l'équation de départ dans le cas particulier γ constant, en utilisant les différentielles logarithmiques :

$$PV^\gamma = C \text{ (constante)}$$

$$\ln P + \gamma \ln V = \ln C$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

(Remarque :

On pouvait travailler en utilisant la notion de coefficient de compressibilité :

isotherme:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\chi_T = \frac{1}{P}$$

isentropique:

$$\chi_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s$$

$$\chi_s = \frac{1}{\gamma} \frac{1}{P})$$

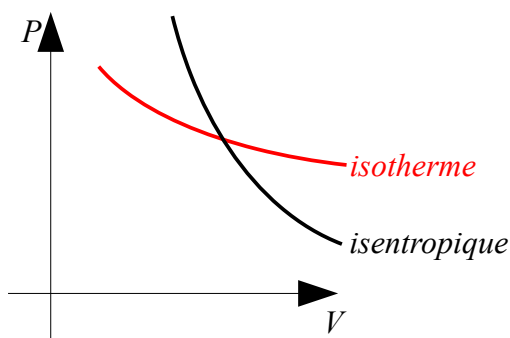
♦ Rapport des pentes de l'isentropique et de l'isotherme

Finalement :

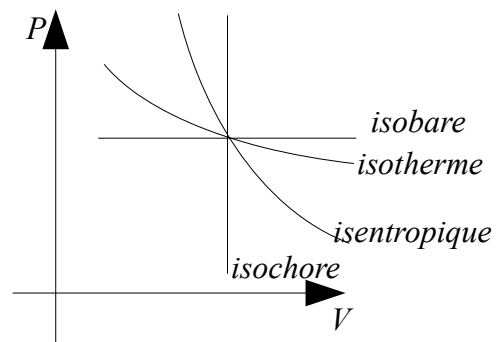
$$\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_s}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = \frac{-\gamma \frac{P}{V}}{-\frac{P}{V}}$$

$$\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_s}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = \gamma > 1$$

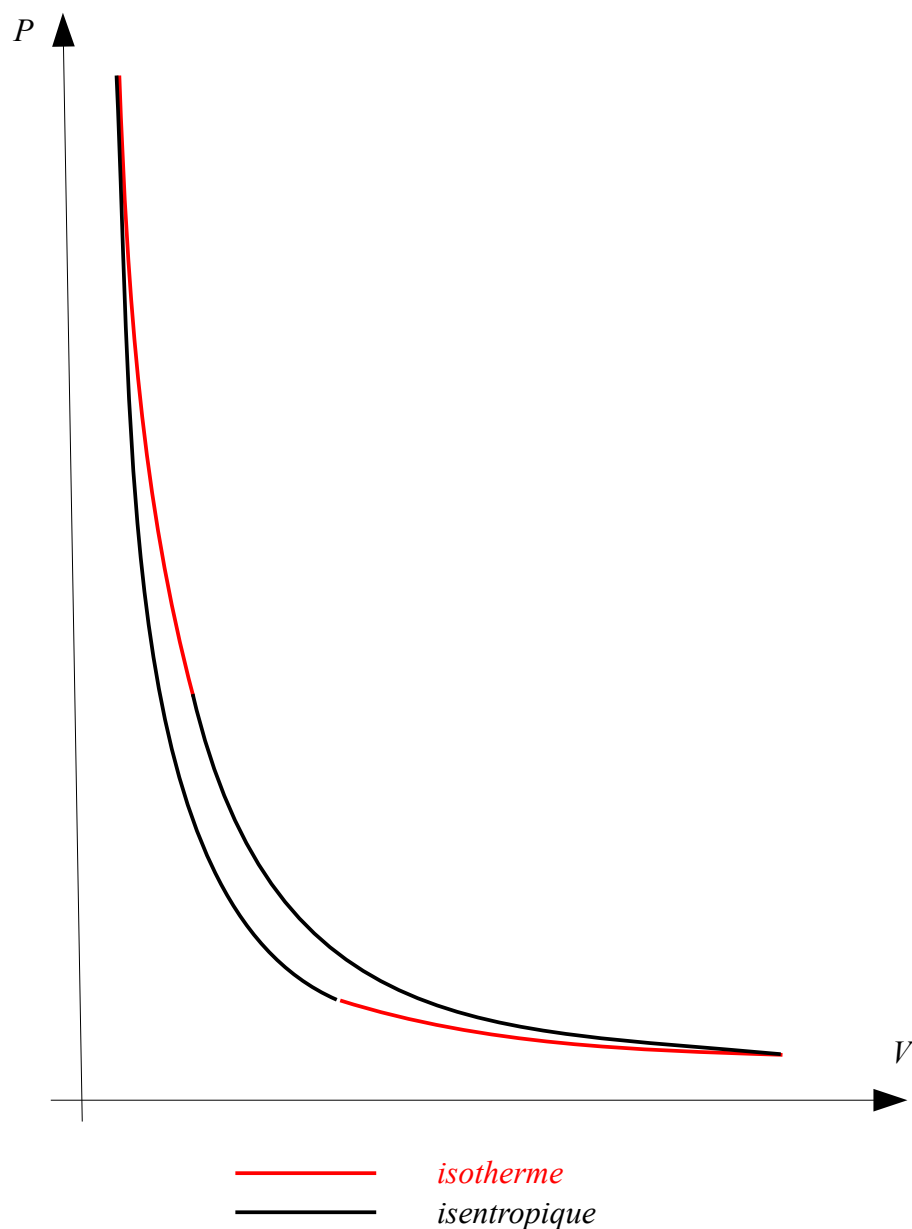
Les pentes de l'isentropique et de l'isotherme sont négatives. La pente de l'isentropique est γ fois plus grande que celle de l'isotherme. La courbe isentropique est donc plus inclinée que la courbe isotherme.



♦ Pente des différentes transformations



b) Représentation du cycle de Carnot



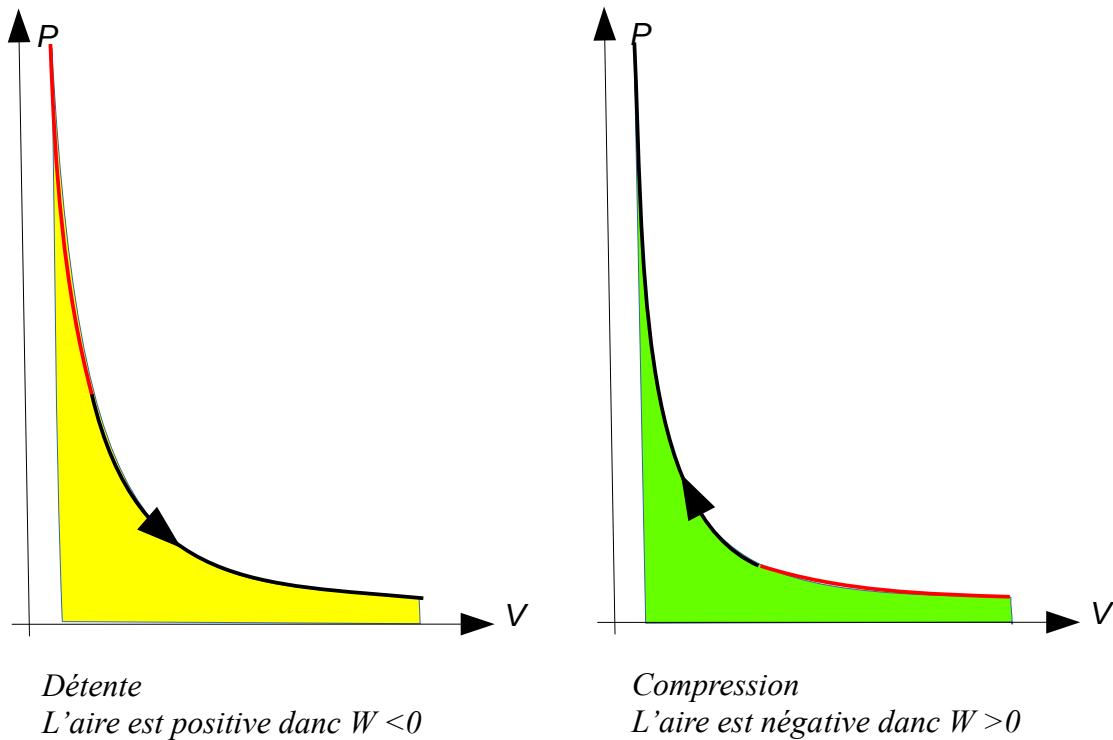
Il faut encore distinguer le cycle moteur et le cycle récepteur selon le sens de parcours.

c) Signe du travail dans le diagramme P-V

Pour une transformation réversible, dans le cas d'un système fermé, le travail reçu par le fluide de la part des

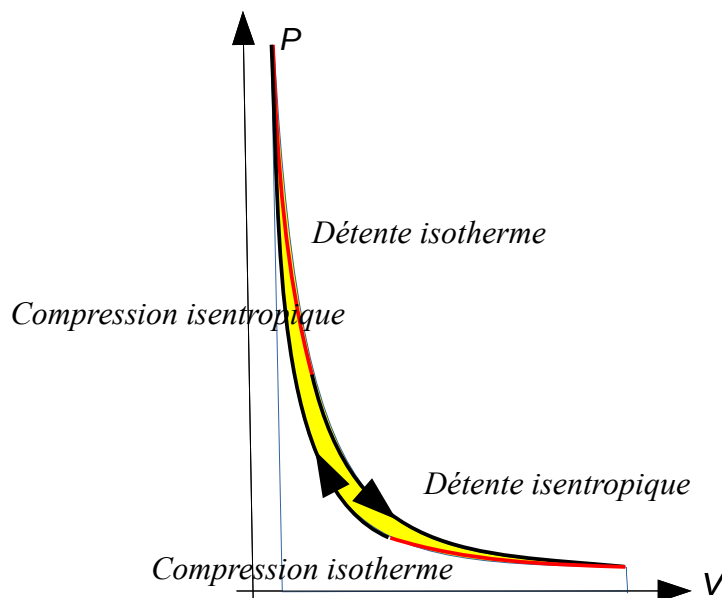
forces pressantes, vaut $W = - \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} P dV$.

Il est égal à moins l'aire sous la courbe représentant la transformation dans le diagramme de Clapeyron.



d) Cycle moteur et cycle récepteur

On considère le cycle décrit dans le sens des aiguilles d'une montre.



L'aire globale est donc positive donc $W < 0$. Au cours de ce cycle, le fluide « reçoit » du travail négatif, ce qui signifie qu'il donne du travail à l'extérieur. Ce cycle est donc un cycle moteur.

On retrouve l'ordre prévu des transformations : le fluide qui circule est successivement comprimé, chauffé, détendu et refroidi.

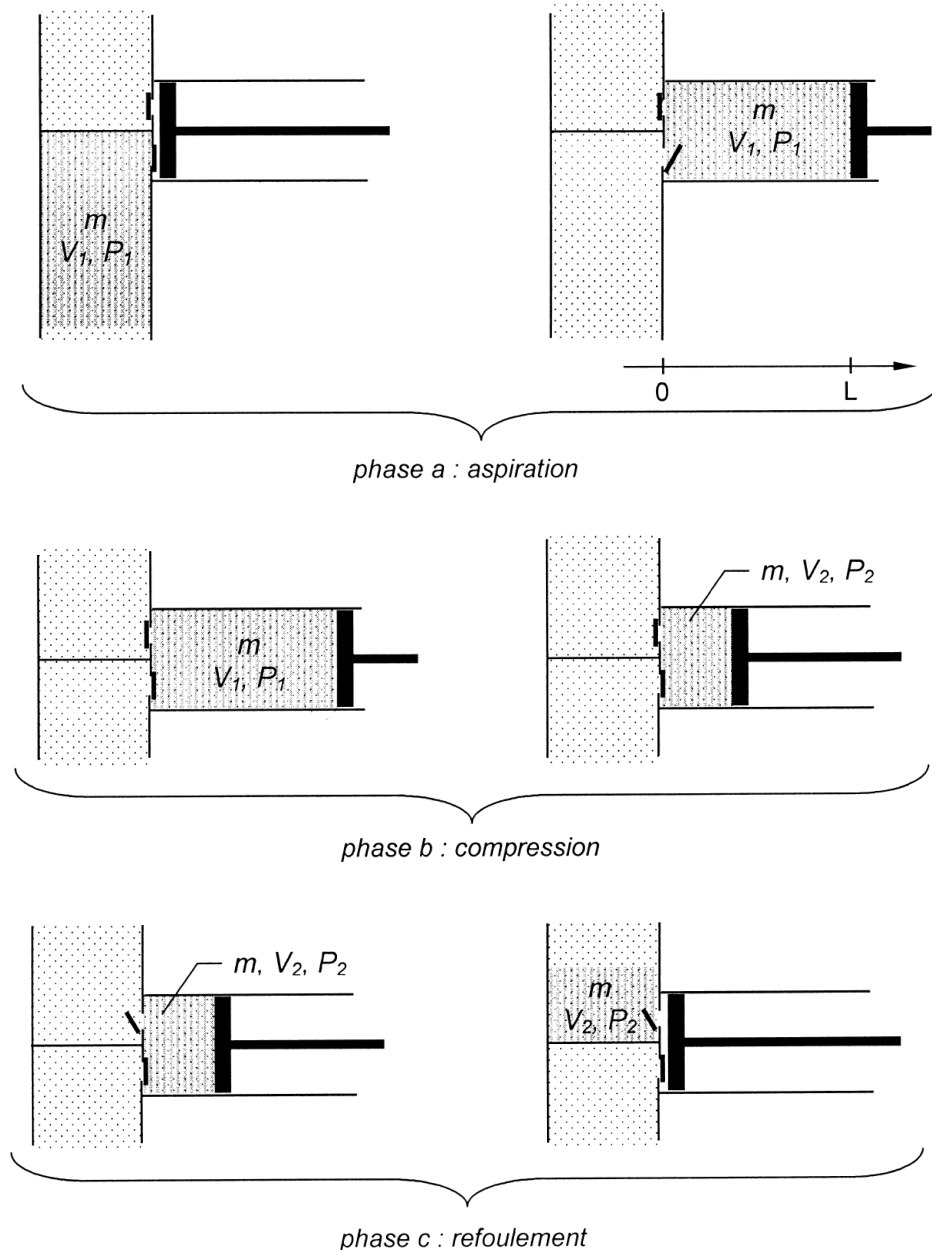
On trouverait que le cycle décrit dans le sens trigonométrique correspond au cycle récepteur $W > 0$.

IV. Exemples divers de machines

On se limite ici aux machines ne faisant intervenir que des gaz assimilés à des gaz parfaits de γ constant. On n'étudie pas pour l'instant de machines avec changements d'état du fluide.

A. Compresseur à piston sans espace mort

Ce cas est théorique. Sans espace mort, le piston touche le cylindre, ce qui provoquera des dégâts.



Le fonctionnement d'un compresseur fait intervenir trois phases :

- phase a : aspiration d'une masse m de fluide, à la pression P_1 et à la température T_1
- phase b : compression de cette même masse de fluide jusqu'à la pression P_2

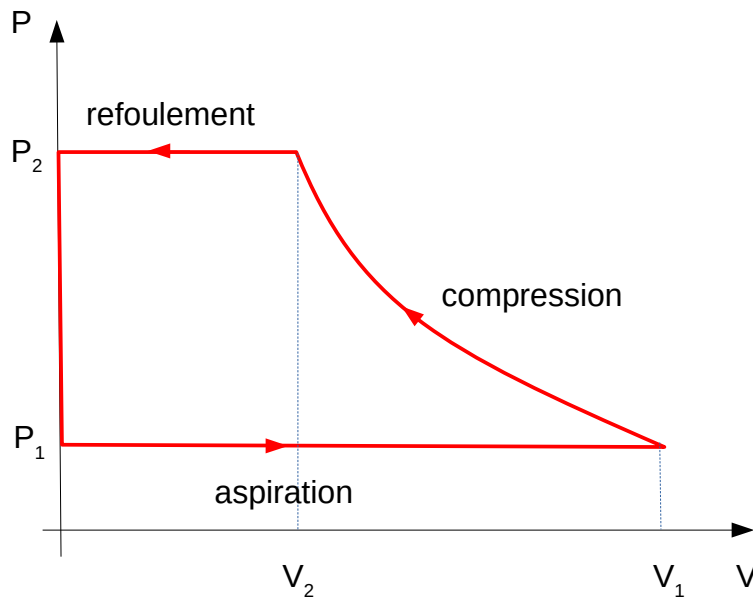
- phase c : refoulement.

Le fluide est assimilé à un gaz parfait de γ constant.

Les transformations sont réversibles : la pression du fluide est donc toujours définie. On néglige les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle du fluide entre l'admission et le refoulement.

1 Tracé du diagramme de Watt en supposant les transformations quasi-statiques

On trace le diagramme $P-V$ ou diagramme de Watt dans lequel P représente la pression dans le cylindre et V le volume de fluide dans le cylindre. (Ce diagramme est différent du diagramme $P-V$ de Clapeyron qui concerne un système fermé. Pour le diagramme de Watt, le système est ouvert). Le tracé de la phase de compression reste ici qualitatif.



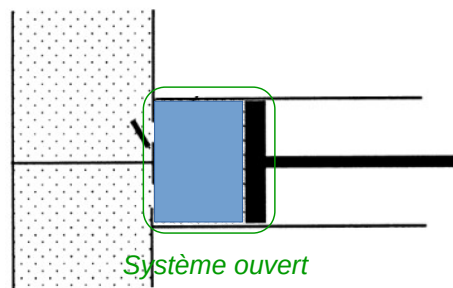
On a ajouté une quatrième « transformation », correspondant, à volume nul, à la chute de pression de P_2 à P_1 ou phase de commutation.

Le fonctionnement de la machine est cyclique mais ce n'est pas le cas pour le fluide qui ne décrit pas un cycle.

2 Expression du travail fourni pour un cycle par le moteur du compresseur en fonction de la variation d'enthalpie

a) En considérant un système ouvert de fluide

On étudie le système ouvert constitué par le fluide situé à l'intérieur du compresseur (pas de fluide au début du cycle et pas de fluide à la fin du cycle).



On applique le premier principe au fluide pour un cycle avec une phase d'entrée de matière et une phase de sortie de matière:

$$\Delta U = W_{\text{reçu par le fluide au niveau du piston}} + Q + m(h_1 - h_2)$$

(h_1 :enthalpie massique du fluide qui entre

h_2 :enthalpie massique du fluide qui sort)

Avec :

$$\Delta U = 0 \quad \text{pour un cycle de la machine compresseur}$$

$$W_{\text{reçu par le fluide au niveau du piston}} = W_{\text{tr, fourni au fluide par le compresseur}} + W_{\text{fourni au niveau du piston par la pression extérieure}}$$

$$W_{\text{fourni au niveau du piston par la pression extérieure}} = 0 \quad \text{pour un cycle (un aller-retour du piston)}$$

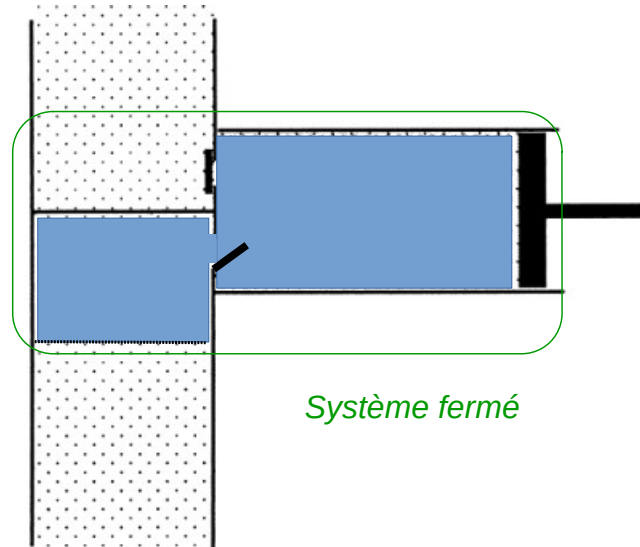
Finalement :

$$0 = W_{\text{tr}} + Q + m(h_1 - h_2)$$

$$m(h_2 - h_1) = W_{\text{tr}} + Q$$

b) En considérant un système fermé de fluide

On reprend la démonstration en considérant cette fois un système fermé (la masse m de fluide).



On représente le diagramme $P-V$ de Clapeyron pour la transformation étudiée.

Au départ, le fluide est dans l'état P_1, V_1 dans le *réservoir 1* . A la fin, le fluide est dans l'état P_2, V_2 dans le *réservoir 2* . Entre les deux, il a été aspiré, comprimé et refoulé.

On applique le premier principe à la masse de fluide m .

$$\Delta U = W_{\text{total, reçu par le fluide}} + Q$$

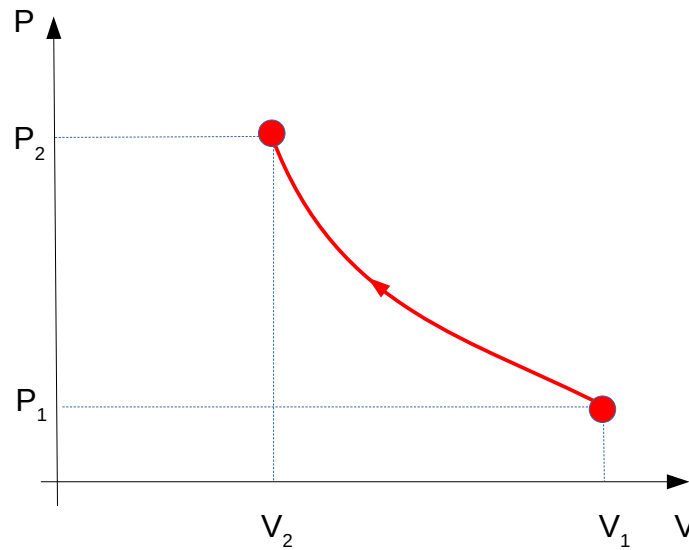
$$U_2 - U_1 = W_{\text{total, reçu par le fluide}} + Q$$

En travaillant avec les énergies internes massiques

$$m(u_2 - u_1) = W_{\text{total, reçu par le fluide}} + Q$$

Avec :

$$\begin{aligned}
 W_{\text{total, reçu par le fluide}} &= W_{\text{reçu par le fluide à l'admission au niveau du réservoir 1}} \\
 &+ W_{\text{reçu par le fluide à la sortie au niveau du réservoir 2}} \\
 &+ W_{\text{reçu par le fluide au niveau du piston}}
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 W_{\text{total, reçu par le fluide}} &= W_{\text{reçu par le fluide à l'admission au niveau du réservoir 1}} \\
 &+ W_{\text{reçu par le fluide à la sortie au niveau du réservoir 2}} \\
 &+ W_{\text{tr, fourni au fluide par le compresseur}} \\
 &+ W_{\text{fourni au niveau du piston par la pression extérieure}}
 \end{aligned}$$

$$1) W_{\text{fourni au niveau du piston par la pression extérieure}} = 0$$

car pour un aller-retour du piston, ce travail est nul

$$2) W_{\text{reçu par le fluide à l'admission au niveau du réservoir 1}} = \vec{F}_1 \vec{L}_1 = P_1 S_1 L_1 = P_1 V_1$$

le fluide est poussé par le reste du fluide du *réservoir 1* sur une distance L_1 . La pression est : P_1 , la section du réservoir : S_1 et le déplacement total du fluide qui sort du réservoir : L_1 .

$$3) W_{\text{reçu par le fluide à l'échappement au niveau du réservoir 2}} = \vec{F}_2 \vec{L}_2 = -P_2 S_2 L_2 = -P_2 V_2$$

le fluide doit pousser le fluide présent du *réservoir 2* sur une distance L_2 . La pression est : P_2 , la section du réservoir : S_2 et le déplacement total du fluide qui entre dans le réservoir : L_2 .

$$4) W_{\text{total, reçu par le fluide}} = W_{\text{tr}} + 0 + P_1 V_1 - P_2 V_2$$

($W_{\text{transfert}} = P_1 V_1 - P_2 V_2$ est le travail de transfert de masse)

Finalement :

$$U_2 - U_1 = W_{\text{tr}} + Q + P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$H_2 - H_1 = W_{\text{tr}} + Q$$

En travaillant avec les enthalpies massiques, on retrouve :

$$m(h_2 - h_1) = W_{\text{tr}} + Q$$

c) *En considérant comme système le piston du compresseur*

On se propose d'analyser les actions subies par le piston au cours de chacune des phases.

On applique le théorème de la résultante dynamique au piston en projection sur l'axe :

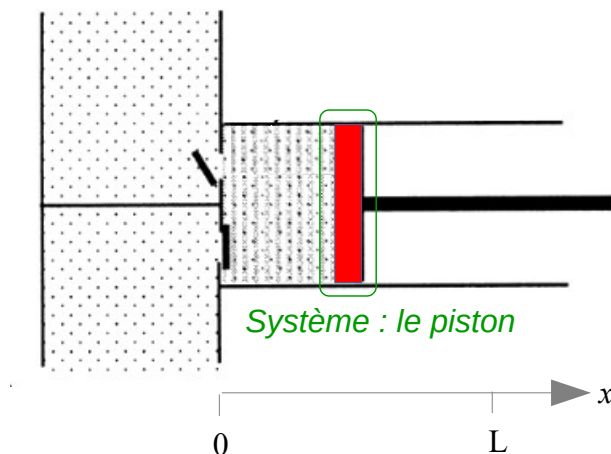
$$P S - P_{\text{ext}} S + F_{\text{exercée grâce au moteur du compresseur}} = m_{\text{piston}} a$$

La transformation est quasi-statique donc la vitesse du piston est considérée comme nulle.

$$P S - P_{ext} S + F_{\text{exercée grâce au moteur du compresseur}} = 0$$

L'équilibre (cf transformation quasi-statique) entre la pression exercée par le gaz sur le piston P et la pression exercée par le piston sur le gaz P_{piston} se traduit par :

$$P = P_{\text{piston}} = P_{ext} - \frac{F_{\text{exercée grâce au moteur du compresseur}}}{S}$$



ou :

$$F_{\text{exercée grâce au moteur du compresseur}} = (P_{ext} - P) S$$

1) Le travail fourni par le piston au fluide vaut donc :

$$\begin{aligned} W_{\text{reçu par le fluide au niveau du piston}} &= \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} F_{\text{exercée par le piston}} dx \\ &= \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} (-P S) dx \\ &= - \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} P dV \end{aligned}$$

2) Le travail reçu par le fluide dû au seul compresseur vaut :

$$\begin{aligned} W_{tr} &= \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} F_{\text{exercée grâce au moteur du compresseur}} dx \\ &= \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} (P_{ext} - P) S dx \\ &= \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} P_{ext} dV + W_{\text{reçu par le fluide au niveau du piston}} \end{aligned}$$

On examine successivement chacune des phases de fonctionnement.

♦ Phase d'admission

$$1) W_{\text{reçu par le fluide au niveau du piston, admission}} = - \int_0^{V_1} P_1 dV$$

$$W_{\text{reçu par le fluide au niveau du piston, admission}} = - P_1 V_1$$

$$2) W_{tr, admission} = \int_0^{V_1} P_{ext} dV + W_{\text{reçu par le fluide au niveau du piston}}$$

$$W_{tr,admission} = (P_{ext} - P_1)V_1$$

◆ Phase de compression

$$1) \quad W_{reçu \text{ par le fluide au niveau du piston, compression}} = - \int_1^2 P dV$$

$$W_{tr,compression} = \int_1^2 P_{ext} dV + W_{reçu \text{ par le fluide au niveau du piston}}$$

$$2) \quad W_{tr,compression} = P_{ext}(V_2 - V_1) - \int_1^2 P dV$$

◆ Phase d'échappement

$$1) \quad W_{reçu \text{ par le fluide au niveau du piston, échappement}} = - \int_{V_2}^0 P_2 dV$$

$$W_{reçu \text{ par le fluide au niveau du piston, échappement}} = P_2 V_2$$

$$2) \quad W_{tr,échappement} = \int_{V_2}^0 P_{ext} dV + W_{reçu \text{ par le fluide au niveau du piston}}$$

$$W_{tr,échappement} = (P_2 - P_{ext})V_2$$

Finalelement :

$$1) \quad W_{reçu \text{ par le fluide au niveau du piston}} = -P_1 V_1 - \int_1^2 P dV + P_2 V_2$$

$$2) \quad W_{tr} = (P_{ext} - P_1)V_1 + P_{ext}(V_2 - V_1) - \int_1^2 P dV + (P_2 - P_{ext})V_2$$

On retrouve bien : $W_{reçu \text{ par le fluide au niveau du piston}} = W_{tr}$ puisque $W_{fourni \text{ au niveau du piston par la pression extérieure}} = 0$ pour un aller-retour du piston.

$$W_{tr} = P_2 V_2 - P_1 V_1 - \int_1^2 P dV$$

(Remarques :

1) Puisque $P_1 V_1 - P_2 V_2 = W_{transfert}$ le travail de transfert de masse reçu par la masse de fluide à l'aspiration et au refoulement, de la part du fluide contenu dans les réservoirs, est donc rétrocedé au piston puisque le travail fourni par le fluide au piston vaut : $(-W_{tr}) = P_1 V_1 - P_2 V_2 + \int_1^2 P dV$.

2) Le travail total reçu pour un cycle du compresseur par la masse de fluide est égal au travail de transfert $W_{transfert}$ plus le travail reçu du piston $W_{reçu \text{ par le fluide au niveau du piston}}$ lui-même égal au travail W_{tr} fourni par le compresseur, puisque le travail dû à la pression atmosphérique s'annule :

$$W_{total, reçu \text{ par le fluide}} = W_{transfert} + W_{tr} \quad . \quad \text{On obtient effectivement : } W_{total, reçu \text{ par le fluide}} = - \int_1^2 P dV \quad .$$

En effet :

- La masse de gaz ne reçoit aucun travail pendant la phase d'admission (le volume reste constant égal à V_1 donc $-PdV=0$). Le fluide reçoit du travail $P_1 V_1$ de la part du fluide du réservoir qui le pousse mais fournit lui-même le même travail au niveau du piston

qu'il doit pousser.

- *De même, le gaz ne reçoit aucun travail pendant la phase de refoulement (le volume reste constant égal à V_2)*
- *Le gaz reçoit uniquement le travail $-\int_1^2 P dV$ pendant la compression.*

En résumé :

$$W_{\text{total, reçu par le fluide}} = -\int_1^2 P dV = W_{\text{transfert}} + W_{\text{tr}} = P_1 V_1 - P_2 V_2 + W_{\text{tr}}$$

Si on revient alors au système fermé de la masse de gaz :

$$\Delta U = W_{\text{total, reçu par le fluide}} + Q$$

$$U_2 - U_1 = W_{\text{tr}} + P_1 V_1 - P_2 V_2 + Q$$

$$H_2 - H_1 = W_{\text{tr}} + Q$$

$$\boxed{m(h_2 - h_1) = W_{\text{tr}} + Q}$$

3 Visualisation du travail par une aire sur le diagramme

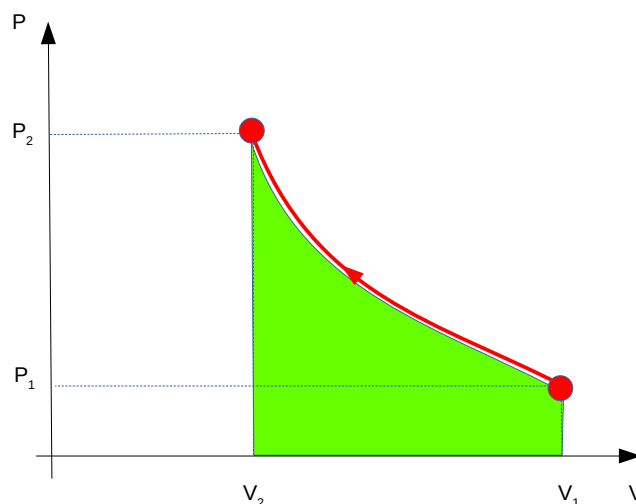
On a trouvé ci-dessus :

$$W_{\text{total, reçu par le fluide}} = -\int_1^2 P dV$$

$$W_{\text{tr}} = P_2 V_2 - P_1 V_1 + W_{\text{total, reçu par le fluide}}$$

a) Travail total reçu par le fluide

La première formule nous indique que le travail reçu par le fluide est égal à moins l'aire sous le diagramme de Clapeyron.



L'aire est négative donc le travail reçu par le gaz au cours des trois étapes est bien positif.

b) Travail de transvasement

La deuxième formule nous donne un moyen de visualiser le travail reçu par le fluide de la part du compresseur (travail reçu au niveau du piston puisque la pression atmosphérique ne travaille pas pour un aller-retour).

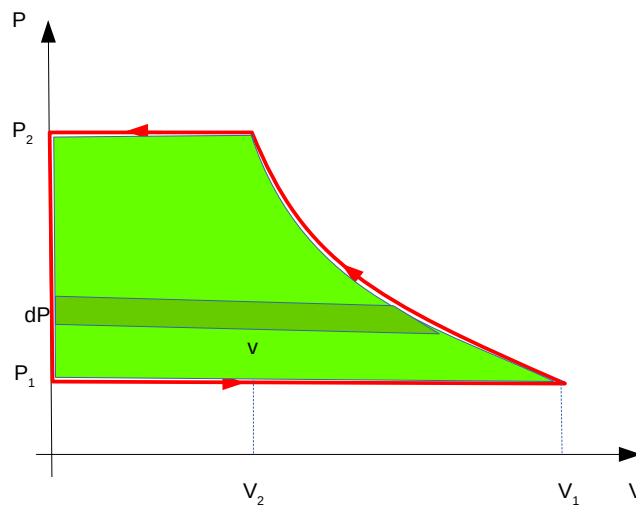
$$W_{tr} = P_2 V_2 - P_1 V_1 + W_{total, reçu par le fluide}$$

$$= \int_1^2 d(PV) - \int_1^2 P dV$$

avec : $d(PV) = P dV + V dP$

$$W_{tr} = \int_1^2 V dP$$

Cette intégrale $W_{tr} = \int_1^2 V dP$ est égale à l'aire entre l'axe des pressions et la courbe c'est-à-dire l'aire du cycle dans le diagramme de Watt. On l'appelle travail de transvasement W_{tr} . Il s'agit du travail échangé entre le piston et le fluide lors du transvasement (aspiration, refoulement) et de la compression.



L'aire est positive, le travail de transvasement au cours des trois étapes est bien positif.

(Remarque 1 :

Précédemment dans ce chapitre, on a écrit le premier principe pour une machine en régime permanent, avec une entrée et une sortie, sous la forme :

$$dm (h_{T, sortie} - h_{T, entrée}) = \delta W_{tech} + \delta Q$$

Pour ce compresseur à soupapes, on a écrit pour un cycle:

$$m(h_2 - h_1) = W_{tr} + Q$$

On a adopté la notation W_{tr} et non W_{tech} (travail technique ou utile ou travail fourni au fluide par les parties mobiles de la machine).

Ici, on a pourtant: $W_{tech} = W_{tr}$ mais dans le cas réel, W_{tech} et W_{tr} sont différents :

-le travail net réellement récupéré par le fluide doit tenir compte des variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle du fluide (ces variations sont négligées ici)

-le travail technique est en partie dégradé par les frottements dans le fluide (viscosité du fluide) avec création d'entropie de sorte que le travail net récupéré par le fluide est inférieur au travail technique (la transformation est ici supposée réversible)

(Remarque 2 :

Pour un système régime permanent

1) En l'absence de variations d'énergie potentielle et d'énergie cinétique :

$$m(h_2 - h_1) = W_{tech} + Q$$

$$h_2 - h_1 = w_{tech} + q$$

$$\int_1^2 (T ds + v dP) = w_{tech} + q$$

$$\int_1^2 T ds + w_{tr} = w_{tech} + q$$

2) Si le fonctionnement est réversible

$$\int_1^2 T ds = q$$

On retrouve alors :

$$w_{tech} = w_{tr} = \int_1^2 v dP$$

4 Travail technique par unité de masse pour une compression adiabatique réversible (isentropique)

$$w_{tr} = \int_1^2 v dP$$

On utilise l'équation de Laplace $Pv^\gamma = C$ puisque la transformation est isentropique :

$$\begin{aligned} w_{tr} &= C^{\frac{1}{\gamma}} \int_1^2 P^{-\frac{1}{\gamma}} dP \\ &= C^{\frac{1}{\gamma}} \frac{1}{-\frac{1}{\gamma} + 1} \left[P^{-\frac{1}{\gamma} + 1} \right]_{P_1}^{P_2} \\ &= C^{\frac{1}{\gamma}} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(P_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - P_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} C &= P_1 v_1^\gamma \\ C^{\frac{1}{\gamma}} &= P_1^{\frac{1}{\gamma}} v_1 \\ &= P_1^{\frac{1}{\gamma}} r \frac{T_1}{P_1} \\ &= r T_1 P_1^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (r = R/M) \end{aligned}$$

finalement :

$$w_{tr} = r T_1 \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)$$

$$w_{tr} = C_p T_1 \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)$$

B. Compresseur adiabatique irréversible

Un compresseur fonctionnant en régime permanent comprime de l'air (gaz parfait, $\gamma=1,40$, $M=29 \times 10^{-3} \text{ kg}$).

L'air passe de l'état 1 (1 bar , 265 K) à l'état 2 (3 bar , 384 K).

Le fluide passe rapidement dans un compresseur et les échanges thermiques y sont minimes. On suppose le compresseur adiabatique.

1 Compresseur isentropique

a) Température finale dans le cas d'une compression adiabatique réversible

On suppose la transformation isentropique, la température finale vaut :

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_{2,is}^\gamma$$

$$T_{2,is} = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

A.N.

$$\begin{aligned} T_{2,is} &= 265 \times \left(\frac{3}{1} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} \\ &= 363 \text{ K} \end{aligned}$$

b) Travail technique massique pour une compression adiabatique réversible

$$h_{2,is} - h_1 = w_{tech,is} + q$$

La transformation est adiabatique donc $q=0$.

$$h_{2,is} - h_1 = w_{tech,is}$$

Le gaz étant parfait

$$\begin{aligned} w_{tech,is} &= c_p (T_{2,is} - T_1) \\ &= r \frac{\gamma}{\gamma-1} T_1 \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \end{aligned}$$

A.N.

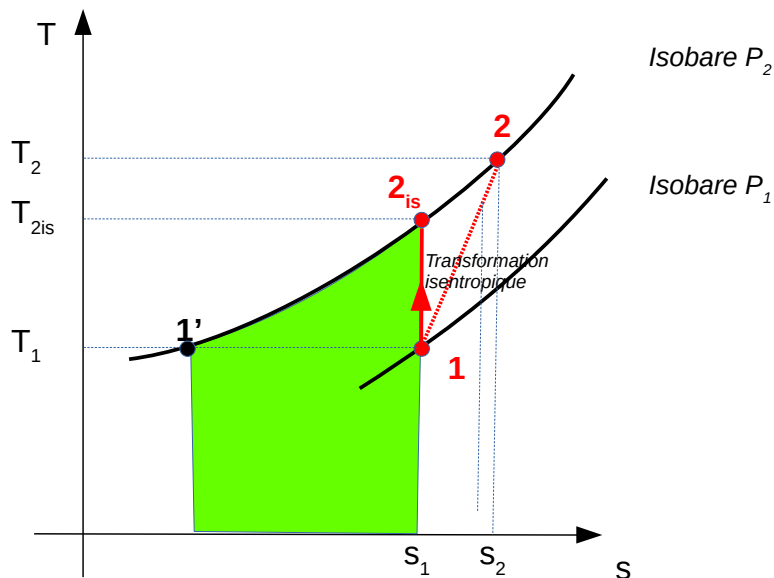
$$w_{tech,is} = c_p (T_{2,is} - T_1)$$

$$\begin{aligned} w_{tech,is} &= \frac{8,314}{29 \times 10^{-3}} \times \frac{1,40}{1,40-1} \times (363 - 265) \\ &= 98,05 \text{ kJ} \end{aligned}$$

c) Représentation dans un diagramme $T-s$

Pour un gaz parfait, h ne dépend que de la température donc $h_{1'} = h_1$. Les points $1'$ et 2_{is} sont situés sur l'isobare P_2 . Sur l'isobare P_2 , $dP=0$ donc $dh = T ds + v dP = T ds$. On a donc $h_{2,is} - h_{1'} = \int_{1'}^{2_{is}} T ds$ correspondant à la surface colorée sur le diagramme $T-s$.

Finalement, puisque $h_{2,is} - h_1 = w_{tech,is}$, le travail $w_{tech,is}$ correspond à la surface colorée sur le diagramme.



2 Rendement isentropique

La transformation dans le compresseur réel est irréversible (irréversibilités mécaniques dues à la viscosité du fluide). Il y a dissipation d'énergie, création d'entropie et augmentation de la température du fluide plus importante. On a alors :

$$T_2 > T_{2, \text{isentropique}}$$

a) Pour la transformation isentropique

$$h_{2, \text{is}} - h_1 = w_{\text{tech}, \text{is}}$$

$$h_{2, \text{is}} - h_1 = 98,05 \text{ kJ}$$

b) Pour la transformation réelle

$$h_2 - h_1 = w_{\text{tech}, \text{réel}}$$

$$h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1)$$

A.N.

$$\begin{aligned} h_2 - h_1 &= \frac{8,314}{29 \times 10^{-3}} \times \frac{1,40}{1,40 - 1} \times (384 - 265) \\ &= 119,4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

c) Rendement isentropique

$$\eta_{\text{is}} = \frac{w_{\text{tech}, \text{is}}}{w_{\text{tech}, \text{réel}}}$$

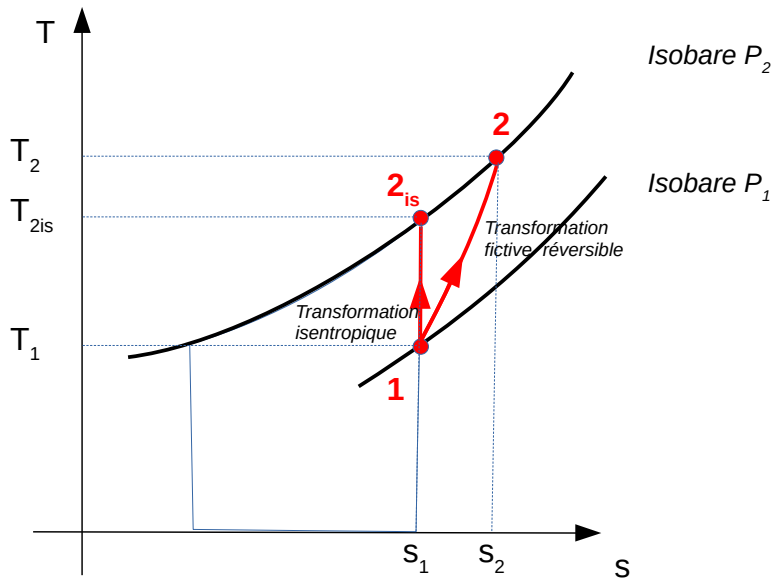
$$\eta_{\text{is}} = \frac{h_{2, \text{is}} - h_1}{h_2 - h_1}$$

A. N.

$$\eta_{\text{is}} = \frac{98,05}{119,4}$$

$$\eta_{\text{is}} = 82,1 \%$$

3 Transformation fictive réversible allant du même état initial au même état final

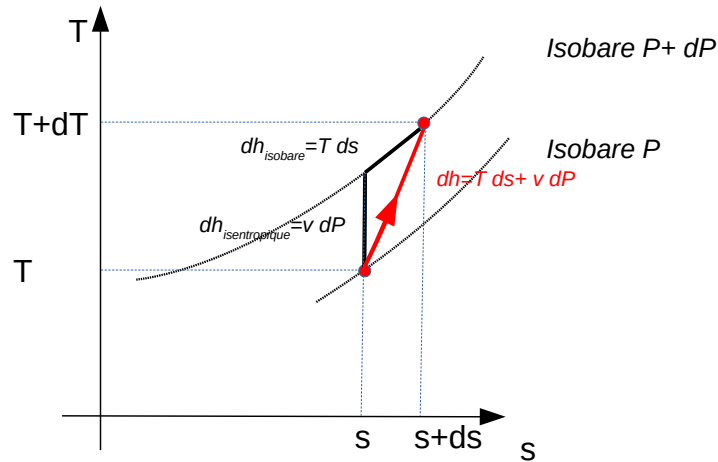


a) Approche différentielle pour un gaz parfait de γ constant

On étudie une compression infiniment petite de l'état (P, T) à l'état $(P+dP, T+dT)$ se traduisant par des variations dh , ds de l'enthalpie massique et de l'entropie massique avec :

bilan : $dh + de_c + de_p = \delta w_{tech} + dq$ et :

expression : $dh = T ds + v dP$



*(Remarque :
la représentation de grandeurs élémentaires reste toujours imparfaite)*

On suppose ici l'absence de variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle.

- Si la compression de grandeur dP est adiabatique et réversible, on a

bilan : $dh_{is} = \delta w_{tech, is}$

expression : $dh_{is} = v dP$

- En fait, la compression réelle de grandeur dP est adiabatique $dq=0$ et non réversible $ds \neq 0$ avec $ds = ds_{créé}$, on a :

bilan : $dh_{réel} = \delta w_{tech, réel}$

$$\text{expression : } dh_{\text{réel}} = T ds_{\text{créé}} + v dP$$

1) On veut modéliser la transformation réelle pour laquelle $v dP$ est inconnu. On considère que les irréversibilités sont réparties uniformément tout au long de la compression réelle. On suppose alors que pendant toute étape infiniment petite de la transformation, $\delta w_{\text{tech,réel}}$ et $\delta w_{\text{tech,is}}$ restent proportionnels.

$$\frac{\delta w_{\text{tech,is}}}{\delta w_{\text{tech,réel}}} = \text{constante} \quad (\text{cf. rendement isentropique})$$

$$\frac{v dP}{dh_{\text{réel}}} = \text{constante}$$

$$\frac{dh_{\text{réel}} - T ds_{\text{créé}}}{dh_{\text{réel}}} = \text{constante}$$

Il y a donc proportionnalité entre $T ds_{\text{créé}}$ et $dh_{\text{réel}}$ soit :

$$T ds_{\text{créé}} \text{ proportionnel à } dh_{\text{réel}} = c_p dT$$

$$\boxed{ds_{\text{créé}} \text{ proportionnel à } \frac{dT}{T}}$$

2) On cherche une transformation fictive réversible (P et T sont toujours définis) partant du même état initial, arrivant au même état final que la transformation réelle irréversible. La variation d'entropie au cours de cette transformation fictive est due à des échanges. Cette transformation doit être telle que pour toute étape infiniment petite, on ait :

$$\boxed{ds_{\text{échange}} \text{ proportionnel à } \frac{dT}{T}}$$

3) On pose donc que cette transformation fictive réversible doit vérifier :

$$ds = c \frac{dT}{T}$$

avec c : constante de proportionnalité.

En fonction des variables P et v

$$c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P} = c \left(\frac{dv}{v} + \frac{dP}{P} \right)$$

$$\frac{dP}{P} (c_v - c) + \frac{dv}{v} (c_p - c) = 0$$

$$\frac{dP}{P} + \frac{dv}{v} \frac{(c_p - c)}{(c_v - c)} = 0$$

$$\frac{dP}{P} + \frac{dv}{v} k = 0$$

$$d \ln(Pv^k) = 0$$

L'équation de cette transformation fictive est :

$$\boxed{Pv^k = \text{constante}}$$

Il s'agit donc d'une transformation polytropique d'indice k .

- Pour la compression polytropique de grandeur dP réversible et non adiabatique, on a alors :

$$\text{bilan : } dh_{\text{polytropique}} = \delta w_{\text{tech, polytropique}} + \delta q_{\text{polytropique}}$$

$$\text{expression : } dh_{\text{polytropique}} = T ds_{\text{échange}} + v dP$$

$$\text{avec } dh_{\text{polytropique}} = dh_{\text{réel}}$$

b) Détermination de k

$$Pv^k = C$$

$$P_1^{1-k} T_1^k = P_2^{1-k} T_2^k$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^k = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{k-1}$$

$$k \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = (k-1) \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

finalement :

$$k = \frac{1}{\frac{\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{1 - \frac{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}}$$

A.N.

$$k = \frac{1}{\frac{\ln\left(\frac{384}{265}\right)}{1 - \frac{\ln\left(\frac{3}{1}\right)}{\ln\left(\frac{3}{1}\right)}}$$

$$k = 1,510$$

c) Calcul du travail massique de transvasement pour la transformation fictive polytropique

$$w_{tr} = \int_1^2 v dP$$

$$w_{tr} = C^{\frac{1}{k}} \int_1^2 P^{-\frac{1}{k}} dP$$

$$= C^{\frac{1}{k}} \frac{P_2^{-\frac{1}{k}+1}}{-\frac{1}{k}+1} - C^{\frac{1}{k}} \frac{P_1^{-\frac{1}{k}+1}}{-\frac{1}{k}+1}$$

$$= P_2^{\frac{1}{k}} v_2 \frac{P_2^{-\frac{1}{k}+1}}{-\frac{1}{k}+1} - P_1^{\frac{1}{k}} v_1 \frac{P_1^{-\frac{1}{k}+1}}{-\frac{1}{k}+1}$$

$$= \frac{k}{k-1} P_2 v_2 - \frac{k}{k-1} P_1 v_1$$

$$= r \frac{k}{k-1} (T_2 - T_1)$$

A.N.

$$w_{tr} = \frac{8,314}{0,029} \times \frac{1,510}{1,510-1} \times (384 - 265)$$

$$w_{tr} = 101,0 \text{ kJ}$$

4 Rendement polytropique

$$\eta_{\text{polytropique}} = \frac{W_{\text{tech, polytropique}}}{W_{\text{tech, réel}}}$$

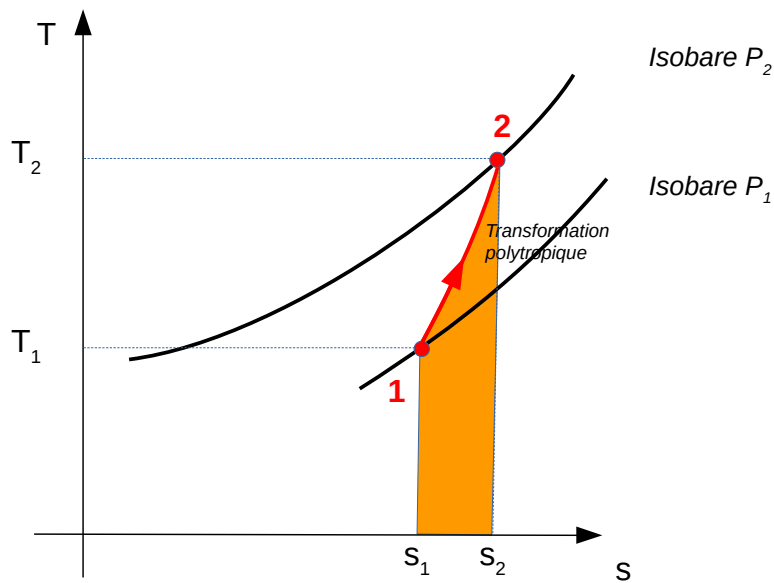
$$\eta_{\text{polytropique}} = \frac{W_{\text{tr}}}{W_{\text{tech, réel}}}$$

A.N.

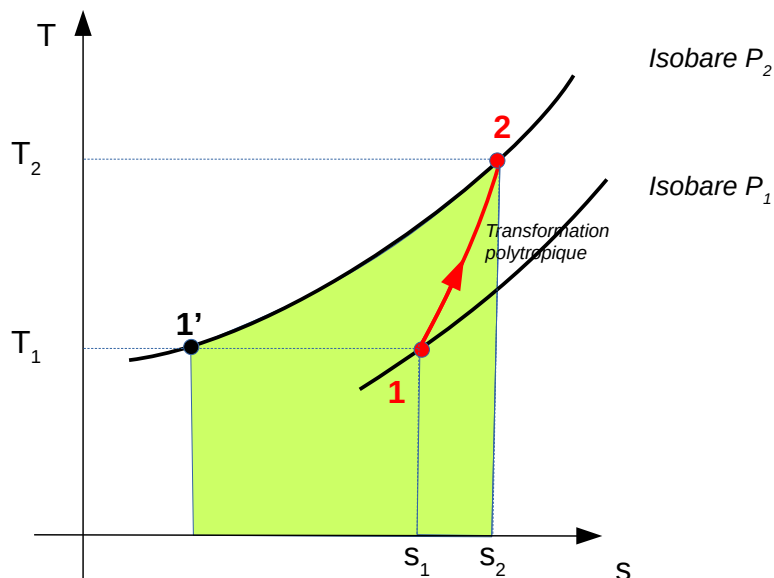
$$\eta_{\text{polytropique}} = \frac{101,0}{119,4}$$

$$\eta_{\text{polytropique}} = 84,6\%$$

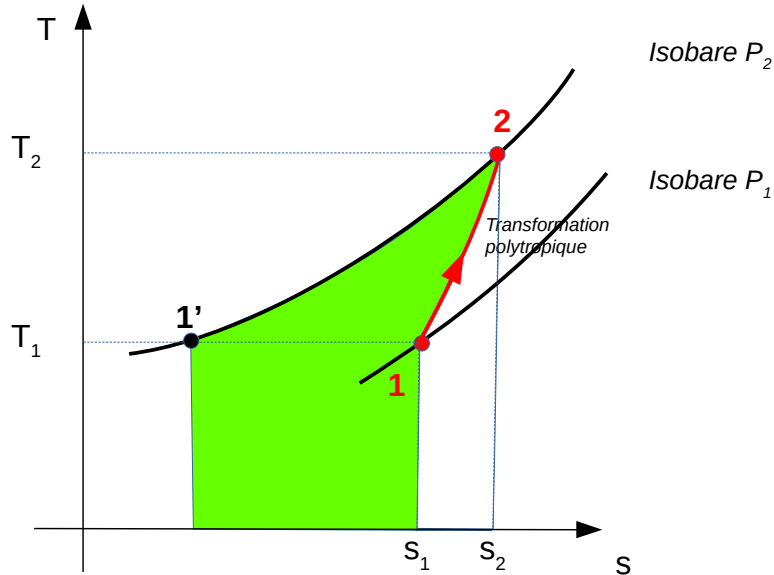
5 Représentation dans un diagramme T-s



Le transfert thermique au cours de la polytropique est $q_{\text{polytropique}} = \int_1^2 T ds$. Il est représenté par la surface colorée sur le diagramme $T-s$ (voir ci-dessus).



Pour un gaz parfait, h ne dépend que de la température donc $h_1 = h_1$. Les points 1' et 2 sont situés sur l'isobare P_2 . Sur l'isobare P_2 , $dP=0$ donc $dh = T ds + v dP = T ds$. On a donc $h_2 - h_1 = h_2 - h_1 = \int_{1'}^2 T ds$ correspondant à la surface colorée sur le diagramme $T-s$ (voir ci-dessus).



Finalement, puisque pour la transformation polytropique $h_2 - h_1 = w_{tech, polytropique} + q_{polytropique}$, le travail $w_{tech, polytropique}$ correspond à la surface colorée sur le diagramme (voir ci-dessus), différence entre les deux aires précédentes.

C. Approche élémentaire du problème du transmetteur d'énergie thermique

(ou problème de l'« échangeur » thermique ou de l'« échangeur de chaleur »).

Un « échangeur de chaleur » est en réalité un appareil destiné à transmettre l'énergie d'un fluide à un autre. Le flux thermique traverse une paroi de séparation entre les deux fluides appelée : « surface d'échange ». Le terme usité : « échangeur de chaleur » est bien mal choisi. Il n'y a, en effet, aucun échange. On considérera ici un échangeur coaxial.

On considère un échangeur coaxial, parfaitement isolé thermiquement, entre $x=0$ et $x=l$. Le fluide A de température initiale $T_{A,e}$ en $x=0$, passe dans la conduite centrale et sort de l'échangeur en $x=l$ avec une température $T_{A,s}$. Le fluide B de température initiale $T_{B,e}$ passe dans la conduite périphérique et sort de l'échangeur avec une température $T_{B,s}$.

Par convention, si l'appareil est utilisé pour refroidir, on appelle fluide primaire le fluide plus froid, l'autre fluide est appelé le fluide secondaire. Si l'appareil est utilisé pour chauffer, c'est l'inverse.

On supposera ici que A désigne le fluide chaud et B le fluide froid. On a donc $T_{A,e} > T_{B,e}$.

Déterminer les équations permettant d'obtenir les températures de sortie des fluides et les températures en tout point. Étudier la création d'entropie dans cet échangeur. Définir son efficacité. Application aux gaz parfaits.

1 Généralités

Dans le cadre de l'optimisation des échangeurs, il faudra analyser l'origine de la production d'entropie dans un échangeur. L'analyse de ce problème complexe fait intervenir la thermodynamique et la mécanique des fluides. Elle utilise les outils numériques.

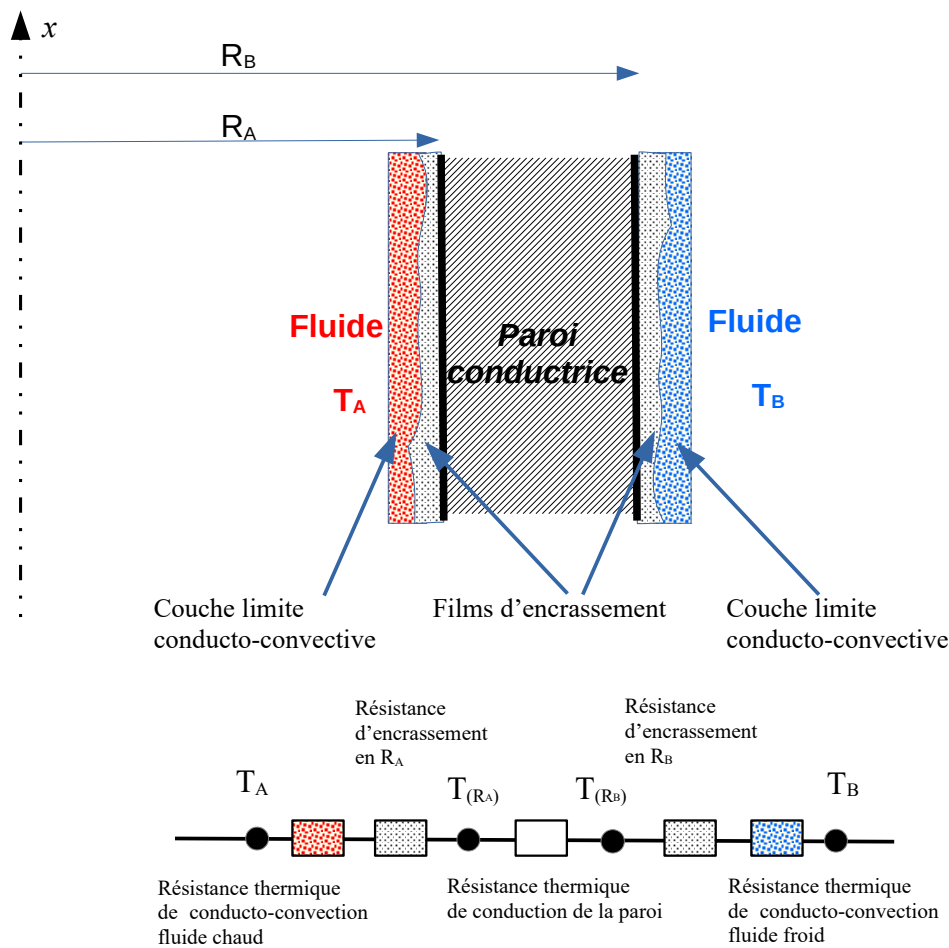
a) Simplification 1

Une première simplification assez grossière du transfert thermique au niveau de la paroi conductrice est décrite ci-dessous :

On a supposé ici que le fluide chaud passait dans la conduite centrale.

On considère que le transfert thermique du fluide chaud au fluide froid est la résultante de plusieurs phénomènes:

- Convection entre le fluide chaud A et la face de la paroi solide de rayon R_A .
- Conduction à travers la paroi conductrice pour r tel que $R_A < r < R_B$.
- Convection entre la face de la paroi solide de rayon R_B et le fluide froid.

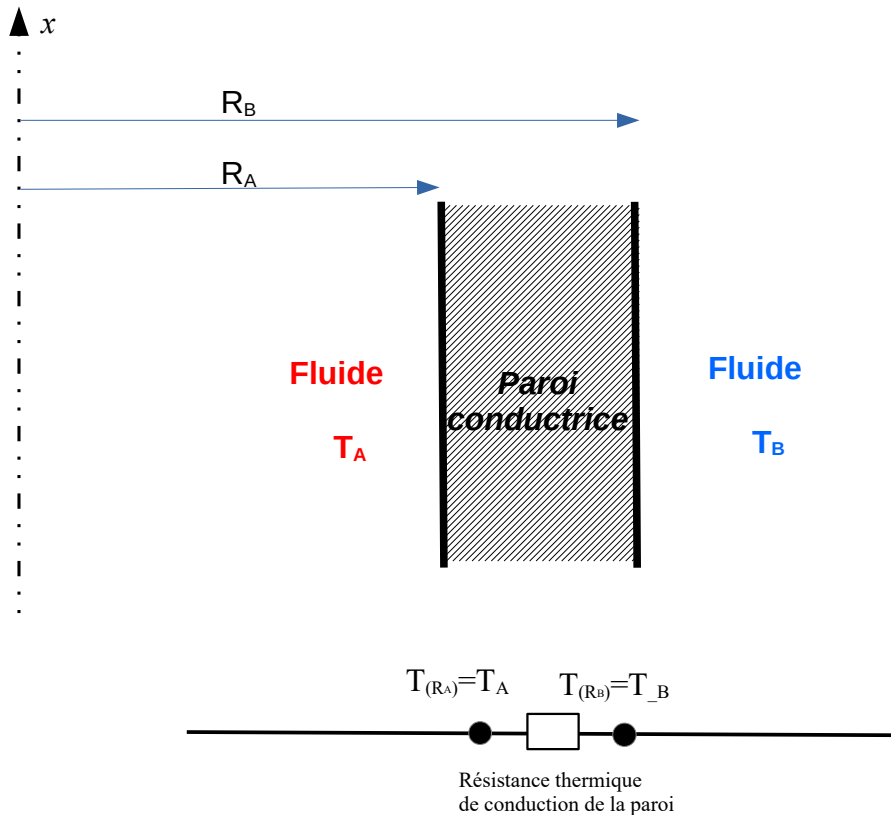


De plus, au bout d'un certain temps de fonctionnement, les parois d'échange se recouvrent d'un film d'encrassement. Ces dépôts ont une conductivité thermique faible par rapport à celle du métal, et constituent donc des résistances thermiques supplémentaires s'opposant à l'échange. Ces résistances sont plus importantes donc plus fondamentales pour l'analyse que la résistance conductive de la paroi métallique.

Les résistances conduction-convection dues aux couches limites thermiques font intervenir un coefficient de conduction-convection noté h_{cc} pour lequel existent des tables donnant des estimations de sa valeur en fonction de nombreux paramètres. Les résistances d'encrassement sont elles aussi estimées par des tables de valeur.

b) Simplification 2

Dans le cadre de notre approche élémentaire du problème de l'échangeur thermique, on confondra T_{R_A} avec T_A et T_{R_B} avec T_B de sorte que la modélisation de l'échangeur étudié ci-dessous sera la suivante.



2 Hypothèses de fonctionnement

- L'échangeur fonctionne en régime permanent.
 - La paroi cylindrique extérieure de l'échangeur est adiabatique et indéformable, la paroi cylindrique intérieure est indéformable et conductrice. L'échangeur est donc notamment adiabatique
 - Les fluides ne subissent pas de changement d'état
 - Les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des fluides sont négligeables.
 - La température du fluide A ne dépend que de x , de même pour la température du fluide B (notamment, on ne tient pas compte de la couche limite thermique de conducto-convection et du film d'encrassement au niveau de la paroi).
 - On néglige les transferts thermiques de conduction axiaux (selon Ox). On ne tient compte que des transferts thermiques de conduction radiaux selon \vec{u}_r .
- On suppose négligeables les phénomènes de conduction selon x dans la paroi conductrice cylindrique. Le vecteur densité de courant de conduction thermique \vec{j} est alors selon \vec{u}_r tel que $\vec{j} = j(r, x)\vec{u}_r$ avec (loi de Fourier) : $\vec{j} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$. On tient compte de la composante du gradient de T selon \vec{u}_r mais on néglige la composante du gradient de T selon \vec{u}_x . Les gradients selon \vec{u}_x sont en effet beaucoup plus faibles que selon \vec{u}_r car on passe du chaud au froid sur des distances de l'ordre respectivement ℓ (longueur de l'échangeur) et ΔR (épaisseur de la paroi conductrice).

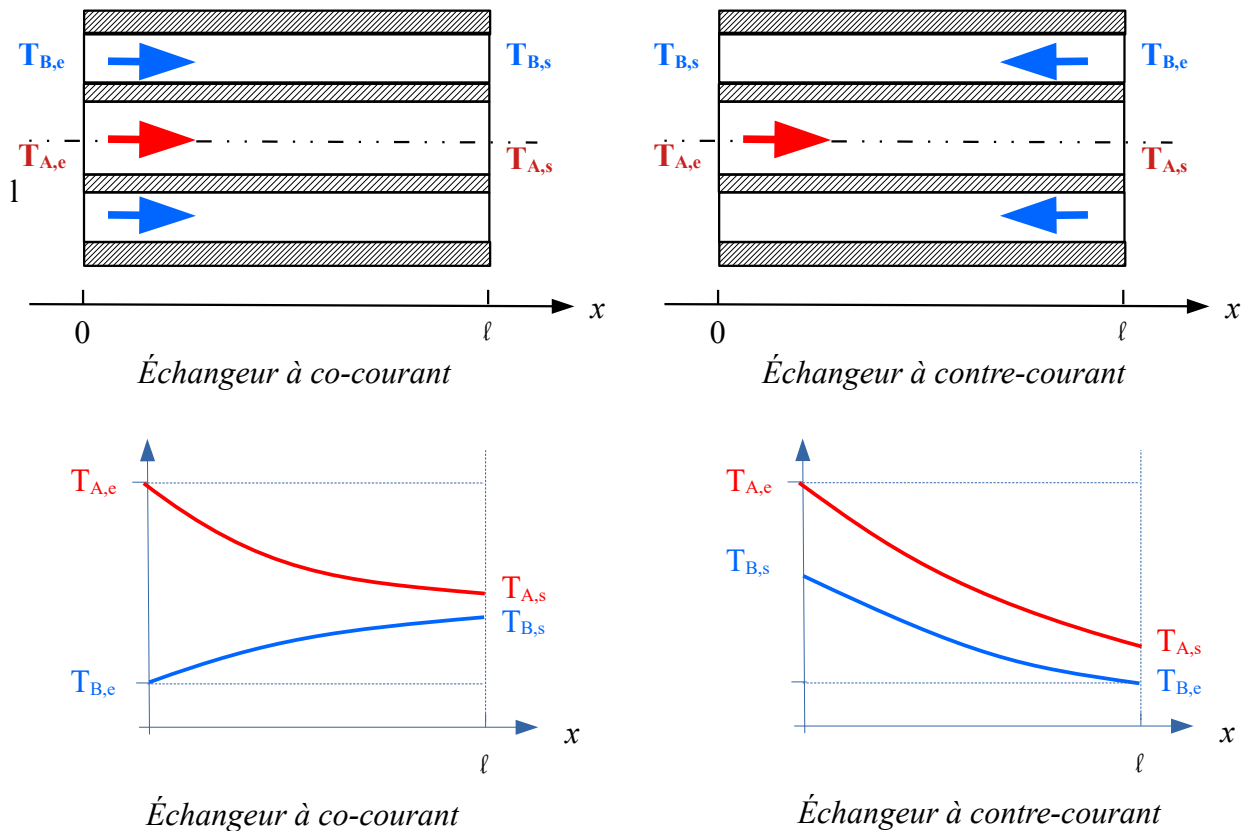
→ On suppose négligeables les phénomènes de conduction selon x dans les fluides A et B . On a négligé la conduction thermique selon x dans la paroi. Ici $\lambda_{\text{fluide}} \ll \lambda_{\text{métal de la paroi}}$. On a déjà supposé que T ne dépend que de x dans un fluide donné, on néglige ici la dévalorisation interne d'énergie liée au terme $\lambda_{\text{fluide}} \frac{dT}{dx}$ dans le fluide en écoulement.

→ En conclusion, lors d'un bilan d'énergie, on néglige tout transfert d'énergie par conduction à travers une section $x=\text{constante}$ (ceci est valable pour la face d'entrée et la phase de sortie de l'échangeur). De même, lors d'un bilan d'entropie, on néglige tout transfert d'entropie à travers une section $x=\text{constante}$ (ceci est valable pour la face d'entrée et la phase de sortie de l'échangeur).

3 Allure qualitative des courbes $T_A(x)$ et $T_B(x)$

On distingue deux cas :

- le fluide B circule dans l'échangeur dans le même sens que le fluide A (échangeur à co-courant)
- le fluide B circule dans l'échangeur dans le sens contraire au fluide A (échangeur à contre-courant)



On représente pour l'instant une allure grossière des courbes. (Il faudrait notamment déterminer le sens de la concavité des courbes).

Le fluide froid se réchauffe et le fluide chaud se refroidit au cours de la traversée de l'échangeur. Pour tout x , on doit avoir $T_A(x) \geq T_B(x)$. On remarque que l'échangeur à co-courant impose une limitation car $T_{B,s}$ doit rester inférieur à $T_{A,s}$. Cette limitation n'existe pas dans l'échangeur à contre-courant.

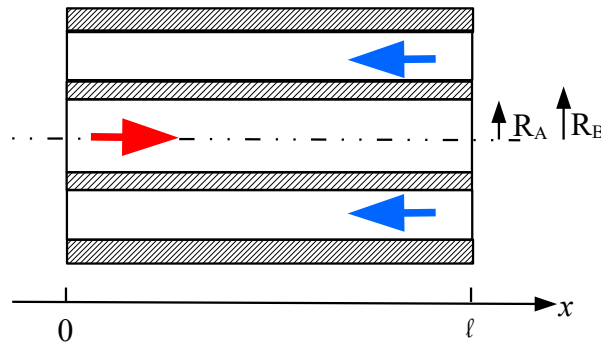
4 Les équations nécessaires à la détermination de la température des fluides

On étudie un échangeur à contre courant. Le débit massique du fluide A est désigné par D_A . Le débit massique du fluide B est désigné par D_B . On a besoin de deux équations pour déterminer les deux inconnues $T_{A,s}$ et $T_{B,s}$.

a) *Première équation : bilan d'énergie*

◆ *Bilan d'énergie pour l'échangeur complet*

On applique le premier principe à tout l'échangeur (système ouvert).



$$dU_{\text{échangeur}} = \delta W_{\text{échangeur}} + \delta Q_{\text{échangeur}} + D_A dt (h_{A,e} - h_{A,s}) + D_B dt (h_{B,e} - h_{B,s})$$

avec $\delta W_{\text{échangeur}} = 0$ (paroi extérieure indéformable et travail utile nul pour un échangeur)

avec $\delta Q_{\text{échangeur}} = 0$ (paroi extérieure adiabatique et transferts thermiques axiaux en $x=0$ et en $x=l$ négligés)

avec $dU_{\text{échangeur}} = 0$ (régime permanent)

Finalement, bilan en puissance :

$$0 = D_A (h_{A,e} - h_{A,s}) + D_B (h_{B,e} - h_{B,s})$$

que l'on peut écrire :

$$D_A (h_{A,e} - h_{A,s}) = D_B (h_{B,s} - h_{B,e})$$

(par unité de temps, l'enthalpie perdue par A est égale à l'enthalpie reçue par B).

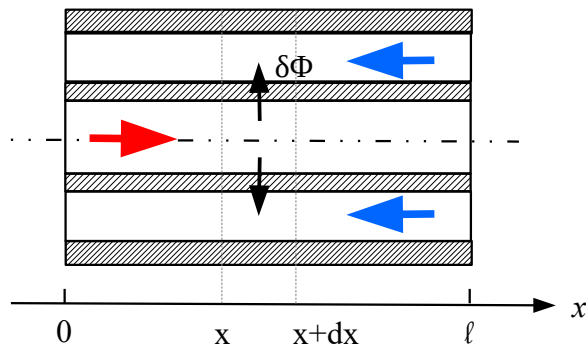
On désigne le flux d'enthalpie par Φ (en W). $\Phi > 0$ car la puissance thermique s'écoule du fluide chaud A vers le fluide froid B .

$$\boxed{\Phi = D_A (h_{A,e} - h_{A,s}) = D_B (h_{B,s} - h_{B,e})} \quad (1)$$

◆ *Bilan d'énergie pour une tranche dx*

Dans la mesure où la température dépend de x , on va étudier une tranche dx .

1. *Échangeur*



On avait :

$$\Phi = D_A(h_{A,e} - h_{A,s}) = D_B(h_{B,s} - h_{B,e}) \quad (1)$$

Pour une tranche élémentaire entre x et $x+dx$:

$$\delta \Phi = \frac{\delta \Phi}{dx} dx = D_A(h_A(x) - h_A(x+dx)) = D_B(h_B(x) - h_B(x+dx))$$

$$\delta \Phi = \frac{\delta \Phi}{dx} dx = -D_A \frac{dh_A(x)}{dx} dx = -D_B \frac{dh_B(x)}{dx} dx \quad (1A)$$

2. Conduite centrale

Bilan en puissance pour toute la conduite centrale:

Le fluide entre en $x=0$. Le transfert thermique δQ_A est, en convention, « reçu » par le fluide chaud en provenance de la paroi cylindrique en $r=R_A$. Donc : $\delta Q_A < 0$.

$$0 = D_A(h_{A,e} - h_{A,s}) + \frac{\delta Q_A}{dt}$$

$$0 = \Phi + \frac{\delta Q_A}{dt}$$

$$\Phi = -\frac{\delta Q_A}{dt} = D_A(h_{A,e} - h_{A,s})$$

Pour une tranche élémentaire entre x et $x+dx$:

$$\delta \Phi = \frac{\delta \Phi}{dx} dx = -\frac{\delta^2 Q_A}{dx dt} dx = -D_A \frac{dh_A(x)}{dx} dx \quad (1B)$$

3. Conduite périphérique

Bilan en puissance pour toute la conduite périphérique :

Le fluide entre en $x=l$. Le transfert thermique δQ_B est, en convention, « reçu » par le fluide froid en provenance de la paroi cylindrique en $r=R_B$. Donc : $\delta Q_B > 0$.

$$0 = D_B(h_{B,e} - h_{B,s}) + \frac{\delta Q_B}{dt}$$

$$0 = -\Phi + \frac{\delta Q_B}{dt}$$

$$\Phi = \frac{\delta Q_B}{dt} = D_B(h_{B,s} - h_{B,e})$$

Pour une tranche élémentaire entre x et $x+dx$

$$\delta \Phi = \frac{\delta \Phi}{dx} dx = \frac{\delta^2 Q_B}{dx dt} dx = -D_B \frac{dh_B(x)}{dx} dx \quad (1C)$$

4. Paroi cylindrique intérieure entre R_A et R_B ($R_B > R_A$)

Bilan d'énergie pour toute la paroi :

$$dU_{paroi} = -\delta Q_A - \delta Q_B$$

avec $dU_{paroi} = 0$ (régime permanent)

Bilan en puissance pour toute la paroi :

$$0 = -\frac{\delta Q_A}{dt} - \frac{\delta Q_B}{dt}$$

$$-\frac{\delta Q_A}{dt} = \frac{\delta Q_B}{dt}$$

Pour une tranche élémentaire entre x et $x+dx$

$$\boxed{-\frac{\delta^2 Q_A}{dx dt} dx = \frac{\delta^2 Q_B}{dx dt} dx} \quad (1 D)$$

L'énergie qui entre dans la paroi est égale à l'énergie qui sort de la paroi de sorte que l'énergie de la paroi ne change pas en régime permanent.

5. Synthèse

On considère les équations (1 A) , (1 B) , (1 C) , (1 D)

$$\boxed{\delta \Phi = \frac{\delta \Phi}{dx} dx = -\frac{\delta^2 Q_A}{dx dt} dx = \frac{\delta^2 Q_B}{dx dt} dx = -D_A \frac{dh_A(x)}{dx} dx = -D_B \frac{dh_B(x)}{dx} dx} \quad (1 bis)$$

Le flux d'enthalpie traverse la paroi sans modification . Il s'agit d'un flux thermique. Le flux émis par le fluide A est intégralement absorbé par le fluide B . On a compté positivement le flux de l'axe vers la périphérie.

b) Deuxième équation: flux thermique en fonction de la différence de température

À côté de l'équation de bilan d'énergie, la résolution du problème nécessite l'écriture d'une seconde équation qui traduit la relation entre le flux thermique élémentaire échangé pour une tranche d'échangeur (entre x et $x+dx$) et la différence de température entre les deux fluides qui circulent à ce niveau. On a :

$$\boxed{\delta \Phi = g(T_A(x) - T_B(x)) dx} \quad (3)$$

avec g conductance thermique par unité de longueur (en $W K^{-1} m^{-1}$) à déterminer.

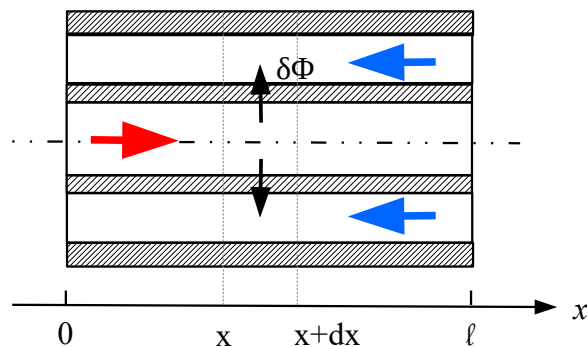
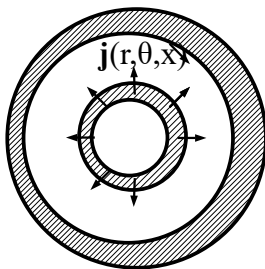
(Remarque : expression de g_{paroi})

La résistance de conduction est très faible car la paroi est de faible épaisseur et de conductivité thermique (cf métal) élevée. Les résistances convectives sont, en fait, plus importantes. On détermine ici uniquement la résistance de conduction de la paroi conductrice.

On considère une tranche de paroi entre x et $x+dx$. On suppose que le vecteur densité de courant de conduction thermique (en $W m^{-2}$) : $\vec{j} = j(r,x)\vec{u}_r$. On écrit le flux élémentaire de \vec{j} à travers un cylindre S de hauteur dx , de rayon r compris entre R_1 et R_2 .

$\delta \Phi = j(r,x) 2\pi r dx$ donc :

$$\vec{j} = \frac{\delta \Phi}{dx} \frac{1}{2\pi r} \vec{u}_r$$



En utilisant la loi de Fourier, dans le cadre de notre approximation :

$$\begin{aligned}
 -\lambda \frac{dT}{dr} &= \frac{\delta \Phi}{dx} \frac{1}{2\pi r} \\
 -dT &= \frac{\delta \Phi}{dx} \frac{1}{2\pi \lambda} \frac{dr}{r} \\
 -\int_{T_{(R_A)}}^{T_{(R_B)}} dT &= \frac{\delta \Phi}{dx} \frac{1}{2\pi \lambda} \int_{R_A}^{R_B} \frac{dr}{r} \\
 T_{(R_A)}(x) - T_{(R_B)}(x) &= \frac{\delta \Phi}{dx} \frac{1}{2\pi \lambda} \ln\left(\frac{R_B}{R_A}\right)
 \end{aligned}$$

ce qui donne pour la résistance thermique de cette tranche dx de paroi : $\frac{1}{dx} \frac{1}{2\pi \lambda} \ln\left(\frac{R_B}{R_A}\right)$. La résistance est inversement proportionnelle à la longueur. Mieux vaut exprimer la conductance $g_{\text{paroi}} dx$ de cette tranche de paroi :

$$g_{\text{paroi}} dx = 2\pi \lambda \frac{1}{\ln\left(\frac{R_B}{R_A}\right)} dx$$

Dans un cas réel, sauf à résoudre numériquement le problème, on peut modéliser les échanges en ajoutant des résistances de conducto-convection et des résistances d'encrassement (qu'il faut alors estimer) pour obtenir g . Vu nos approximations, on a, dans le cadre de cette approche élémentaire $g = g_{\text{paroi}}$: conductance thermique par unité de longueur (en $W K^{-1} m^{-1}$).

5 Résultats : détermination de la température des fluides

$$\delta \Phi = -D_A \frac{dh_A(x)}{dx} dx = -D_B \frac{dh_B(x)}{dx} dx \quad (1 \text{ bis})$$

$$\delta \Phi = g(T_A(x) - T_B(x)) dx \quad (3)$$

Des bilans traduits par les équations 1 bis et 3 on déduit les équations (4) et (5) :

$$-D_A \frac{dh_A(x)}{dx} dx = g(T_A(x) - T_B(x)) dx \quad (4)$$

$$-D_B \frac{dh_B(x)}{dx} dx = g(T_A(x) - T_B(x)) dx \quad (5)$$

Deuxième temps : après les bilans, on introduit les expressions des grandeurs d'état.

On tient compte des expressions des enthalpies massiques en supposant que les fluides A et B sont des gaz parfaits avec $c_{p,A}$ et $c_{p,B}$ indépendants de T .

$$-D_A c_{p,A} \frac{dT_A}{dx} = g(T_A - T_B) \quad (6)$$

$$-D_B c_{p,B} \frac{dT_B}{dx} = g(T_A - T_B) \quad (7)$$

$$-K_A \frac{dT_A}{dx} = g(T_A - T_B) \quad (6)$$

$$-K_B \frac{dT_B}{dx} = g(T_A - T_B) \quad (7)$$

avec $K_A = D_A c_{p,A}$

et $K_B = D_B c_{p,B}$

a) On suppose $KA < KB$

De (6) et (7), on déduit :

$$\frac{d}{dx}(T_A - T_B) = -g \left(\frac{1}{K_A} - \frac{1}{K_B} \right) (T_A - T_B)$$

$$\frac{d}{dx}(T_A - T_B) = -\frac{1}{L} (T_A - T_B)$$

avec $\frac{1}{L} = g \left(\frac{1}{K_A} - \frac{1}{K_B} \right)$

On intègre :

$$(T_A - T_B) = C_1 \exp\left(-\frac{x}{L}\right) \quad (8)$$

De (6) et (7), on déduit aussi :

$$K_A \frac{dT_A}{dx} = K_B \frac{dT_B}{dx}$$

On intègre :

$$K_A T_A - K_B T_B = \text{constante}$$

En divisant par K_B et en posant $k = \frac{K_A}{K_B}$

$$k T_A - T_B = C_2 \quad (9)$$

On résout le système linéaire à deux inconnues (8) et (9) pour obtenir T_A et T_B .

$$T_A = \frac{C_1 - C_2 \exp\left(-\frac{x}{L}\right)}{(1-k)}$$

$$T_B = \frac{K C_1 \exp\left(-\frac{x}{L}\right) - C_2}{(1-k)}$$

On porte les conditions aux limites connues pour déterminer C_1 et C_2 .

- en $x=0$:

$$T_{A,e} = \frac{C_1 - C_2}{(1-k)}$$

- en $x=l$:

$$T_{B,e} = \frac{k C_1 \exp\left(-\frac{l}{L}\right) - C_2}{(1-k)}$$

On résout ce système linéaire à deux inconnues pour déterminer les deux constantes.

$$C_1 = (1-k) \frac{(T_{A,e} - T_{B,e})}{1 - k \exp\left(-\frac{l}{L}\right)}$$

$$C_2 = (1-k) \frac{(k \exp\left(-\frac{l}{L}\right) T_{A,e} - T_{B,e})}{1 - k \exp\left(-\frac{l}{L}\right)}$$

Finalement :

$$T_{A(x)} = \frac{T_{A,e} \left(\exp\left(-\frac{x}{L}\right) - k \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right) \right) + T_{B,e} \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{L}\right) \right)}{1 - k \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right)} \quad (10)$$

$$T_{B(x)} = \frac{T_{A,e} k \left(\exp\left(-\frac{x}{L}\right) - \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right) \right) + T_{B,e} \left(1 - k \exp\left(-\frac{x}{L}\right) \right)}{1 - k \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right)} \quad (11)$$

et pour les températures de sortie :

$$T_{A,s} = \frac{T_{A,e} (1-k) \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right) + T_{B,e} \left(1 - \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right) \right)}{1 - k \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right)} \quad (12)$$

$$T_{B,s} = \frac{T_{A,e} k \left(1 - \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right) \right) + T_{B,e} (1-k)}{1 - k \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right)} \quad (13)$$

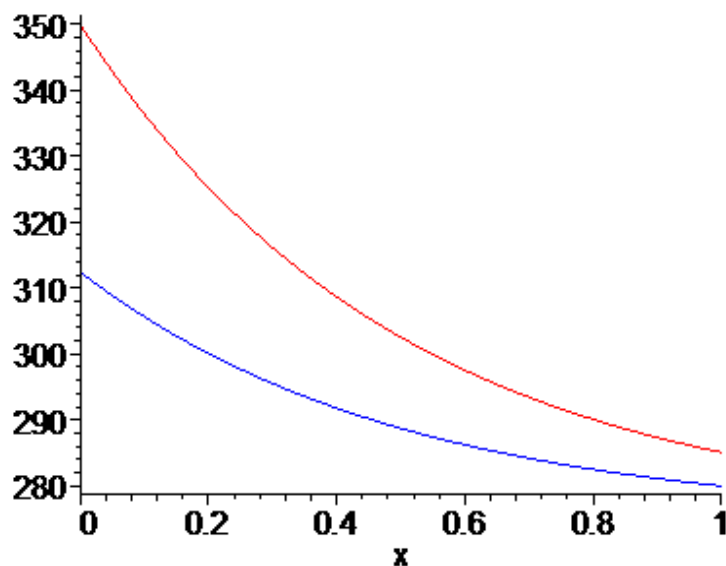
avec $k = \frac{D_A c_{p,A}}{D_B c_{p,B}}$ ($k < 1$)

avec $L = \frac{1}{g} \times \frac{D_A c_{p,A} \times D_B c_{p,B}}{D_B c_{p,B} - D_A c_{p,A}}$ ($L > 0$)

si $\ell \gg L$

$$T_{A,s} \rightarrow T_{B,e}$$

$$T_{B,s} \rightarrow T_{A,e} - (T_{A,e} - T_{B,e})(1-k)$$



Exemple : $T_{A,e} = 350 \text{ K}$ et $T_{B,e} = 280 \text{ K}$ avec $KA/KB = 0,5$ et $\ell = 2L$

b) On suppose $KA > KB$

On permute A et B . On permute x et $\ell - x$.

On pose donc :

$$k = \frac{D_B c_{p,B}}{D_A c_{p,A}} \quad (k < 1)$$

$$\text{et } L = \frac{1}{g} \times \frac{D_B c_{p,B} \times D_A c_{p,A}}{D_A c_{p,A} - D_B c_{p,B}} \quad (L > 0)$$

On obtient alors :

$$T_{A(x)} = \frac{T_{B,e} k \left(\exp\left(-\frac{\ell-x}{L}\right) - \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right) \right) + T_{A,e} \left(1 - k \exp\left(-\frac{\ell-x}{L}\right) \right)}{1 - k \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right)} \quad (10 \text{ bis})$$

$$T_{B(x)} = \frac{T_{B,e} \left(\exp\left(-\frac{\ell-x}{L}\right) - k \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right) \right) + T_{A,e} \left(1 - \exp\left(-\frac{\ell-x}{L}\right) \right)}{1 - k \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right)} \quad (11 \text{ bis})$$

et pour les températures de sortie :

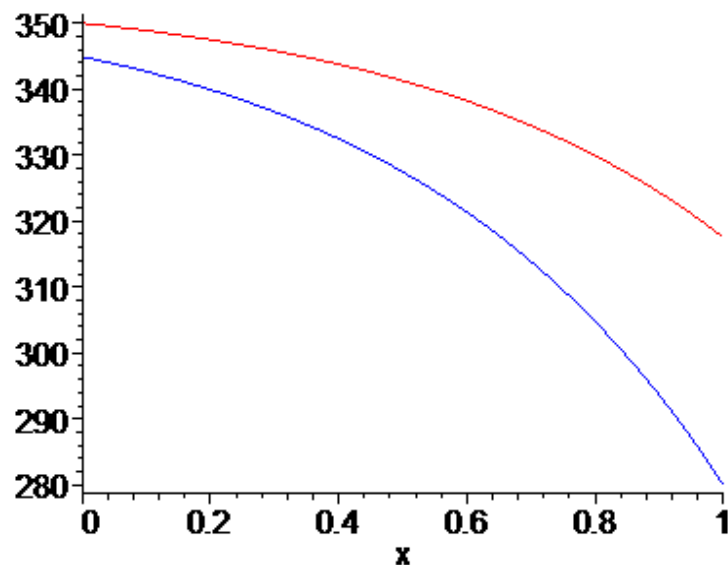
$$T_{A,s} = \frac{T_{B,e} k \left(1 - \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right) \right) + T_{A,e} (1 - k)}{1 - k \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right)} \quad (12 \text{ bis})$$

$$T_{B,s} = \frac{T_{B,e} (1 - k) \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right) + T_{A,e} \left(1 - \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right) \right)}{1 - k \exp\left(-\frac{\ell}{L}\right)} \quad (13 \text{ bis})$$

si $\ell \gg L$

$$T_{B,s} \rightarrow T_{A,e}$$

$$T_{A,s} \rightarrow T_{B,e} + (T_{A,e} - T_{B,e})(1 - k)$$



Exemple : $T_{A,e} = 350 \text{ K}$ et $T_{B,e} = 280 \text{ K}$ avec $KA/KB = 2$ et $\ell = 2L$

c) *On suppose* $KA=KB=K$

On posera $\frac{K}{g}=L_0$.

Il est plus simple de reprendre la démonstration.

$$-\frac{dT_A}{dx} = \frac{1}{L_0}(T_A - T_B) \quad (6 \text{ ter})$$

$$-\frac{dT_B}{dx} = \frac{1}{L_0}(T_A - T_B) \quad (7 \text{ ter})$$

d'où, en faisant la différence :

$$\frac{d}{dx}(T_A - T_B) = 0$$

$$(T_A - T_B) = \Delta T \quad (\text{constante})$$

L'écart ΔT entre T_A et T_B est le même pour tout x .

En intégrant (6 ter) :

$$\frac{dT_A}{dx} = -\frac{\Delta T}{L_0}$$

$$T_A = -\frac{\Delta T}{L_0}x + C_1$$

En intégrant (7 ter) :

$$\frac{dT_B}{dx} = -\frac{\Delta T}{L_0}$$

$$T_B = -\frac{\Delta T}{L_0}x + C_2$$

On a donc $\Delta T = (T_A - T_B) = C_1 - C_2$

Finalement :

$$T_A = C_1 \left(1 - \frac{x}{L_0}\right) + C_2 \frac{x}{L_0}$$

$$T_B = -C_1 \frac{x}{L_0} + C_2 \left(1 + \frac{x}{L_0}\right)$$

On porte les conditions aux limites.

En $x=0$ $T_{A,e} = C_1$

En $x=\ell$ $T_{B,e} = -C_1 \frac{\ell}{L_0} + C_2 \left(1 + \frac{\ell}{L_0}\right)$

d'où $C_1 = T_{A,e}$

et
$$C_2 = \frac{T_{A,e} \frac{\ell}{L_0} + T_{B,e}}{1 + \frac{\ell}{L_0}}$$

ce qui donne :

$$T_{A(x)} = \frac{T_{A,e} \left(1 + \frac{\ell - x}{L_0}\right) + T_{B,e} \frac{x}{L_0}}{1 + \frac{\ell}{L_0}} \quad (10 \text{ ter})$$

$$T_{B(x)} = \frac{T_{A,e} \left(\frac{\ell - x}{L_0}\right) + T_{B,e} \left(1 + \frac{x}{L_0}\right)}{1 + \frac{\ell}{L_0}} \quad (11 \text{ ter})$$

On vérifie :

$$\Delta T = T_{A(x)} - T_{B(x)} = \frac{T_{A,e} - T_{B,e}}{1 + \frac{\ell}{L_0}} \quad (\text{constante})$$

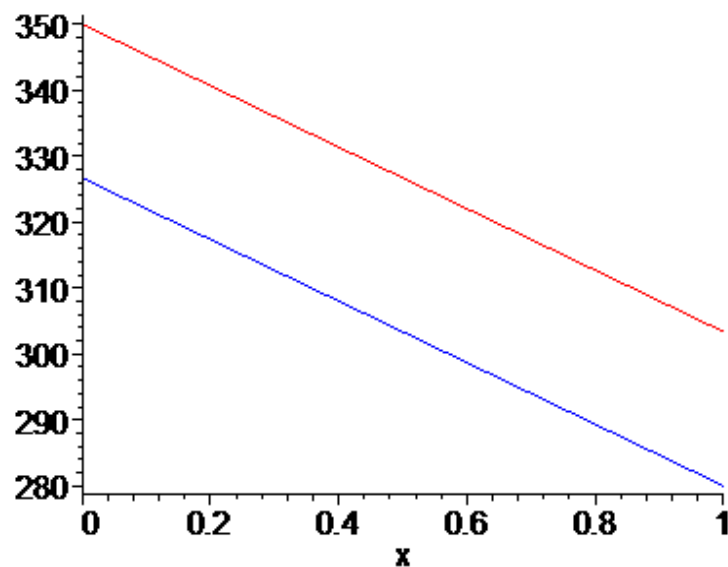
$$T_{A,s} = \frac{T_{A,e} + T_{B,e} \frac{\ell}{L_0}}{1 + \frac{\ell}{L_0}} \quad (12 \text{ ter})$$

$$T_{B,s} = \frac{T_{A,e} \frac{\ell}{L_0} + T_{B,e}}{1 + \frac{\ell}{L_0}} \quad (13 \text{ ter})$$

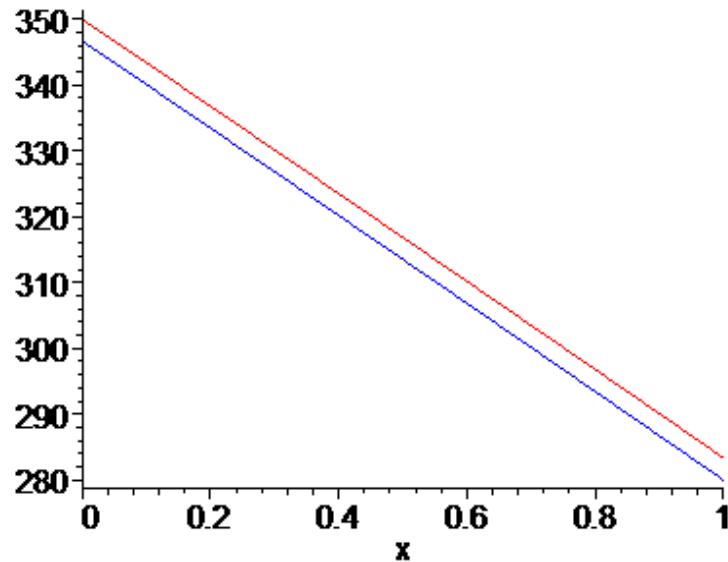
si $\ell \gg L_0 = \frac{Dc_P}{g}$

$$T_{A,s} \rightarrow T_{B,e}$$

$$T_{B,s} \rightarrow T_{A,e}$$



Exemple : $T_{A,e} = 350 \text{ K}$ et $T_{B,e} = 280 \text{ K}$ avec $KA/KB = 1$ et $\ell = 2L_0$



Exemple : $T_{A,e} = 350 \text{ K}$ et $T_{B,e} = 280 \text{ K}$ avec $KA/KB = 1$ et $\ell = 20 L_0$

6 Les équations nécessaires à la détermination de la production d'entropie

a) Généralités sur les irréversibilités dans l'échangeur

L'irréversibilité dans l'« échangeur de chaleur » est due à deux causes principales :

- le transfert thermique suppose un gradient de température entre les deux fluides. Le transfert d'énergie du fluide chaud vers le fluide froid, à travers la surface d'échange, faisant intervenir, dans le cas général, des phénomènes de conduction et de convection, s'effectue avec une chute de température. Il y a donc irréversibilité thermique (dévalorisation de l'énergie) et création d'entropie.

- le transfert de masse à travers l'appareil qui se traduit par l'écoulement des fluides, est accompagné par des pertes de charge. Lors de l'écoulement des fluides des frottements apparaissent entre fluides et parois ou au sein du fluide. Ces frottements sont en lien avec la viscosité du fluide. Il y a irréversibilité mécanique (dissipation d'énergie) et création d'entropie. On parle de perte de charge se traduisant par une chute de pression.

b) Bilan d'entropie

♦ Bilan d'entropie pour l'échangeur complet

On applique le second principe à tout l'échangeur (système ouvert).

$$dS_{\text{échangeur}} = \delta S_{e \text{ échangeur}} + \delta S_{\text{créé}}$$

$$dS_{\text{échangeur}} = \delta S_{e \leftarrow \text{source extérieure}} + \delta S_{e \leftarrow \text{transfert de matière}} + \delta S_{\text{créé}}$$

avec $\delta S_{e \leftarrow \text{source extérieure}} = 0$ (paroi extérieure adiabatique et transferts thermiques axiaux en $x=0$ et en $x=\ell$ négligés)

avec $dS_{\text{échangeur}} = 0$ (régime permanent)

$$0 = D_A dt (s_{A,e} - s_{A,s}) + D_B dt (s_{B,e} - s_{B,s}) + \delta S_{\text{créé}}$$

Finalement, bilan en puissance :

$$0 = D_A (s_{A,e} - s_{A,s}) + D_B (s_{B,e} - s_{B,s}) + \frac{\delta S_{\text{créé}}}{dt}$$

$$\boxed{\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dt} = D_A (s_{A,s} - s_{A,e}) + D_B (s_{B,s} - s_{B,e})} \quad (2)$$

(l'entropie créée est obtenue en soustrayant l'entropie des fluides entrant de l'entropie des fluides sortant)

Exercice

L'échangeur est à contre-courant, fonctionne en régime permanent et les fluides A et B sont identiques : air assimilé à un gaz parfait pour lequel $M=29 \times 10^{-3} \text{ kg}$ et $\gamma=1,40$. On donne $R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des fluides sont négligeables. Les débits dans les deux circuits sont égaux et il n'y a pas de pertes de charge dans les conduites.

Notations :

circuit chaud : entrée ($T_{A,e}, P$) et sortie ($T_{A,s}, P$)

circuit froid : entrée ($T_{B,e}, P$) et sortie ($T_{B,s}, P$)

On donne $T_{A,e}=350 \text{ K}$ et $T_{B,e}=280 \text{ K}$

On donne $T_{\text{atmosphère}}=293 \text{ K}$

1) Cas 1 : l'échangeur est parfaitement adiabatique et il n'y a pas d'entropie créée (échangeur parfait).

Écrire les deux équations de bilan pour l'échangeur.

Écrire les expressions des variations des fonctions d'état utiles.

Déterminer $T_{A,s}$ et $T_{B,s}$ et commenter.

2) Cas 2 : l'échangeur est parfaitement adiabatique et il y a création d'entropie

On a $T'_{A,s}=290 \text{ K}$

Déterminer l'entropie créée pendant la passage d'un kg de A (et d'un kg de B) dans l'échangeur et l'efficacité de l'échangeur (définie dans ce cas particulier par la valeur du transfert réel par rapport au transfert maximal dans le cas de l'échangeur parfait)

3) Cas 3 : en réalité, l'échangeur n'est pas parfaitement calorifugé

On a $T''_{A,s}=290 \text{ K}$ et $T''_{B,s}=330 \text{ K}$

Déterminer l'entropie créée pendant le passage d'un kg de A (et d'un kg de B) dans l'échangeur. Commenter.

1)

Bilans :

$$0 = D_A(h_{A,e} - h_{A,s}) + D_B(h_{B,e} - h_{B,s})$$

$$0 = (h_{A,e} - h_{A,s}) + (h_{B,e} - h_{B,s})$$

$$0 = (h_{A,s} - h_{A,e}) + (h_{B,s} - h_{B,e})$$

$$0 = D_A(s_{A,e} - s_{A,s}) + D_B(s_{B,e} - s_{B,s}) + \frac{\delta S_{\text{créé}}}{dt}$$

$$0 = (s_{A,e} - s_{A,s}) + (s_{B,e} - s_{B,s})$$

$$0 = (s_{A,s} - s_{A,e}) + (s_{B,s} - s_{B,e})$$

Expressions :

Pour un gaz parfait avec $c_p = r \frac{\gamma}{\gamma - 1}$ (constant) et P constant

$$dh = c_p dT$$

$$\Delta h = c_p (T_{\text{final}} - T_{\text{initial}})$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dP$$

$$\Delta s = c_p \ln \frac{T_{final}}{T_{initial}}$$

On obtient finalement :

$$0 = (h_{A,s} - h_{A,e}) + (h_{B,s} - h_{B,e})$$

$$T_{A,s} + T_{B,s} = T_{A,e} + T_{B,e}$$

$$0 = (s_{A,s} - s_{A,e}) + (s_{B,s} - s_{B,e})$$

$$0 = \ln \frac{T_{A,s}}{T_{A,e}} + \ln \frac{T_{B,s}}{T_{B,e}}$$

$$T_{A,s} T_{B,s} = T_{A,e} T_{B,e}$$

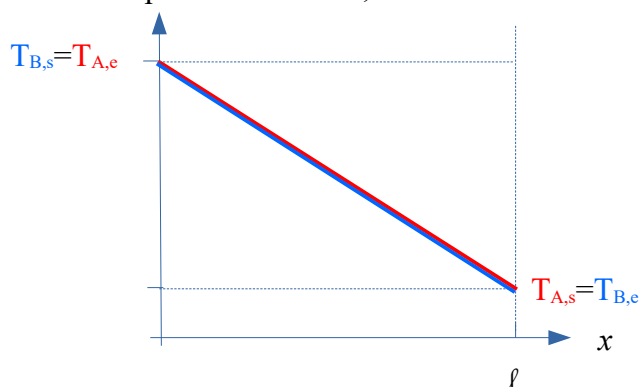
La solution acceptable est :

$$T_{A,s} = T_{B,e} = 280 \text{ K}$$

$$T_{B,s} = T_{A,e} = 350 \text{ K}$$

Commentaire : on a supposé que l'échange thermique était réversible. Ceci implique que pour tout x on a : $T_A(x) = T_B(x)$.

Dans le cas particulier étudié, les courbes sont des droites (superposées).



Commentaire : pour que cet échangeur soit réversible, une condition suffisante est que la longueur l soit infiniment grande $l \gg L_0 = \frac{Dc_p}{g}$ ou que L_0 soit infiniment petit : débit D infiniment lent ou conductance linéique g de la paroi infiniment grande ou c_p infiniment petit)

2)

Bilans :

$$0 = (h_{A,s} - h_{A,e}) + (h_{B,s} - h_{B,e})$$

$$\frac{\delta S_{créé}}{dt} = D_A (s_{A,s} - s_{A,e}) + D_B (s_{B,s} - s_{B,e})$$

$$\delta S_{créé} = dm (s_{A,s} - s_{A,e}) + dm (s_{B,s} - s_{B,e})$$

$$\frac{\delta S_{créé}}{dm} = (s_{A,s} - s_{A,e}) + (s_{B,s} - s_{B,e})$$

Expressions :

En tenant compte des expressions des fonctions d'état dans le cas étudié :

$$T'_{B,s} = T_{A,e} + T_{B,e} - T'_{A,s}$$

$$\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dm} = (s_{A,s} - s_{A,e}) + (s_{B,s} - s_{B,e})$$

$$\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dm} = r \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T'_{A,s} T'_{B,s}}{T_{A,e} T_{B,e}}$$

A.N.

$$T'_{B,s} = 350 + 280 - 290$$

$$T'_{B,s} = 340 \text{ K}$$

$$\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dm} = \frac{8,314}{2910^{-3}} \times \frac{1,40}{1,40 - 1} \times \ln \frac{290 \times 340}{350 \times 280}$$

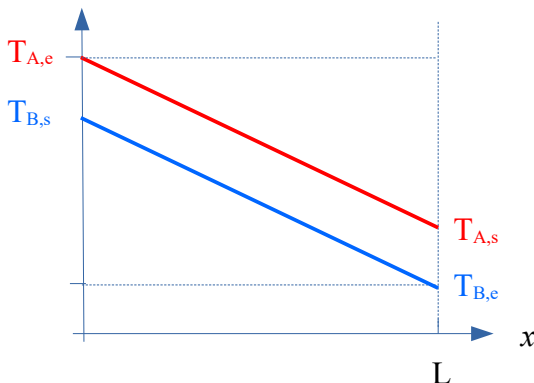
$$\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dm} = 6,12 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

Efficacité :

$$\varepsilon = \frac{(T_{A,e} - T'_{A,s})}{(T_{A,e} - T_{B,e})} \text{ ou } \frac{(T'_{B,s} - T_{B,e})}{(T_{A,e} - T_{B,e})}$$

A.N.

$$\varepsilon = 86\%$$



Commentaire : dans le cas particulier étudié, les courbes sont des droites parallèles.

L'échange thermique se fait avec une chute de température c'est-à-dire une dévalorisation donc une création d'entropie.

3)

Bilans :

$$0 = \delta Q_{\text{échangeur}} + D_A dt (h_{A,e} - h_{A,s}) + D_B dt (h_{B,e} - h_{B,s})$$

$$0 = \delta Q_{\text{échangeur}} + dm (h_{A,e} - h_{A,s}) + dm (h_{B,e} - h_{B,s})$$

$$\frac{\delta Q_{\text{échangeur}}}{dm} = (h_{A,s} - h_{A,e}) + (h_{B,s} - h_{B,e})$$

$$0 = \frac{1}{T_{\text{atmosphère}}} \delta Q_{\text{échangeur}} + D_A dt (s_{A,e} - s_{A,s}) + D_B dt (s_{B,e} - s_{B,s}) + \delta S_{\text{créé}}$$

$$0 = \frac{1}{T_{\text{atmosphère}}} \delta Q_{\text{échangeur}} + dm(s_{A,e} - s_{A,s}) + dm(s_{B,e} - s_{B,s}) + \delta S_{\text{créé}}$$

$$\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dm} = -\frac{1}{T_{\text{atmosphère}}} \frac{\delta Q_{\text{échangeur}}}{dm} + (s_{A,s} - s_{A,e}) + (s_{B,s} - s_{B,e})$$

Expressions :

$$\frac{\delta Q_{\text{échangeur}}}{dm} = r \frac{\gamma}{\gamma - 1} (T_{A,s} + T_{B,s} - T_{A,e} - T_{B,e})$$

$$\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dm} = -\frac{1}{T_{\text{atmosphère}}} \frac{\delta Q_{\text{échangeur}}}{dm} + r \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_{A,s} T_{B,s}}{T_{A,e} T_{B,e}}$$

A.N.

$$\frac{\delta Q_{\text{échangeur}}}{dm} = \frac{8,314}{29 \cdot 10^{-3}} \times \frac{1,40}{1,40 - 1} \times (290 + 340 - 350 - 280)$$

$$\frac{\delta Q_{\text{échangeur}}}{dm} = -10,03 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}$$

$$\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dm} = -\frac{1}{293} \times -10,03 \times 10^3 + \frac{8,314}{29 \cdot 10^{-3}} \times \frac{1,40}{1,40 - 1} \times \ln \frac{290 \times 330}{350 \times 280}$$

$$\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dm} = 10,42 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

Commentaire : il y a globalement transfert thermique de l'échangeur vers l'environnement. La création d'entropie due à la dévalorisation de l'énergie est alors supérieure au cas précédent.

◆ Bilan d'entropie pour une tranche dx

Dans la mesure où l'entropie fait intervenir la température (qui dépend de x) on va étudier une tranche dx d'échangeur.

1. Échangeur

On avait :

$$\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dt} = D_A(s_{A,s} - s_{A,e}) + D_B(s_{B,s} - s_{B,e}) \quad (2)$$

Pour une tranche dx entre x et $x+dx$:

$$\frac{\delta^2 S_{\text{créé}}}{dx dt} dx = D_A(s_{A(x+dx)} - s_{A(x)}) + D_B(s_{B(x)} - s_{B(x+dx)})$$

$$\frac{\delta^2 S_{\text{créé}}}{dx dt} dx = D_A \frac{ds_A(x)}{dx} dx - D_B \frac{ds_B(x)}{dx} dx$$

$$\boxed{\frac{\delta^2 S_{\text{créé}}}{dx dt} = D_A \frac{ds_A(x)}{dx} - D_B \frac{ds_B(x)}{dx}} \quad (2A)$$

2. Conduite centrale

Bilan en puissance :

$$0 = \frac{\delta S_{e, \text{conduite centrale} \leftarrow \text{paroi en } R_A}}{dt} + D_A (s_{A,e} - s_{A,s}) + \frac{\delta S_{\text{créé}, A}}{dt}$$

$$\frac{\delta S_{\text{créé}, A}}{dt} = - \frac{\delta S_{e, \text{conduite centrale} \leftarrow \text{paroi en } R_A}}{dt} + D_A (s_{A,s} - s_{A,e})$$

Pour une tranche dx entre x et $x+dx$:

$$\frac{\delta^2 S_{\text{créé}, A}}{dx dt} dx = - \frac{\delta^2 S_{e, \text{conduite centrale} \leftarrow \text{paroi en } R_A}}{dx dt} dx + D_A (s_{A(x+dx)} - s_{A(x)})$$

$$= - \frac{1}{T_{R_A(x)}} \frac{\delta^2 Q_A}{dx dt} dx + D_A \frac{ds_{A(x)}}{dx} dx$$

$$= - \frac{1}{T_{R_A(x)}} \frac{\delta \Phi}{dx} dx + D_A \frac{ds_{A(x)}}{dx} dx$$

$$= - \frac{1}{T_{R_A(x)}} D_A \frac{dh_{A(x)}}{dx} dx + D_A \frac{ds_{A(x)}}{dx} dx$$

On confond T_{R_A} et T_A dans le cadre de nos approximations.

$$= - \frac{D_A}{T_A(x)} \frac{d(h_{A(x)} - T_A(x) s_{A(x)})}{dx}$$

$$\boxed{\frac{\delta^2 S_{\text{créé}, A}}{dx dt} = - D_A \frac{v_A(x)}{T_A(x)} \frac{dP_A(x)}{dx}} \quad (2B)$$

($v_A(x)$ désigne le volume massique du fluide A)

Il s'agit d'un terme de création d'entropie en lien avec l'irréversibilité mécanique due à la dissipation de l'énergie à cause des frottements. Ce terme de création d'entropie doit être positif ou nul. On en déduit que

$$\frac{dP_A(x)}{dx} \leq 0 \quad . \text{ La pression de } A \text{ diminue de l'entrée vers la sortie. On parle de perte de charge.}$$

(Remarque :

Pour une tranche élémentaire d'un canal parcouru par un fluide en écoulement permanent (la pression P et la température T du fluide étant toujours définies, la transformation du fluide au cours de son avancement, étant supposée quasi statique), on peut écrire :

1) $0 = \delta w_{\text{tech}} + \delta q - dh_T$ (bilan premier principe à la tranche de canal en régime permanent pour le passage de l'unité de masse du fluide) soit $dh_T = \delta w_{\text{tech}} + \delta q$ ou $dh + de_C + de_P = \delta w_{\text{tech}} + \delta q$ en suivant, dans l'espace, l'unité de masse du fluide.

2) $dh = T ds + v dP$ (identité thermodynamique pour l'unité de masse du fluide)

3) $T ds = \delta q + \delta w_{\text{frottements internes}}$ (second principe pour l'unité de masse du fluide). La température de la surface matérielle de la frontière en contact avec le fluide est supposée à la température T du fluide d'où $\delta s_e = \frac{\delta q}{T}$. De plus $\delta w_{\text{frottements internes}} \geq 0$ désigne la part de l'énergie dissipée dans le fluide et donnant lieu à création d'entropie au sein du fluide, la dissipation s'opérant à la température T d'où $\delta s_{\text{créé}} = \frac{\delta w_{\text{frottements internes}}}{T}$. Avec le langage de la mécanique, on invoquerait le travail des forces de frottement visqueux internes au fluide qui a augmenté l'énergie dégradée.

Finalemment :

$$\boxed{-dh + T ds = -v dP = -\delta w_{tech} + \delta w_{frottements\ internes} + de_C + de_P} \quad (\text{avec } \boxed{T ds = \delta q + \delta w_{frottements\ internes}})$$

En l'absence de travail technique, de variation d'énergie cinétique et de variation d'énergie potentielle, on a :

$$\boxed{-dh + T ds = -v dP = \delta w_{frottements\ internes}}$$

Le terme $-v dP$ est donc égal effectivement à l'énergie dissipée dans le fluide $\delta w_{frottements\ internes}$).

3. Conduite périphérique

Bilan en puissance :

$$0 = \frac{\delta S_{e, conduite\ périphérique} - \text{paroi en } R_B}{dt} + D_B (s_{B,e} - s_{B,s}) + \frac{\delta S_{créé, B}}{dt}$$

$$\frac{\delta S_{créé, B}}{dt} = - \frac{\delta S_{e, conduite\ périphérique} - \text{paroi en } R_B}{dt} + D_B (s_{B,s} - s_{B,e})$$

Pour une tranche dx entre x et $x+dx$

$$\frac{\delta^2 S_{créé, B}}{dx dt} dx = - \frac{\delta^2 S_{e, conduite\ périphérique} - \text{paroi en } R_B}{dx dt} dx + D_B (s_B(x) - s_B(x+dx))$$

$$= - \frac{1}{T_{R_B}(x)} \frac{\delta^2 Q_B}{dx dt} dx - D_B \frac{ds_B(x)}{dx} dx$$

$$= - \frac{1}{T_{R_B}(x)} \frac{\delta \Phi}{dx} dx - D_B \frac{ds_B(x)}{dx} dx$$

$$= \frac{1}{T_{R_B}(x)} D_B \frac{dh_B(x)}{dx} dx - D_B \frac{ds_B(x)}{dx} dx$$

On confond T_{R_B} et T_B dans le cadre de nos approximations.

$$= \frac{D_B}{T_B(x)} \frac{d(h_B(x) - T_B(x) s_B(x))}{dx}$$

$$\boxed{\frac{\delta^2 S_{créé, B}}{dx dt} = D_B \frac{v_B(x)}{T_B(x)} \frac{dP_B(x)}{dx}} \quad (2C)$$

($v_B(x)$ désigne le volume massique du fluide B)

Il s'agit d'un terme de création d'entropie en lien avec l'irréversibilité mécanique due à la dissipation de l'énergie à cause des frottements. Ce terme de création d'entropie doit être positif ou nul. On en déduit que

$$\frac{dP_B(x)}{dx} \geq 0 \quad . \text{ La pression de } B \text{ diminue de l'entrée vers la sortie. On parle de perte de charge.}$$

4. Paroi cylindrique intérieure entre RA et RB (RB > RA)

Bilan d'entropie :

$$dS_{paroi} = \delta S_{e, paroi} + \delta S_{créé, paroi}$$

avec $dS_{paroi} = 0$ (régime permanent)

avec $\delta S_{e, paroi} = \delta S_{e, paroi\ en\ R_A} - \text{conduite\ centrale} + \delta S_{e, paroi\ en\ R_B} - \text{conduite\ périphérique}$

Bilan en puissance

$$0 = \frac{\delta S_{e, \text{paroi en } R_A \leftarrow \text{conduite centrale}}}{dt} + \frac{\delta S_{e, \text{paroi en } R_B \leftarrow \text{conduite périphérique}}}{dt} + \frac{\delta S_{\text{créé, paroi}}}{dt}$$

$$\frac{\delta S_{\text{créé, paroi}}}{dt} = - \frac{\delta S_{e, \text{paroi en } R_A \leftarrow \text{conduite centrale}}}{dt} - \frac{\delta S_{e, \text{paroi en } R_B \leftarrow \text{conduite périphérique}}}{dt}$$

L'entropie créée dans la paroi compense les entropies d'échange reçues par celle-ci, de sorte que l'entropie de la paroi ne change pas en régime permanent.

Pour une tranche élémentaire dx entre x et $x+dx$:

$$\frac{\delta^2 S_{\text{créé, paroi}}}{dx dt} dx = - \frac{\delta^2 S_{e, \text{paroi en } R_A \leftarrow \text{conduite centrale}}}{dx dt} dx - \frac{\delta^2 S_{e, \text{paroi en } R_B \leftarrow \text{conduite périphérique}}}{dx dt} dx$$

où, puisque les termes d'échange, par définition, s'annulent deux à deux :

$$= \frac{\delta^2 S_{e, \text{conduite centrale} \leftarrow \text{paroi en } R_A}}{dx dt} dx + \frac{\delta^2 S_{e, \text{conduite périphérique} \leftarrow \text{paroi en } R_B}}{dx dt} dx$$

$$= - \frac{1}{T_{R_A}(x)} \frac{\delta \Phi}{dx} dx + \frac{1}{T_{R_B}(x)} \frac{\delta \Phi}{dx} dx$$

$$\boxed{\frac{\delta^2 S_{\text{créé, paroi}}}{dx dt} = \left(\frac{1}{T_{R_B}(x)} - \frac{1}{T_{R_A}(x)} \right) \frac{\delta \Phi}{dx}}$$

Il s'agit bien d'un terme de création d'entropie en lien avec l'irréversibilité thermique due à la dévalorisation de l'énergie qui subit une chute de température à la traversée de la paroi.

On confond T_{R_A} et T_A . On confond T_{R_B} et T_B .

On remplace $\delta \Phi$ par son expression :

$$\frac{\delta \Phi}{dx} = g(T_{(A)}(x) - T_{(B)}(x)) \quad (3)$$

$$\boxed{\frac{\delta^2 S_{\text{créé, paroi}}}{dx dt} = g \frac{(T_{(A)}(x) - T_{(B)}(x))^2}{T_A(x) T_B(x)}} \quad (2D)$$

qui est bien positif dans tous les cas.

5. Synthèse

On considère les équations (2A), (2B), (2C), (2D).

Dans le cadre de nos approximations, la création d'entropie est d'origine thermique dans la paroi et d'origine mécanique dans les conduites. Le taux de création d'entropie par unité de longueur vaut :

$$\boxed{\frac{\delta^2 S_{\text{créé}}}{dx dt} = D_A \frac{ds_A(x)}{dx} - D_B \frac{ds_B(x)}{dx} = g \frac{(T_{(A)}(x) - T_{(B)}(x))^2}{T_A(x) T_B(x)} - D_A \frac{v_A(x)}{T_A(x)} \frac{dP_A(x)}{dx} + D_B \frac{v_B(x)}{T_B(x)} \frac{dP_B(x)}{dx}} \quad (2bis)$$

7 Résultats : détermination de l'entropie créée

Après les bilans, on introduit les expressions des grandeurs d'état.

On tient enfin compte des expressions des enthalpies massiques en supposant que les fluides A et B sont des gaz parfaits avec $c_{P,A}$ et $c_{P,B}$ indépendants de T .

On peut intégrer sur toute la longueur de l'échangeur de $x=0$ à $x=\ell$ l'équation (2bis) :

$$\boxed{\frac{\delta^2 S_{\text{créé}}}{dx dt} dx = g \frac{(T_{(A)}(x) - T_{(B)}(x))^2}{T_A(x) T_B(x)} dx - D_A \frac{v_A(x)}{T_A(x)} \frac{dP_A(x)}{dx} dx + D_B \frac{v_B(x)}{T_B(x)} \frac{dP_B(x)}{dx} dx} \quad (2bis)$$

$$\frac{\delta^2 S_{\text{créé}}}{dx dt} dx = g \frac{(T_{(A)}(x) - T_{(B)}(x))^2}{T_A(x) T_B(x)} dx - D_A \frac{r_A}{P_A(x)} \frac{dP_A(x)}{dx} dx + D_B \frac{r_B}{P_B(x)} \frac{dP_B(x)}{dx} dx$$

mais il est bien plus rapide de partir de l'équation (2) :

$$\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dt} = D_A (s_{A,s} - s_{A,e}) + D_B (s_{B,s} - s_{B,e})$$

avec pour l'unité de masse d'un gaz parfait:

$$\begin{aligned} ds &= c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dP \\ &= c_p \frac{dT}{T} - r \frac{dP}{P} \end{aligned}$$

$$\frac{\delta S_{\text{créé}}}{dt} = D_A c_{p,A} \ln \frac{T_{A,s}}{T_{A,e}} - D_A r \ln \frac{P_{A,s}}{P_{A,e}} + D_B c_{p,B} \ln \frac{T_{B,s}}{T_{B,e}} - D_B r \ln \frac{P_{B,s}}{P_{B,e}}$$

L'entropie créée est égale à la somme de deux termes :

• Le premier terme est globalement positif $D_A c_{p,A} \ln \frac{T_{A,s}}{T_{A,e}} + D_B c_{p,B} \ln \frac{T_{B,s}}{T_{B,e}}$. Il traduit l'irréversibilité thermique. Ce terme correspond à l'intégrale sur la longueur de l'échangeur de $g \frac{(T_{(A)}(x) - T_{(B)}(x))^2}{T_A(x) T_B(x)}$.

• Le deuxième terme comporte deux termes, chacun étant positif $-D_A r \ln \frac{P_{A,s}}{P_{A,e}} - D_B r \ln \frac{P_{B,s}}{P_{B,e}}$. Il traduit l'irréversibilité mécanique. Ces termes correspondent à l'intégrale sur la longueur de l'échangeur de $-D_A \frac{v_A(x)}{T_A(x)} \frac{dP_A(x)}{dx} dx + D_B \frac{v_B(x)}{T_B(x)} \frac{dP_B(x)}{dx} dx$

(Remarque :

Le modèle élémentaire développé ici permet d'accéder à une expression pour les températures de sortie mais ne fournit pas l'expression des pressions de sortie. Il manque des informations sur la dégradation de l'énergie due aux forces de viscosité)

8 Efficacité d'un échangeur

On définit l'efficacité d'un échangeur comme le rapport du flux de thermique Φ_{REEL} effectivement transféré dans l'échangeur au flux thermique maximal Φ_{MAX} qui serait transféré dans les mêmes conditions de températures d'entrée des deux fluides dans un échangeur tubulaire de longueur infinie fonctionnant à contre-courant.

$$1) D_A c_{p,A} < D_B c_{p,B}$$

$$\text{si } \ell \rightarrow \infty \quad T_{A,s} \rightarrow T_{B,e}$$

$$\Phi_{MAX} = D_A c_{p,A} (T_{A,e} - T_{A,s})_{MAX} = D_A c_{p,A} (T_{A,e} - T_{B,e})$$

$$\Phi_{REEL} = D_A c_{p,A} (T_{A,e} - T_{A,s})$$

$$\text{d'où } \varepsilon = \frac{(T_{A,e} - T_{A,s})}{(T_{A,e} - T_{B,e})} \quad (\text{efficacité de refroidissement})$$

$$2) D_A c_{p,A} > D_B c_{p,B}$$

$$\text{si } \ell \rightarrow \infty \quad \boxed{T_{B,s} \rightarrow T_{A,e}}$$

$$\Phi_{MAX} = D_B c_{P,B} (T_{B,s} - T_{B,e})_{MAX} = D_B c_{P,B} (T_{A,e} - T_{B,e})$$

$$\Phi_{REEL} = D_B c_{P,B} (T_{B,s} - T_{B,e})$$

$$\text{d'où } \boxed{\varepsilon = \frac{(T_{B,s} - T_{B,e})}{(T_{A,e} - T_{B,e})}} \quad (\text{efficacité de réchauffement})$$

Chap 11 : Notion d'exergie

I. Introduction

On distingue certaines formes d'énergie en physique :

- l'énergie cinétique en mécanique $E_C = \iiint \frac{1}{2} \rho v^2 d\tau$
- l'énergie mécanique $E_M = E_C + E_{P,int} + E_{P,ext}$
- l'énergie électromagnétique en électromagnétisme $E_{EM} = \iiint \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0} \right) d\tau$
- l'énergie électrique $E_{elec} = \int (V_A - V_B) I dt$
- l'énergie de gravitation (ex : énergie potentielle de pesanteur, énergie potentielle de gravitation)
- l'énergie interne en thermodynamique U

(pour un système de composition donnée soumis uniquement à des forces pressantes : $dU(S,V) = T dS - P dV$. Un transfert d'entropie entraîne donc une variation d'énergie interne pour le système. On parle de transfert thermique (on utilise encore les expressions : « chaleur » lors de ce transfert d'entropie ou variation d'« énergie thermique » pour désigner en réalité la variation d'énergie interne associée au transfert d'entropie)

...etc

On classe aussi les énergies en deux catégories : les énergies non renouvelables, dont les sources ont des stocks sur Terre limités (énergies fossiles, énergie nucléaire) et les **énergies renouvelables** qui dépendent d'éléments que la nature renouvelle en permanence (géothermie, biomasse).

On distingue encore les énergies primaires dont la source se trouve à l'état brut dans l'environnement (le vent, le soleil, l'eau, la biomasse, la géothermie, le pétrole, le charbon, le gaz ou l'uranium) **et les énergies secondaires** obtenues à partir des énergies primaires (l'électricité obtenue à partir de l'énergie solaire ou de l'énergie nucléaire ou de l'énergie hydraulique ou de l'énergie éolienne). L'essence, le gasoil et les biocarburants sont des sources secondaires d'énergie, on les obtient par la transformation du pétrole. L'hydrogène est également une source secondaire car il faut le produire.

On évoque l'idée de « restreindre notre consommation d'énergie »... pourtant d'après le premier principe on sait qu'il y a conservation de l'énergie. L'énergie ne peut être ni créée, ni détruite. Il est impropre de parler de « consommation d'énergie » ou de « production d'énergie ». Dans tous les cas, il ne peut s'agir que de transfert d'énergie entre deux systèmes ou d'un changement de forme d'une énergie.

L'énergie se convertit d'une forme en une autre. Dans ce chapitre, on s'intéresse à « **l'énergie utilisable** » . Cette énergie utilisable n'est pas conservée. Elle représente la partie de l'énergie qui peut être transformée en un travail récupérable.

II. Historique du concept d'énergie utilisable

Le concept d'énergie utilisable a été introduit par les fondateurs de la thermodynamique.

Carnot, lui-même, parle de « puissance motrice ». **Sadi Carnot** montre que c'est l'existence et le maintien de différences de température qui crée cette « puissance motrice ». Un système isolé évolue librement en uniformisant les températures : sa « puissance motrice » tend vers zéro puisque l'absence de différences de

températures ne permettra plus de faire fonctionner un moteur thermique avec le système.

En 1852, **Thomson (Lord Kelvin)** publie deux mémoires. Dans le premier, il fait la distinction entre énergie totale et énergie utilisable sous le nom de « motivity » d'un corps . Dans le second (« Sur la tendance universelle de la nature à la dissipation de l'énergie mécanique »), il fait la distinction entre quantité et qualité de l'énergie. Toutes les formes connues d'énergie ont une tendance à se transformer en la forme la plus stable. Cette tendance vers l'égalisation doit conduire finalement l'univers à sa ruine car lorsque tout sera ramené à la même température, il n'y aura plus d'énergie utilisable. Il donne la première évaluation de l'énergie utilisable d'un corps incompressible et indilatable. Si on considère une toute petite région de température $T(x,y,z)$ dans un corps de capacité thermique C (supposée constante) à la température T_a , l'énergie utilisable vaut :

$$W = C T_a \iiint [T/T_a - 1 - \ln(T/T_a)] dx dy dz$$

C'est ensuite **Maxwell** qui a employé l'expression « énergie utilisable ». Dans son livre : « Theory of Heat » (1871), Maxwell donne l'expression de l'énergie utilisable en fonction de l'énergie et de l'entropie d'un corps.

L'approche de **Gibbs** (1873) est fondée sur l'étude des diagrammes thermodynamiques. Il associe à l'énergie utilisable un diagramme où sont portées en ordonnée les valeurs de l'entropie totale (système +extérieur) d'un système et en abscisse les valeurs de l'énergie totale (système +extérieur) du même système. Il abandonne la démonstration basée sur les cycles de Carnot utilisés pour étudier la réversibilité lors du retour à l'équilibre. La méthode de Gibbs exprime directement l'énergie utilisable en fonction des variations des fonctions d'état thermodynamiques, indépendamment des mécanismes réels qui pourraient être employés pour extraire l'énergie du système.

L.G. Gouy, à la fin du XIXe siècle, a défini la notion d'énergie utilisable. L'idée de base est de considérer qu'un système thermodynamique interagit avec son environnement, lequel se comporte comme un réservoir infini à température et pression constantes et de composition fixée, ce qui signifie que le système étudié est suffisamment petit devant cet environnement pour ne pas le perturber. Puisque l'état de l'environnement conditionne les performances du système étudié, la théorie de l'exergie permet de tenir compte implicitement de l'environnement lorsqu'on cherche à les calculer. En 1889, Louis Georges Gouy et, en 1905, Aurel Stodola, ont indépendamment prouvé que l'énergie utilisable perdue dans un processus est proportionnelle à la génération d'entropie.

Le thermodynamicien **Z. Rant** invente (1956) le mot « exergie » pour désigner l'énergie utilisable.

III. La qualité de l'énergie

Le premier principe ne prend en compte que les quantités d'énergie (conservation de l'énergie prise sous toutes ses formes) sans aucune référence à la qualité qui est y associée selon le deuxième principe de la thermodynamique. Les physiciens ont développé l'idée d'une qualité supérieure d'énergie : l'énergie utilisable est celle qui est convertible en travail. On utilise aussi d'autres noms : énergie noble, enthalpie utilisable, travail maximal ou plus récemment : exergie. L'énergie utilisable ou exergie est la partie de l'énergie qui est entièrement transformable en n'importe quelle autre forme d'énergie. Plus la part utilisable de l'énergie est importante, plus cette énergie est de haute qualité (et plus la valeur économique de cette énergie est grande).

A. Énergie noble

L'énergie mécanique, l'énergie électrique et d'une manière générale, les énergies dites nobles sont des formes d'énergie de très haute qualité (exergie pure). Les conversions entre une forme ou une autre d'énergie électrique ou mécanique sont dans l'idéal des phénomènes réversibles. Un moteur idéal permettrait de transformer totalement l'énergie mécanique en énergie électrique. Inversement, une dynamo idéale ou un alternateur idéal permettrait de transformer totalement l'énergie électrique en énergie mécanique. Les oscillations d'un ressort ou d'un pendule, en l'absence de frottements, montrent que l'énergie cinétique et l'énergie potentielle (élastique ou de gravité) s'échangent. Dans certaines circonstances idéales, on peut aussi convertir réversiblement de l'énergie chimique en énergie électrique (accumulateurs ou piles), ce qui conduit alors à considérer l'énergie chimique comme noble.

B. Dégradation d'énergie

1 Dissipation d'énergie

Dans une résistance électrique, il y a création d'entropie. L'énergie électrique est entièrement convertie en énergie interne (associée à la création d'entropie) dans le système global (résistance+environnement) avec augmentation de la température.

Dans le cas d'un freinage, il y a création d'entropie. L'énergie mécanique cinétique est entièrement convertie en énergie interne (associée à la création d'entropie) dans le système global.

Dans les exemples précédents, il y a dissipation d'énergie. L'effet joule ou les frottements mécaniques entraînent de la création d'entropie (irréversibilité de la transformation). L'énergie interne augmente dans le système total, entraînant une augmentation de la température.

Les énergies nobles (mécanique, électrique) ont ici changé de forme. De l'énergie interne est apparue, suite à la dégradation d'énergie noble.

L'énergie interne, en lien avec l'agitation thermique désordonnée microscopique, est une forme dégradée d'énergie. Lors d'un transfert thermique, l'énergie interne transférée Q ne peut être convertie en énergie mécanique ou électrique qu'avec un certain « rendement » (une certaine « efficacité »).

2 Dévalorisation d'énergie

On considère un système A possédant de l'énergie interne, à la température T_A et un système B possédant de l'énergie interne, à la température $T_B < T_A$. On met A et B en contact thermique, il se produit un transfert thermique spontané Q donc irréversible de A vers B (transfert d'entropie accompagné d'une création d'entropie).

L'énergie interne à un niveau de température plus bas T_B possède une qualité inférieure : elle ne peut donner de l'énergie interne, par transfert thermique, qu'à des systèmes de température inférieure à T_B . Le transfert thermique inverse de B vers A est notamment impossible. Si on utilise A ou B comme source chaude d'un moteur thermique réversible (même source froide et le même transfert élémentaire δQ dans les deux cas), le travail obtenu à partir de δQ (cf : facteur de Carnot) est moins important avec la source B de température plus faible.

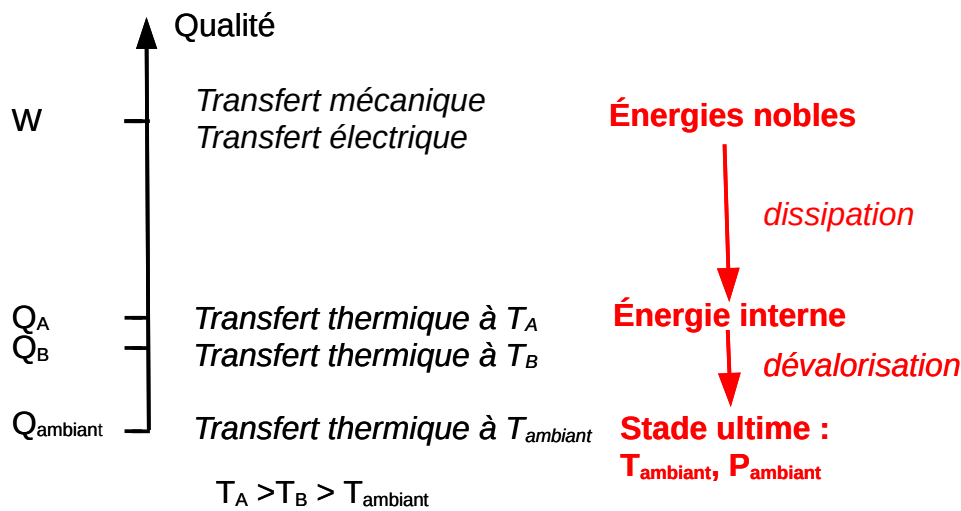
Ici, l'énergie n'a pas changé de forme (énergie interne), néanmoins elle a perdu de la qualité en se retrouvant à un niveau de température plus bas. Lors d'un transfert thermique, l'énergie interne transférée Q a une qualité d'autant plus faible que le niveau de température de la source thermique, qui reçoit l'énergie, est bas.

C. Conclusion

La qualité de l'énergie c'est-à-dire l'énergie utilisable (exergie) diminue en lien avec la création d'entropie. On peut établir un classement de qualité des énergies.

Au cours de transformations réelles donc irréversibles, la qualité de l'énergie diminue à chaque étape en lien avec la création d'entropie. L'entropie du système total croît. Certaines évolutions, possibles au départ, ne sont plus possibles. La quantité d'énergie utilisable diminue.

De dégradations en dégradations, toute l'énergie finit par se retrouver sous forme d'énergie interne dans l'environnement (à la température $T_{ambiant}$ et à la pression $P_{ambiant}$). Le niveau de référence par rapport auquel on définira la quantité d'énergie utilisable c'est à dire l'exergie d'un système est celui de l'environnement.



Un système dont la température est inférieure à T_{ambient} possède aussi de l'exergie (et une valeur économique). Il a fallu produire du travail pour fabriquer du « froid ». Une source froide est déficitaire en énergie par rapport à l'environnement mais elle est valorisable comme l'indique le point de vue exergétique, plus adapté.

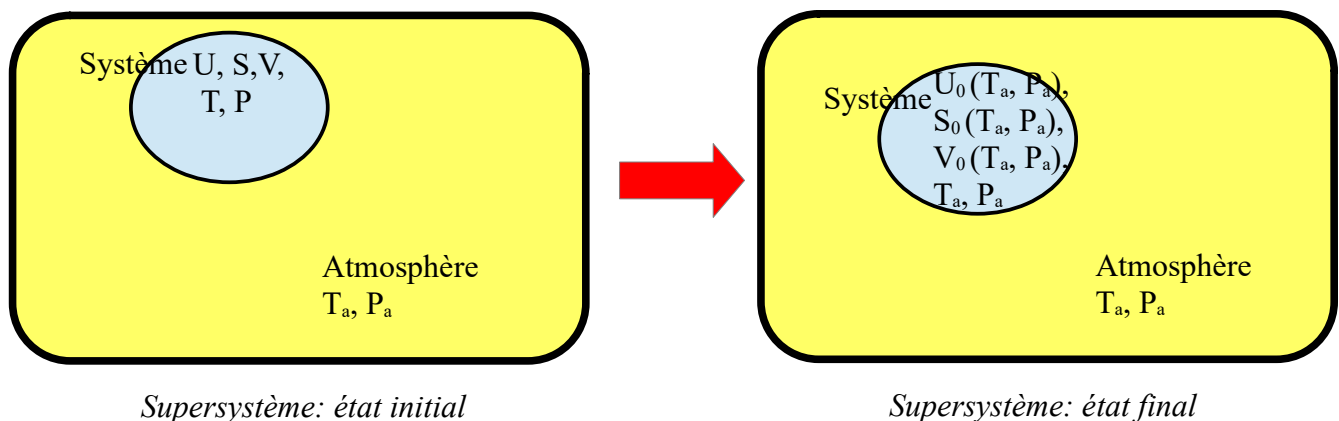
IV. Définition de l'exergie

On définit l'exergie d'un système comme le travail maximal qu'on peut tirer du système en tenant compte de l'environnement dans lequel il se trouve. L'exergie d'un système est une mesure du potentiel de production d'un travail maximal par le supersystème (constitué du système et de son milieu ambiant), qui permettra à ce système d'être ramenée de son état initial à un état d'équilibre inerte avec le milieu ambiant.

Si la température et / ou la pression d'un système diffèrent de celui de l'environnement, le système a de l'exergie : il s'agit ici de la contribution thermomécanique à son exergie. Une autre contribution, appelée exergie chimique, se produit lorsque le système a une composition chimique différente de l'environnement. On se restreint dans ce chapitre à l'exergie thermomécanique. L'exergie quantifie le potentiel travail issu du déséquilibre entre un système et l'environnement, en exprimant l'énergie utilisable qu'il est possible de générer en s'appuyant sur ce déséquilibre.

L'état final d'équilibre avec le milieu ambiant sert d'état de référence. On le désigne par le vocable : « état mort » dans la mesure où le système ne peut alors plus fournir de travail.

Le système peut être un réservoir énergétique ou encore un flux énergétique.



Cette nouvelle fonction se caractérise par l'introduction des grandeurs caractéristiques (T_a , P_a) de l'environnement donc extérieures au système. A ce titre, ce n'est plus une fonction d'état au sens strict. Toutefois, comme T_a et P_a sont constants, l'exergie peut être considérée comme une combinaison linéaire de grandeurs d'état du système.

L'exergie désigne aussi l'énergie minimale requise pour créer le réservoir ou le flux énergétique.

L'exergie s'exprime dans la même unité que l'énergie (en Joule).

V. Bilans d'exergie

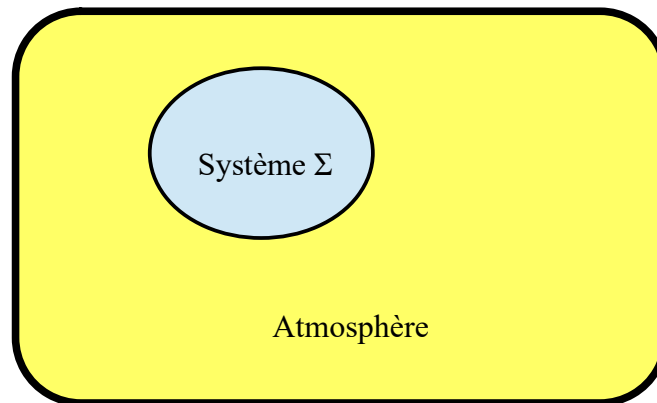
Restrictions :

- On se limite ici à des systèmes sans transformations chimiques ni changements de phases.
- Dans le cas où le système possède de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, on remplacera l'énergie interne U par l'énergie totale (E_T parfois désignée par le vocable : « énergie interne totale » U_T) $U_T = U + E_{C,macro} + E_{P,ext}$.

A. Système fermé en interaction uniquement avec l'atmosphère

On considère un système fermé Σ dont l'énergie interne est $U(S,V)$ en interaction uniquement avec l'atmosphère de pression constant P_a et de température constante T_a . Si ce système est en équilibre avec l'environnement, aucun travail n'est récupérable. On envisage un système en déséquilibre thermique et mécanique avec l'environnement. On n'étudie pas ici le cas d'un déséquilibre chimique avec l'environnement. Les équilibres entre le système et l'environnement sont uniquement des équilibres thermo-mécaniques.

On veut déterminer le travail ($-W$) que le système peut fournir.



1 Travail récupérable

On écrit les **bilans** (premier principe et deuxième principe) pour le système pour une transformation élémentaire. On note δQ_a le transfert thermique élémentaire reçu de l'atmosphère par le système.

$$dU = \delta W + \delta Q_a$$

et :

$$dS = \delta S_e + \delta S_{\text{créé}}$$

$$= \frac{\delta Q_a}{T_a} + \delta S_{\text{créé}}$$

L'énergie δQ_a ne peut être considérée ni comme utile, ni comme dépensée : elle ne coûte rien quand on la

consomme et elle n'a donc pas de valeur quand on la fournit.

On élimine alors le paramètre δQ_a entre les deux équations.

$$dU = \delta W + \delta Q_a$$

$$T_a dS = \delta Q_a + T_a \delta S_{\text{créé}}$$

d'où :

$$dU - T_a dS = \delta W - T_a \delta S_{\text{créé}}$$

$$d(U - T_a S) = \delta W - T_a \delta S_{\text{créé}}$$

$$\Delta(U - T_a S) = W - T_a S_{\text{créé}}$$

La travail récupérable fourni à l'extérieur est $(-W)$. Ce travail récupérable est maximal dans le cas d'une transformation réversible. $(-W)_{\text{rev}}$ est égal à la diminution de $(U - T_a S)$.

$$(-W) = -\Delta(U - T_a S) - T_a S_{\text{créé}}$$

$$(-W)_{\text{rev}} = -\Delta(U - T_a S)$$

2 Travail utilisable

On décompose ensuite le travail en deux parties : le travail des forces de pression atmosphérique $-P_a dV$ et le travail autre δW_{util} : $\delta W = -P_a dV + \delta W_{\text{util}}$. Si le système présente une variation de volume sous l'influence de l'atmosphère agissant comme un réservoir de pression, une partie de travail extrait du système sera transférée à l'atmosphère et ne sera pas exploitable par l'utilisateur.

$$\begin{aligned} dU - T_a dS &= \delta W - T_a \delta S_{\text{créé}} \\ &= -P_a dV + \delta W_{\text{util}} - T_a \delta S_{\text{créé}} \end{aligned}$$

$$d(U + P_a V - T_a S) = \delta W_{\text{util}} - T_a \delta S_{\text{créé}}$$

$$dX_U = \delta W_{\text{util}} - T_a \delta S_{\text{créé}}$$

avec :

$$X_U = (U + P_a V - T_a S) + \text{constante}$$

$$\Delta X_U = W_{\text{util}} - T_a S_{\text{créé}}$$

Le travail fourni à l'extérieur (autre que le travail des forces de pression avec l'atmosphère) ou travail utilisable est tel que :

$$(-W_{\text{util}}) = -\Delta X_U - T_a S_{\text{créé}}$$

Si la transformation est réversible, le travail utilisable est maximal :

$$(-W_{\text{util}})_{\text{rev}} = -\Delta X_U$$

Le travail maximal utilisable est égal à la diminution d'exergie X_U du système dans un processus réversible.

$$(-W_{\text{util}})_{\text{rev}} = -\Delta X_U = X_{U, \text{initial}} - X_{U, \text{final}}$$

3 Exergie du système

L'exergie d'un système est le travail maximal utilisable $(-W_{\text{util}})_{\text{MAX}}$ qu'on peut en tirer en ramenant le système de son état initial à un état d'équilibre inerte avec le milieu ambiant. X_U est donc nul dans l'« état mort » où le système ne peut plus fournir de travail utilisable. Le système se trouve alors en équilibre avec l'atmosphère, à la température T_a et à la pression P_a . Cet « état mort » sert de référence. Le volume du système dans l'état de référence pour l'exergie est $V_0 = V_0(T_a, P_a)$, son entropie est $S_0 = S_0(T_a, P_a)$ et son énergie interne $U_0 = U_0(T_a, P_a)$.

$$X_U = (U + P_a V - T_a S) + \text{constante}$$

$$0 = (U_0 + P_a V_0 - T_a S_0) + \text{constante}$$

L'exergie du système est donc définie par :

$$X_U = (U - U_0) + P_a(V - V_0) - T_a(S - S_0)$$

4 Bilan d'exergie

Le bilan élémentaire d'exergie dans le cas étudié s'écrit :

dX_U	=	δW_{util}	-	$T_a \delta S_{créé}$
<i>accumulation</i>		<i>exergie pure</i>		<i>destruction</i>
<i>d'exergie</i>		<i>reçue par le</i>		<i>d'exergie</i>
<i>dans le système</i>		<i>système</i>		

5 Exemples

Exercice 1 :

on considère une mole de gaz parfait ($\gamma = \text{constante}$) dans l'état (P, T) .

Quel est le travail maximal utilisable ?

$$(-W_{\text{util}})_{\text{MAX}} = X_U \text{ avec :}$$

$$X_U = \Delta U + P_a \Delta V - T_a \Delta S$$

$$\Delta U = U - U_0 = C_{vm}(T - T_a)$$

$$\Delta V = V - V_0 = R \left(\frac{T}{P} - \frac{T_a}{P_a} \right)$$

$$\Delta S = S - S_0 = C_{pm} \ln \frac{T}{T_a} - R \ln \frac{P}{P_a}$$

$$X_U = C_{vm}(T - T_a) + P_a R \left(\frac{T}{P} - \frac{T_a}{P_a} \right) - T_a \left(C_{pm} \ln \frac{T}{T_a} - R \ln \frac{P}{P_a} \right)$$

$$= T_a \left((C_{pm} - R) \left(\frac{T}{T_a} - 1 \right) + R \left(\frac{T}{T_a} \frac{P_a}{P} - 1 \right) - C_{pm} \ln \frac{T}{T_a} + R \ln \frac{P}{P_a} \right)$$

$$= T_a \left(C_{pm} \left(\frac{T}{T_a} - 1 - \ln \frac{T}{T_a} \right) + R \left(\frac{T}{T_a} \frac{P_a}{P} - 1 \right) + R \ln \frac{P}{P_a} - R \left(\frac{T}{T_a} - 1 \right) \right)$$

$$= T_a \left(C_{pm} \left(\frac{T}{T_a} - 1 - \ln \frac{T}{T_a} \right) + R \left(\frac{T}{T_a} \frac{P_a}{P} - 1 - \frac{P_a}{P} + \frac{P_a}{P} \right) - R \ln \frac{P_a}{P} - R \left(1 - \frac{T}{T_a} \right) \right)$$

$$= T_a \left(C_{pm} \left(\frac{T}{T_a} - 1 - \ln \frac{T}{T_a} \right) + R \left(\frac{P_a}{P} - 1 - \ln \frac{P_a}{P} \right) + R \left(\frac{T}{T_a} \frac{P_a}{P} - \frac{P_a}{P} + 1 - \frac{T}{T_a} \right) \right)$$

$$X_U = RT_a \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{T}{T_a} - 1 - \ln \frac{T}{T_a} \right) + \left(\frac{P_a}{P} - 1 - \ln \frac{P_a}{P} \right) + \left(1 - \frac{P_a}{P} \right) \left(1 - \frac{T}{T_a} \right) \right)$$

On voit que (cf $x - 1 - \ln(x) \geq 0$)

$$\text{si } P = P_a : X_U = RT_a \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{T}{T_a} - 1 - \ln \frac{T}{T_a} \right) \geq 0$$

$$\text{si } T = T_a : X_U = RT_a \left(\frac{P_a}{P} - 1 - \ln \frac{P_a}{P} \right) \geq 0$$

On peut montrer que l'exergie X_U du gaz parfait est toujours positive, ou nulle si et seulement si $P = P_a$ et $T = T_a$.

On peut généraliser cette constatation : en effet, dans le cadre d'un système fermé, où le système ne transfère aucun travail et n'échange de la chaleur Q_a qu'avec l'atmosphère, le bilan exergétique s'écrit :

$dX_U = -T_a \delta S_{\text{créé}}$ donc X_U ne peut que baisser à cause des irréversibilités. La limite à cette diminution est atteinte lorsque le système est en équilibre avec l'environnement. Il ne se passe alors plus rien. L'équilibre est stable et X_U (nul par définition) y est minimal. On peut en déduire que X_U est toujours positif (ou nul).

En conclusion : tout corps en déséquilibre mécanique et thermique avec l'atmosphère possède de l'exergie et représente une richesse du point de vue économique (qu'il soit en surpression, en dépression, à température plus basse ou à température plus élevée que l'atmosphère). Un bloc de glace possède une valeur commerciale : il a fallu dépenser de l'énergie pour le fabriquer.

Exercice 2 :

on considère une mole de gaz parfait ($\gamma=1,4$) dans l'état ($P=P_a, T$) .

Quel est le travail maximal utilisable ?

Tracer la courbe de X_U en fonction de $\frac{T}{T_a}$.

Donner l'expression de X_U pour $\frac{T}{T_a}$ proche de 1 .

On a vu que :

$$(-W_{util})_{MAX} = X_U = C_{pm} T_a \left(\frac{T}{T_a} - 1 - \ln \frac{T}{T_a} \right)$$

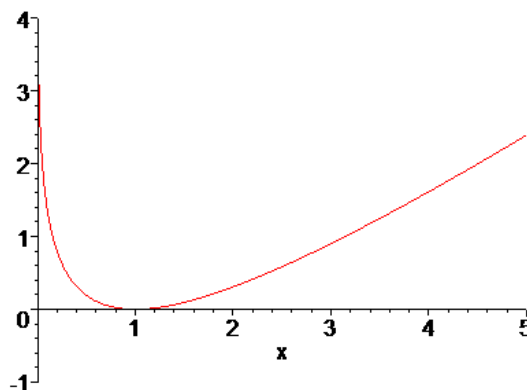
On pose :

$$z = \frac{X_U}{C_{pm} T_a}$$

$$x = \frac{T}{T_a}$$

On trace :

$$z = x - 1 - \ln x$$



Que le système soit à une température plus élevée ou plus basse que l'environnement, son exergie est positive (ou nulle pour $T=T_a$).

Au voisinage de $x=1$

$$z = x - 1 - \ln x$$

$$z = x - 1 - \ln(1 + x - 1)$$

avec au deuxième ordre :

$$\ln(1 + \varepsilon) = \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2}$$

donc au deuxième ordre :

$$z = x - 1 - \left[(x-1) - \frac{(x-1)^2}{2} \right]$$

$$z = \frac{(x-1)^2}{2}$$

X_U est quadratique au voisinage de $T=T_a$.

Exercice 3 :

retrouver l'expression de l'exergie pour une mole de gaz parfait ($\gamma = \text{constante}$) dans l'état ($P = P_a, T_{\text{initial}}$) en considérant un moteur thermique fonctionnant entre le système et l'environnement.

Bien que l'on ait gardé le mot système dans les commentaires, il ne faut pas oublier que, en réalité, la notion d'exergie caractérise le système total ou supersystème (système + environnement).

1) Premier cas :

Si le système est à une température supérieure T_{initial} à celle de l'environnement, il pourra jouer le rôle de source chaude (finie ici), l'environnement jouant le rôle de source froide d'un moteur thermique, supposé en fonctionnement réversible, pour que le travail fourni à l'extérieur soit maximal.

En utilisant le facteur de Carnot $(1 - \frac{T_a}{T})$, on a :

$$\delta(-W_{\text{util}}) = (1 - \frac{T_a}{T}) \delta Q_C$$

δQ_C désigne l'énergie élémentaire (positive) reçue du transfert thermique par le moteur en provenance de la source chaude (système).

$-\delta Q_C = dH$ puisque la source chaude (c'est-à-dire le système) évolue à pression constante P_a .

$$-\delta Q_C = C_{pm} dT$$

$$\delta(-W_{\text{util}}) = -(1 - \frac{T_a}{T}) C_{pm} dT$$

On intègre de T_{initial} à T_a pour déterminer l'exergie.

$$(-W_{\text{util}})_{\text{MAX}} = -C_{pm} \int_{T_{\text{initial}}}^{T_a} (dT - T_a \frac{dT}{T})$$

$$(-W_{\text{util}})_{\text{MAX}} = -C_{pm} \left((T_a - T_{\text{initial}}) - T_a \ln \frac{T_a}{T_{\text{initial}}} \right)$$

On retrouve :

$$(-W_{\text{util}})_{\text{MAX}} = X_U = C_{pm} T_a \left(\frac{T_{\text{initial}}}{T_a} - 1 - \ln \frac{T_{\text{initial}}}{T_a} \right)$$

2) Second cas :

Si le système est à une température inférieure T_{initial} à celle de l'environnement, il pourra jouer le rôle de source froide (finie ici), l'environnement jouant le rôle de source chaude d'un moteur thermique, supposé en fonctionnement réversible, pour que le travail fourni à l'extérieur soit maximal.

En utilisant le facteur de Carnot $(1 - \frac{T}{T_a})$, on a :

$$\delta(-W_{\text{util}}) = (1 - \frac{T}{T_a}) \delta Q_C$$

δQ_C désigne l'énergie élémentaire (positive) reçue du transfert thermique par le moteur en provenance de la source chaude (environnement) avec :

$$\delta W_{\text{util}} + \delta Q_C + \delta Q_F = 0 \quad (\text{fonctionnement cyclique du moteur})$$

$$\delta(-W_{\text{util}}) = -(\frac{T_a}{T} - 1) \delta Q_F$$

δQ_F désigne l'énergie élémentaire (négative) reçue du transfert thermique par le moteur en provenance de la source froide (c'est-à-dire le système).

$$-\delta Q_F = dH \quad \text{puisque le système évolue à pression constante } P_a .$$

$$-\delta Q_F = C_{pm} dT$$

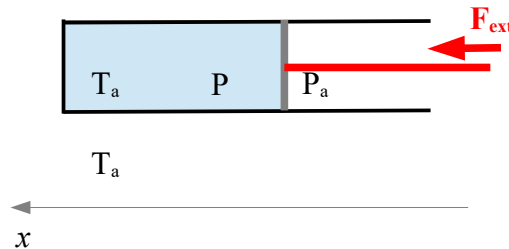
On obtient :

$$\delta(-W_{util}) = \left(\frac{T_a}{T} - 1\right) C_{pm} dT$$

Ce qui donne la même expression que dans le premier cas.

Exercice 4 :

retrouver l'expression de l'exergie pour une mole de gaz parfait ($\gamma = \text{constante}$) dans l'état ($P_{\text{initial}}, T = T_a$) en considérant la compression ou la détente du gaz pour le système en présence de l'environnement.



Le gaz est enfermé dans un cylindre.

On veut déterminer le travail maximal utilisable (exergie) : la transformation étudiée sera donc réversible.

La température initiale du gaz vaut T_a , le plus simple est de la considérer constante au cours de la transformation. On envisage finalement une détente ou une compression isotherme.

Pour que la transformation soit infiniment lente (cf: réversibilité), on tient compte d'une force supplémentaire F_{ext} . Le travail de cette force correspondra au travail recherché.

Il doit y avoir équilibre de pression entre le système et l'extérieur à chaque instant :

$$P = P_a + \frac{F_{\text{ext}}}{S}$$

(S désigne la section du piston)

Les travaux élémentaires sont :

$$-P dV = -P_a dV - \frac{F_{\text{ext}}}{S} dV$$

soit : travail élémentaire reçu par le gaz = travail élémentaire fourni par l'environnement + travail élémentaire fourni par la force extérieure .

$$-P dV = -P_a dV + (\delta W_{\text{util}})_{\text{rev}}$$

donc :

$$(-\delta W_{\text{util}})_{\text{rev}} = -P_a dV + P dV$$

On intègre de $P = P_{\text{initial}}$ à $P = P_a$

$$\begin{aligned} (-W_{\text{util}})_{\text{MAX}} &= -RT_a P_a \int_{P_{\text{initial}}}^{P_a} d\left(\frac{1}{P}\right) + RT_a \int_{P_{\text{initial}}}^{P_a} P d\left(\frac{1}{P}\right) \\ &= RT_a \left(-P_a \left(\frac{1}{P_a} - \frac{1}{P_{\text{initial}}} \right) - \int_{P_{\text{initial}}}^{P_a} \frac{dP}{P} \right) \\ &= RT_a \left(\frac{P_a}{P_{\text{initial}}} - 1 - \ln \frac{P_a}{P_{\text{initial}}} \right) \end{aligned}$$

Le résultat est toujours positif -nul si $P_{\text{initial}} = P_a$ - que le gaz soit initialement à une pression plus grande ou plus petite que la pression du milieu ambiant.

Remarque : la transformation envisagée est isotherme donc il existe des transferts thermiques entre le système et le milieu ambiant. On pourrait alors imaginer récupérer cette énergie pour obtenir du travail supplémentaire grâce à un moteur thermique. Ce n'est pas possible puisque le système et le milieu ambiant sont à la même température.

Exercice 5 :

On considère une mole de gaz parfait ($\gamma = \text{constante}$) dans l'état $(V_{\text{initial}}, T_{\text{initial}})$. On décompose l'exergie en deux termes : l'exergie thermique correspondant au passage à V constant de l'état $(V_{\text{initial}}, T_{\text{initial}})$ à $(V_{\text{initial}}, T_a)$ et l'exergie mécanique pour le passage à T constant de l'état $(V_{\text{initial}}, T_a)$ à l'état d'équilibre avec l'environnement (V_0, T_a) ($V_0 = R \frac{T_a}{P_a}$).

Déterminer chacun de ces termes.

1) Exergie thermique

$$X_{U, \text{thermique}} = \Delta U + P_a \Delta V - T_a \Delta S$$

avec :

$$\Delta U = C_{Vm} (T_{\text{initial}} - T_a)$$

$$\Delta V = 0$$

$$\Delta S = C_{Vm} \ln \frac{T_{\text{initial}}}{T_a}$$

$$\begin{aligned} X_{U, \text{thermique}} &= C_{Vm} (T_{\text{initial}} - T_a) - T_a C_{Vm} \ln \frac{T_{\text{initial}}}{T_a} \\ &= C_{Vm} \left((T_{\text{initial}} - T_a) - T_a \ln \frac{T_{\text{initial}}}{T_a} \right) \end{aligned}$$

2) Exergie mécanique

$$X_{U, \text{mécanique}} = \Delta U + P_a \Delta V - T_a \Delta S$$

avec :

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta V = V_{\text{initial}} - V_0$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= R \int_{\text{état de référence}}^{\text{état intermédiaire}} \frac{dV}{V} \\ &= R \ln \frac{V_{\text{initial}}}{V_0} \end{aligned}$$

$$X_{U, \text{mécanique}} = P_a (V_{\text{initial}} - V_0) - T_a R \ln \frac{V_{\text{initial}}}{V_0}$$

3) Finalement :

$$X_U = C_{Vm} \left((T_{\text{initial}} - T_a) - T_a \ln \frac{T_{\text{initial}}}{T_a} \right) + P_a (V_{\text{initial}} - V_0) - T_a R \ln \frac{V_{\text{initial}}}{V_0}$$

$$X_U = C_{Vm} \left((T_{\text{initial}} - T_a) - T_a \ln \frac{T_{\text{initial}}}{T_a} \right) + P_a \left(R \frac{T_{\text{initial}}}{P_{\text{initial}}} - R \frac{T_a}{P_a} \right) - T_a R \ln \left(\frac{T_{\text{initial}}}{T_a} \frac{P_a}{P_{\text{initial}}} \right)$$

$$X_U = C_{Vm} (T_{\text{initial}} - T_a) + P_a R \left(\frac{T_{\text{initial}}}{P_{\text{initial}}} - \frac{T_a}{P_a} \right) - C_{Pm} T_a \ln \frac{T_{\text{initial}}}{T_a} + T_a R \ln \left(\frac{P_{\text{initial}}}{P_a} \right)$$

On retrouve l'expression de X_U .

B. Système fermé en interaction avec l'atmosphère et un réservoir thermique (thermostat)

On considère un système fermé Σ dont l'énergie interne est $U(S,V)$ en interaction avec une source thermique idéale de température T_{source} et avec l'atmosphère de pression constant P_a et de température constante $T_{thermostat}$.

On veut déterminer le travail utilisable $(-W_u)$ que le système, en interaction avec la source et l'atmosphère, peut fournir.

1 Travail utilisable

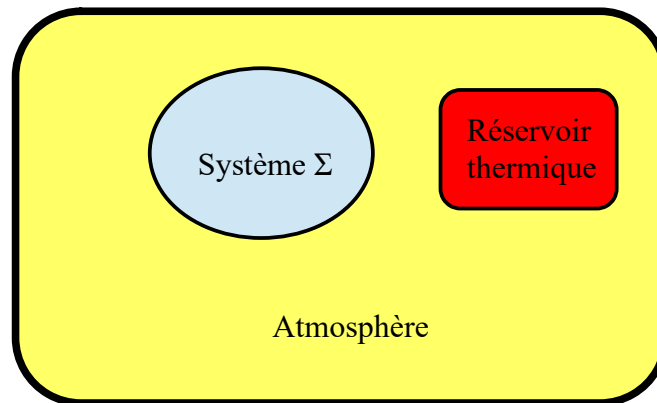
On écrit les deux principes :

$$dU = \delta W_{util} - P_a dV + \delta Q_a + \delta Q_{thermostat}$$

$$dS = \frac{\delta Q_a}{T_a} + \frac{\delta Q_{thermostat}}{T_{thermostat}} + \delta S_{créé}$$

On multiplie la deuxième équation par T_a et on élimine le paramètre Q_a entre les deux équations.

$$T_a dS = \delta Q_a + \delta Q_{thermostat} \frac{T_a}{T_{thermostat}} + T_a \delta S_{créé}$$



d'où :

$$dU + P_a dV - T_a dS = \delta W_{util} + \delta Q_{thermostat} \left(1 - \frac{T_a}{T_{thermostat}}\right) - T_a \delta S_{créé}$$

$$dX_U = \delta W_{util} + \delta X_Q - T_a \delta S_{créé}$$

$$\Delta X_U = W_{util} + X_Q - T_a S_{créé}$$

Le travail fourni à l'extérieur (autre que le travail des forces de pression avec l'atmosphère) ou travail utilisable $(-\delta W_{util})$ est tel que :

$$\boxed{(-W_{util}) = -\Delta X_U + X_Q - T_a S_{créé}}$$

Si la transformation est réversible, le travail utilisable $(-W_{util})$ est maximal :

$$\boxed{(-W_{util})_{rev} = -\Delta X_U + X_Q}$$

Le travail maximal utilisable est égal à la diminution d'exergie X_U du système augmenté de l'exergie thermique dans un processus réversible .

$$(-W_{util})_{rev} = (X_{U,initial} - X_{U,final}) + X_Q$$

2 Exergie thermique

Le contenu exergetique du transfert thermique ou transfert d'exergie thermique est défini par :

$$X_Q = Q_{\text{thermostat}} \left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{thermostat}}} \right)$$

Si $T_{\text{thermostat}}$ est infini alors $\left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{thermostat}}} \right) = 1$, le transfert thermique est équivalent à un transfert de travail (exergie pure).

3 Bilan d'exergie

Le bilan élémentaire d'exergie dans le cas étudié s'écrit :

dX_U	=	δW_{util}	+	δX_Q	-	$T_a \delta S_{\text{créé}}$
<i>accumulation</i>		<i>exergie pure</i>		<i>transfert</i>		<i>destruction</i>
<i>d'exergie</i>		<i>reçue par le</i>		<i>d'exergie</i>		<i>d'exergie</i>
<i>dans le système</i>		<i>système</i>		<i>thermique</i>		

4 Exemples

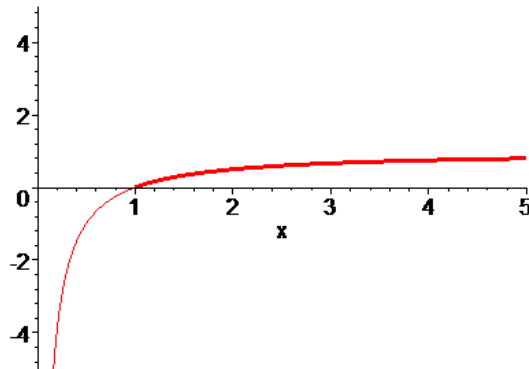
Exercice 1 :

Tracer la courbe donnant l'exergie thermique X_Q pour $|Q|=1J$ en fonction de $\frac{T_{thermostat}}{T_a}$.

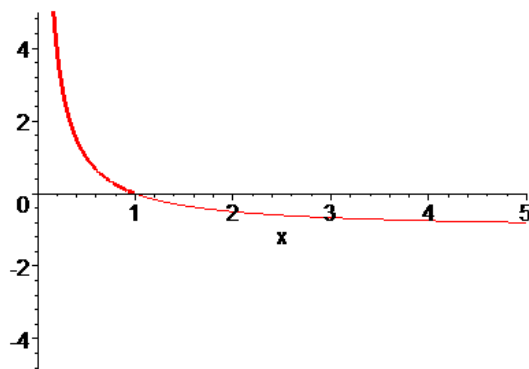
Commenter.

On pose $x = \frac{T_{thermostat}}{T_a}$ et on trace la courbe de l'exergie thermique X_Q en fonction de x .

1) Transfert thermique de la source vers le système : on a $Q=+1J$ (reçu par le système)



2) Transfert thermique du système vers la source : on a $Q=-1J$ (fourni par le système)



Une source à une température supérieure à celle du milieu ambiant possède de l'exergie. Il est en effet possible de faire fonctionner un moteur thermique entre cette source (considérée comme la source chaude) et le milieu ambiant (qui joue le rôle de source froide) et de récupérer du travail. Dans un transfert thermique, si la source fournit de l'énergie, « sa capacité à jouer le rôle de source chaude » diminue, elle fournit aussi de l'exergie. X_Q et Q sont de même signe. Du point de vue de la production de travail, l'exergie thermique fournie par la source chaude présente un intérêt d'autant plus grand que cette source est à température plus élevée (voir figure 1, partie de la courbe en trait fort).

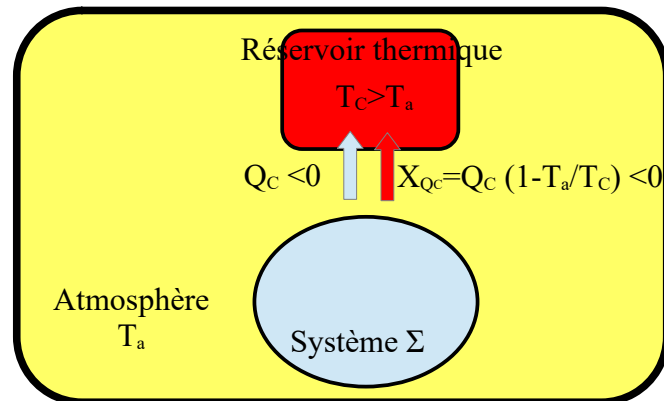
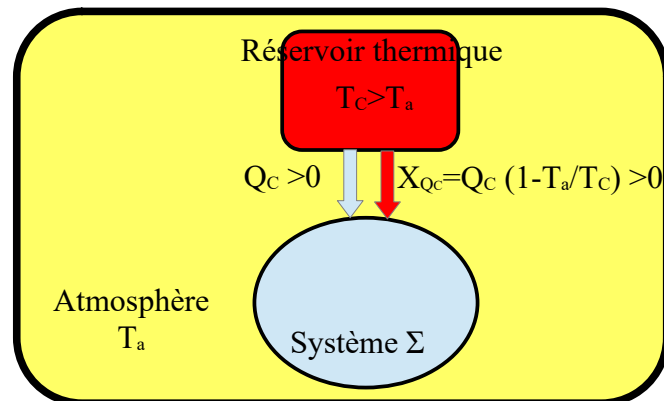
Une source à une température inférieure à celle du milieu ambiant possède aussi de l'exergie. Certes, il est en effet possible de faire fonctionner un moteur thermique entre cette source (considérée comme la source froide) et le milieu ambiant (qui joue le rôle de source chaude) et de récupérer du travail. En fait, la source froide est surtout intéressante pour son effet énergétique frigorifique. Dans le transfert thermique, elle fournit « du froid » c'est à dire qu'elle prend de l'énergie au système, « sa capacité à jouer le rôle de source froide » diminue, donc elle perd de l'exergie. X_Q et Q sont de signes opposés. Du point de vue de la réfrigération, l'exergie thermique fournie par la source froide est d'autant plus grande que la source est à température plus

basse (voir figure 2, partie de la courbe en trait fort).

Dans les deux transferts décrits ici la source fournit de l'exergie au système.

*Exercice 2 :**schématiser pour un transfert thermique le sens du flux d'énergie et le sens du flux d'exergie.*

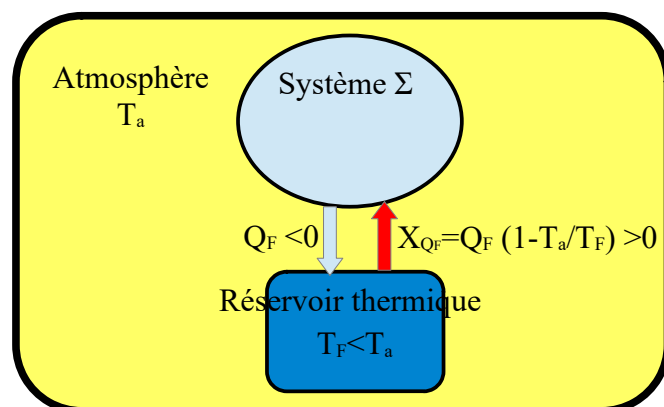
1) $T_{\text{thermostat}} > T_a$

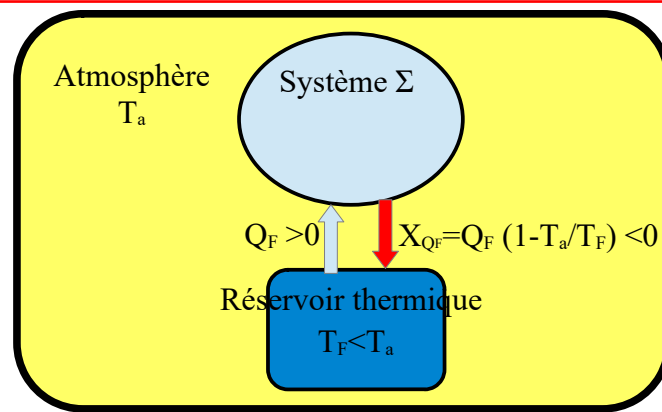


Une « source chaude » émet de l'exergie lorsqu'elle émet de l'énergie par transfert thermique.

Dans le cas $1 - \frac{T_a}{T_C} > 0$, les sens des transferts thermiques d'énergie et d'exergie sont identiques.

2) $T_{\text{thermostat}} < T_a$



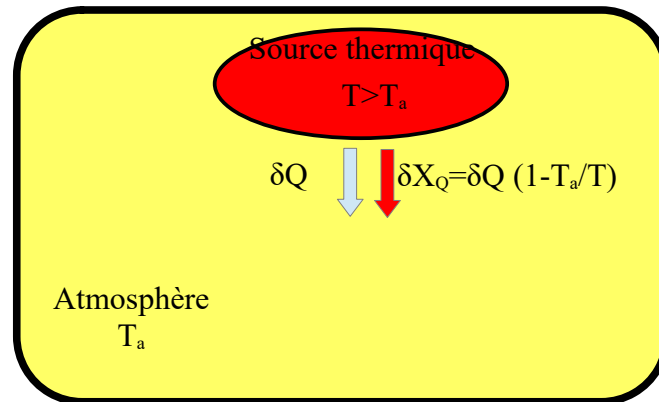


Une « source froide » reçoit de l'exergie lorsqu'elle émet de l'énergie par transfert thermique.

Dans le cas $1 - \frac{T_a}{T_F} < 0$, les sens des transferts thermiques d'énergie et d'exergie sont inverses.

*Exercice 3 :**on considère une source thermique finie.**Que se passe-t-il si on laisse cette source, en l'absence de contrainte, en présence de l'environnement.*

1) Source chaude



On considère une source thermique, de volume constant, de température $T > T_a$ d'énergie interne U , supérieure à l'énergie interne U_0 qu'elle posséderait en équilibre avec l'environnement. (Sur le schéma δQ désigne une grandeur positive et donc $\delta X_Q > 0$ est dans le même sens)

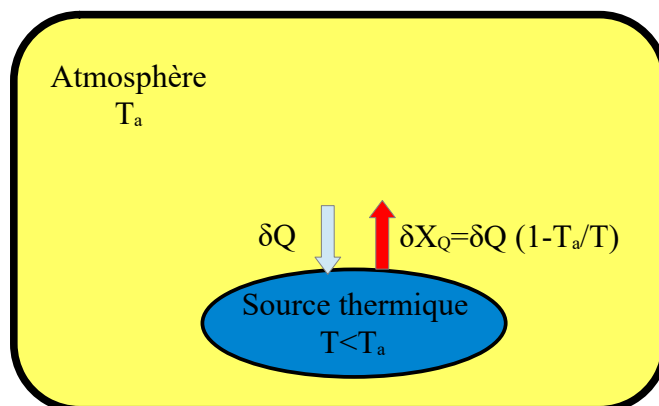
Son potentiel énergétique (par rapport à l'environnement) vaut $U - U_0 > 0$.

Son potentiel exergétique vaut $(U - U_0) - T_a(S - S_0) > 0$.

Si on laisse cette source en contact thermodynamique avec l'environnement, en l'absence de contrainte, cette source aura spontanément tendance à émettre l'énergie $U - U_0$ par transfert thermique Q vers l'environnement jusqu'à atteindre l'équilibre avec celui-ci. On aurait pu accompagner l'évolution naturelle du système pour en extraire le maximum d'exergie possible. Ici, toute son exergie X_Q sera détruite.

Cette source pouvait, par exemple, servir de source chaude pour un moteur thermique fonctionnant avec l'ambient. Ici, le potentiel travail moteur que l'on pouvait idéalement extraire de la source est détruit.

2) Source froide



On considère une source thermique, de volume constant, de température $T < T_a$ d'énergie interne U , inférieure à l'énergie interne U_0 qu'elle posséderait en équilibre avec l'environnement. (Sur le schéma δQ désigne une grandeur positive et donc $\delta X_Q < 0$ est dans le sens contraire)

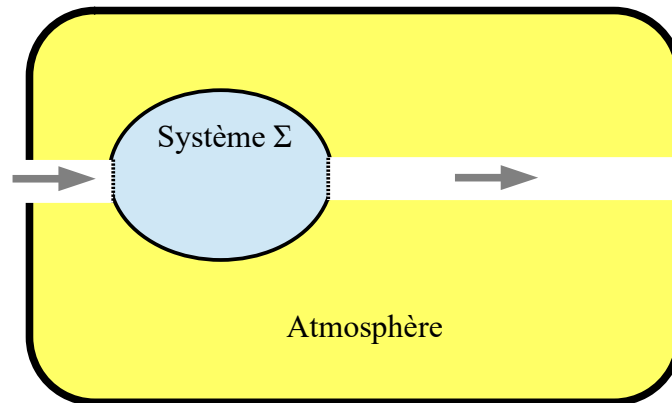
Son potentiel énergétique (par rapport à l'environnement) vaut $U - U_0 < 0$.

Son potentiel exergétique vaut $(U - U_0) - T_a(S - S_0) > 0$.

Si on laisse cette source en contact thermodynamique avec l'environnement, en l'absence de contrainte, cette source aura spontanément tendance à recevoir l'énergie $U - U_0$ par transfert thermique Q provenant de l'environnement jusqu'à atteindre l'équilibre avec celui-ci. On aurait pu accompagner l'évolution naturelle du système pour en extraire le maximum d'exergie possible, par exemple en utilisant ses capacités frigorifiques.

Il avait fallu du travail (de l'exergie) pour créer cette source froide. Ici, toute l'exergie X_Q de la source froide sera perdue.

C. Système ouvert en interaction avec l'atmosphère comportant une entrée et une sortie de fluide



On écrit les bilans (premier principe et deuxième principe) pour le système pour une transformation élémentaire. On note δQ_a le transfert thermique élémentaire reçu de l'atmosphère par le système. On étudie le cas particulier où le débit massique D est identique à l'entrée et à la sortie ($dm = D dt$). Le δW ne prend pas en compte le travail de transfert de masse déjà comptabilisé au niveau des enthalpies massiques dans la bilan.

1 Travail technique

$$dU = \delta W + \delta Q_a + h_{\text{entrée}} dm - h_{\text{sortie}} dm$$

$$dU = \delta W_{\text{tech}} - P_a dV + \delta Q_a + dU$$

Pour les machines, on utilise la notation δW_{tech} avec $\delta W = -P_a dV + \delta W_{\text{tech}}$.

(Si on doit tenir compte de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des fluides à l'entrée et à la sortie, il faut remplacer l'enthalpie massique h par l'enthalpie massique totale h_T)

et :

$$dS = \frac{\delta Q_a}{T_a} + s_{\text{entrée}} dm - s_{\text{sortie}} dm + \delta S_{\text{créé}}$$

On multiplie la deuxième équation par T_a et on élimine le paramètre Q_a entre les deux équations.

$$T_a dS = \delta Q_a + T_a s_{\text{entrée}} dm - T_a s_{\text{sortie}} dm + T_a \delta S_{\text{créé}}$$

d'où

$$dU + P_a dV - T_a dS = \delta W_{\text{tech}} + dm(h_{\text{entrée}} - T_a s_{\text{entrée}}) - dm(h_{\text{sortie}} - T_a s_{\text{sortie}}) - T_a \delta S_{\text{créé}}$$

$$dX_U = \delta W_{\text{tech}} + dm(h_{\text{entrée}} - T_a s_{\text{entrée}}) - dm(h_{\text{sortie}} - T_a s_{\text{sortie}}) - T_a \delta S_{\text{créé}}$$

Le travail technique élémentaire fourni à l'extérieur est tel que :

$$\boxed{(-\delta W_{\text{tech}}) = -dX_U + dm(h_{\text{entrée}} - T_a s_{\text{entrée}}) - dm(h_{\text{sortie}} - T_a s_{\text{sortie}}) - T_a \delta S_{\text{créé}}}$$

Si la transformation élémentaire est réversible, le travail élémentaire technique fourni $(-\delta W_{\text{tech}})$ est maximal :

$$\boxed{(-\delta W_{\text{tech}})_{\text{rev}} = -dX_U + dm(h_{\text{entrée}} - T_a s_{\text{entrée}}) - dm(h_{\text{sortie}} - T_a s_{\text{sortie}})}$$

Le travail technique fourni maximal est égal à la diminution d'exergie X_U du système augmenté des termes supplémentaires correspondant à des transferts d'exergie fluide par transfert de masse dans un processus réversible.

2 Exergie fluide

L'exergie fluide massique pour un flux de matière est déterminée par rapport à un état de référence où le fluide se trouve dans les conditions d'équilibre avec l'environnement.

$$x_H = (h - T_a s) - (h_0 - T_a s_0)$$

avec :

$$h_0 = h_0(T_a, P_a)$$

$$s_0 = s_0(T_a, P_a)$$

L'exergie fluide massique est définie par :

$$x_H = (h - h_0) - T_a (s - s_0)$$

3 Bilan d'exergie

Le bilan élémentaire d'exergie dans le cas étudié s'écrit :

dX_U	$=$	δW_{util}	$+$	$dm(h_{entrée} - T_a s_{entrée})$	$-$	$dm(h_{sortie} - T_a s_{sortie})$	$-$	$T_a \delta S_{créé}$
<i>accumulation</i>		<i>exergie pure</i>		<i>transferts</i>		<i>destruction</i>		<i>d'exergie</i>
<i>d'exergie</i>		<i>reçue par le</i>		<i>d'exergie</i>		<i>d'exergie</i>		<i>d'exergie</i>
<i>dans le système</i>		<i>système</i>		<i>fluide</i>				

4 Cas particulier du régime permanent

Si la machine fonctionne en régime permanent : $dX_U = 0$, $D = constante$, $x_{H,entrée} = constante$, $x_{H,sortie} = constante$.

On a :

$$(-\delta W_{tech}) = dm(h_{entrée} - T_a s_{entrée}) - dm(h_{sortie} - T_a s_{sortie}) - T_a \delta S_{créé}$$

qui, dans ce cas particulier, avec une seule entrée et une seule sortie, s'écrit aussi (puisque les références $h_0 - T_a s_0$ se simplifient)

$$(-\delta W_{tech}) = dm(x_{H,entrée} - x_{H,sortie}) - T_a \delta S_{créé}$$

$$(-W_{tech}) = m(x_{H,entrée} - x_{H,sortie}) - T_a S_{créé}$$

et :

$$(-W_{tech})_{rev} = m(x_{H,entrée} - x_{H,sortie})$$

Enfin, si le flux ressort dans les conditions d'équilibre avec l'atmosphère (T_a, P_a), alors $x_{H,sortie} = 0$ et :

$$(-W_{tech})_{MAX} = m x_{H,entrée}$$

5 Exemples

Exercice 1 :

*on considère un écoulement fluide de gaz parfait ($\gamma = \text{constante}$) dans l'état (P,T) .
Déterminer l'expression de l'exergie fluide massique du gaz.*

$$x_H = \Delta h - T_a \Delta s \quad \text{avec :}$$

$$\Delta h = h - h_0 = c_p (T - T_a)$$

$$\Delta s = s - s_0 = c_p \ln \frac{T}{T_a} - r \ln \frac{P}{P_a}$$

$$x_H = c_p (T - T_a) - T_a \left(c_p \ln \frac{T}{T_a} - r \ln \frac{P}{P_a} \right)$$

$$= T_a \left(c_p \left(\frac{T}{T_a} - 1 - \ln \frac{T}{T_a} \right) + r \ln \frac{P}{P_a} \right)$$

$$= r T_a \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{T}{T_a} - 1 - \ln \frac{T}{T_a} \right) + \ln \frac{P}{P_a} \right)$$

Exercice 2 :

on considère un flux de gaz parfait ($\gamma=1,4$) dans l'état (P, T) .

Tracer la courbe de x_H en fonction de $\frac{T}{T_a}$ pour différentes valeurs de $\frac{P}{P_a}$.

Commenter.

$$x_H = T_a \left(c_p \left(\frac{T}{T_a} - 1 - \ln \frac{T}{T_a} \right) + r \ln \frac{P}{P_a} \right)$$

Le terme $c_p T_a \left(\frac{T}{T_a} - 1 - \ln \frac{T}{T_a} \right)$, toujours positif peut être appelé exergie fluide massique thermique du gaz en écoulement et le terme $r T_a \ln \frac{P}{P_a}$ exergie fluide massique mécanique du gaz en écoulement. Ce second terme est négatif pour des gaz souspressurisés ($P < P_a$).

On pose :

$$z = \frac{x_H}{c_p T_a}$$

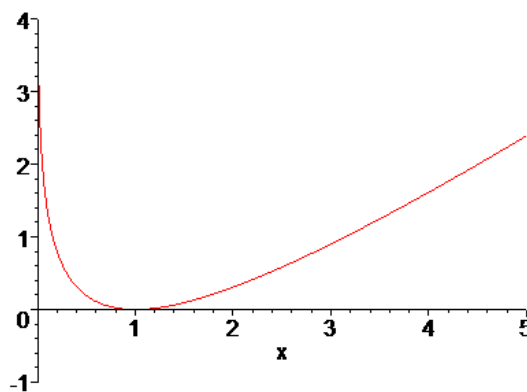
$$x = \frac{T}{T_a}$$

$$y = \frac{P}{P_a}$$

On a :

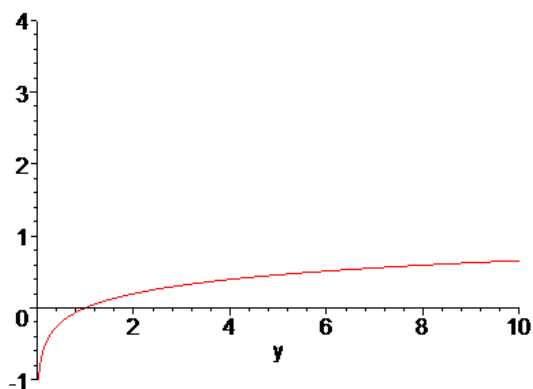
$$z = (x - 1 - \ln x) + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \ln y$$

On a précédemment tracé la courbe $z = (x - 1 - \ln x)$ correspondant à $P = P_a$ où ici à l'exergie thermique.



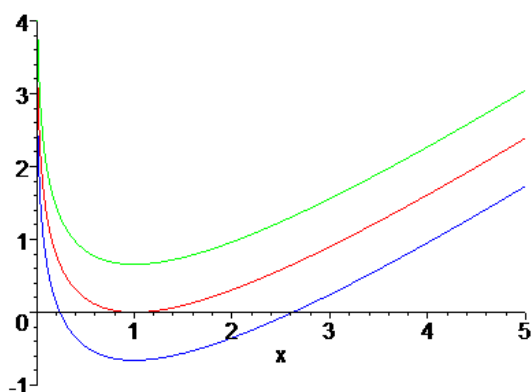
Exergie thermique en fonction de la température

On trace la courbe $z = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \ln y$ correspondant à $T = T_a$ où ici à l'exergie mécanique.



Exergie mécanique en fonction de la pression

Pour $P \neq P_a$ fixé, la représentation graphique de $z = \frac{x_H}{c_p T_a}$ en fonction de $x = \frac{T}{T_a}$ est donnée par une translation verticale de la courbe précédente : vers le haut si $P > P_a$ et vers le bas sinon. Lorsque $P < P_a$, on voit alors apparaître un certain domaine de température autour de T_a sur lequel l'exergie fluide peut être négative.



Exergie fluide (en vert : $P = 10 Pa$, en rouge : $P = Pa$, en bleu : $P = 0,10 Pa$)

Les gaz exploités dans les machines thermiques sont, souvent, « sous pression » dans les tuyaux et présentent, en pratique, une pression $P > P_a$.

*Exercice 3 :**on considère un flux de gaz parfait dans l'état (P, T_a) .**Commenter le signe de l'exergie massique.*

On a : $x_H = r T_a \ln \frac{P}{P_a}$.

1) Si le fluide se trouve dans les conditions $(P > P_a, T_a)$ avec une pression supérieure à la pression de l'environnement, le courant de fluide peut faire tourner une turbine et fournir à l'extérieur un travail positif avant de terminer en courant de fluide dans l'état mort (P_a, T_a) . L'exergie du flux $(P > P_a, T_a)$ est donc positive.

2) Si, au contraire, le fluide se trouve dans les conditions $(P < P_a, T_a)$ avec une pression inférieure à la pression de l'environnement, il faut appliquer au courant de fluide un travail extérieur à l'aide d'un compresseur si l'on veut comprimer le fluide jusqu'à la pression ambiante, le courant de fluide terminant dans l'état mort. Le travail fourni par le fluide est ici négatif. L'exergie du flux $(P < P_a, T_a)$ est donc négative.

D. Cas général

Dans le cas plus général (système ouvert avec plusieurs entrées et sorties de fluide, en interaction avec l'atmosphère et plusieurs sources thermiques, en l'absence de réactions chimiques), on obtient le bilan exergetique suivant :

$$d(U + P_a V - T_a S) = \delta W_{tech} + \sum_j \delta Q_j \left(1 - \frac{T_a}{T_j}\right) + \sum_i (h_i - T_a s_i) dm_i - T_a \delta S_{créé}$$

(dm_i est positif pour une entrée de fluide et négatif pour une sortie)

(δW_{tech} ne prend en compte ni le travail $-P_a dV$ ni le travail de transfert de masse aux entrées sorties)

Si on a à tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du système, il faut ajouter à $U + P_a V - T_a S$ cette énergie cinétique et cette énergie potentielle.

Si on a à tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des flux, il faut remplacer h_i par $h_{total,i}$.

VI. Rendement exergetique

A. Définitions

Il existe de nombreuses définitions du rendement exergetique η .

1 Première approche

$$\eta = \frac{\text{exergie souhaitée}}{\text{exergie dépensée}}$$

Cette définition ne convient pas toujours.

2 Deuxième approche

Définition générale souvent adoptée :

$$\eta = \frac{\text{exergie produite}}{\text{exergie consommée}} = \frac{\text{somme des exergies fournies par le système}}{\text{somme des exergies reçues par le système}} = \frac{\sum EX_{out}}{\sum EX_{in}}$$

(les termes dans les sommes doivent être positifs)

$$\eta = \frac{\text{somme des exergies reçues par le système} - \text{exergie détruite}}{\text{somme des exergies reçues par le système}}$$

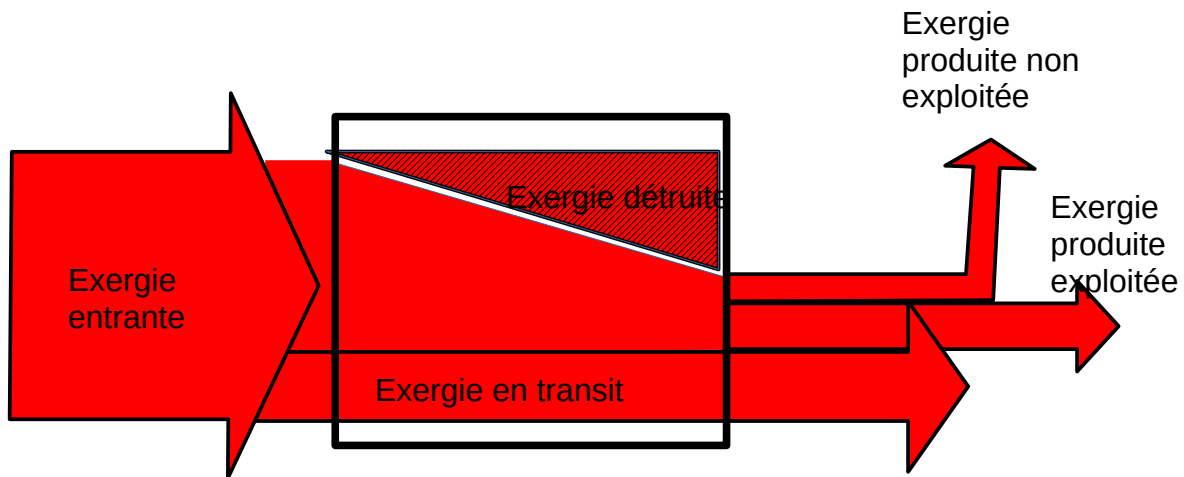
$$= 1 - \frac{\text{exergie détruite}}{\text{somme des exergies reçues par le système}}$$

Ce rendement est donc toujours compris entre 0 et 1

3 Critique

- Une définition plus adéquate doit prendre en compte que l'exergie entrante comporte deux parties :
 - l'exergie réellement consommée pour produire de l'exergie par conversion/transformation
 - l'exergie en transit non utilisée par le procédé et qui conserve sa forme énergétique en traversant le système.
- Pour l'exergie sortante, il faut aussi prendre en considération que toute l'exergie produite n'est pas nécessairement exploitée en totalité par l'utilisateur. Les pertes exergetiques comportent alors deux

termes : l'exergie détruite par les irréversibilités et l'exergie produite non exploitée.



B. Exemple : rendement exergetique de machines bithermes

Rappel :

Bilan exergetique :

$$d(U + P_a V - T_a S) = \delta W_{tech} + \sum_j \delta Q_j \left(1 - \frac{T_a}{T_j}\right) + \sum_i (h_i - T_a s_i) dm_i - T_a \delta S_{créé}$$

Pour un cycle d'une machine bitherme :

$$0 = W_{tech} + Q_{chaud} \left(1 - \frac{T_a}{T_{chaud}}\right) + Q_{froid} \left(1 - \frac{T_a}{T_{froid}}\right) - T_a S_{créé}$$

1 Cas particulier : l'une des deux sources est à la température T_a

a) Cycle moteur

Les grandeurs sont relatives à un cycle.

$$W_{tech} < 0 \quad Q_{chaud} > 0 \quad Q_{froid} < 0$$

La source froide est constituée par l'environnement $T_{froid} = T_a$.

Résultats de l'étude énergétique

L'efficacité énergétique du moteur vaut :

$$\varepsilon_m = \frac{(-W_{tech})}{Q_{chaud}}$$

L'efficacité maximale dans le cas du fonctionnement réversible est égale au facteur de Carnot θ_{chaud} :

$$\varepsilon_{m,MAX} = \left(1 - \frac{T_a}{T_{chaud}}\right) = \theta_{chaud}$$

Étude exergetique :

En mettant à gauche l'exergie fournie par le système et à droite l'exergie reçue par le système et le terme de destruction d'exergie $-T_a S_{créé}$:

$$(-W_{tech}) = Q_{chaud} \left(1 - \frac{T_a}{T_{chaud}}\right) - T_a S_{créé}$$

Le rendement exergetique du cycle est donné en faisant le rapport de l'exergie extraite sur l'exergie investie à la source chaude, soit :

$$\eta_{\text{moteur}} = \frac{(-W_{\text{tech}})}{Q_{\text{chaud}} \left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{chaud}}}\right)}$$

On obtient :

$$\eta_{\text{moteur}} = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_{m,MAX}} = \frac{\varepsilon_m}{\theta_{\text{chaud}}} \leq 1$$

(le rendement du moteur réversible est égal à 1)

b) Cycle inverse

Les grandeurs sont relatives à un cycle.

$$W_{\text{tech}} > 0 \quad Q_{\text{chaud}} < 0 \quad Q_{\text{froid}} > 0$$

♦ Thermopompe (pompe à « chaleur »)

La source froide est constituée par l'environnement $T_{\text{froid}} = T_a$.

Résultats de l'étude énergétique

L'efficacité énergétique de la pompe à « chaleur » (ou COP_c) vaut :

$$\varepsilon_c = \frac{(-Q_{\text{chaud}})}{W_{\text{tech}}}$$

L'efficacité maximale dans le cas du fonctionnement réversible est égale à :

$$\varepsilon_{c,MAX} = \frac{1}{1 - \frac{T_a}{T_{\text{chaud}}}} = \frac{1}{\theta_{\text{chaud}}}$$

Étude exergetique :

En mettant à gauche l'exergie fournie par le système et à droite l'exergie reçue par le système et le terme de destruction d'exergie $-T_a S_{\text{créé}}$:

$$(-Q_{\text{chaud}}) \left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{chaud}}}\right) = W_{\text{tech}} - T_a S_{\text{créé}}$$

Le rendement exergetique du cycle est donné en faisant le rapport de l'exergie fournie à la source chaude sur l'exergie reçue en travail, soit :

$$\eta_{\text{thermopompe}} = \frac{(-Q_{\text{chaud}}) \left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{chaud}}}\right)}{W_{\text{tech}}}$$

On obtient :

$$\eta_{\text{thermopompe}} = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{c,MAX}} = \varepsilon_c \theta_{\text{chaud}} \leq 1$$

(le rendement de la thermopompe réversible est égal à 1)

♦ Frigopompe (réfrigérateur)

Ici, l'environnement ne constitue pas la source froide mais la source chaude $T_{\text{chaud}} = T_a$.

Résultats de l'étude énergétique

L'efficacité énergétique du réfrigérateur (ou EER ou COP_f) vaut :

$$\varepsilon_f = \frac{Q_{froid}}{W}$$

L'efficacité maximale dans le cas du fonctionnement réversible est égale à :

$$\varepsilon_{f,MAX} = \frac{1}{\frac{T_a}{T_{froid}} - 1} = \frac{1}{(-\theta_{froid})}$$

(le facteur de Carnot est ici négatif)

Étude exergetique :

En mettant à gauche l'exergie fournie par le système et à droite l'exergie reçue par le système et le terme de destruction d'exergie $-T_a S_{créé}$:

$$Q_{froid} \left(\frac{T_a}{T_{froid}} - 1 \right) = W_{tech} - T_a S_{créé}$$

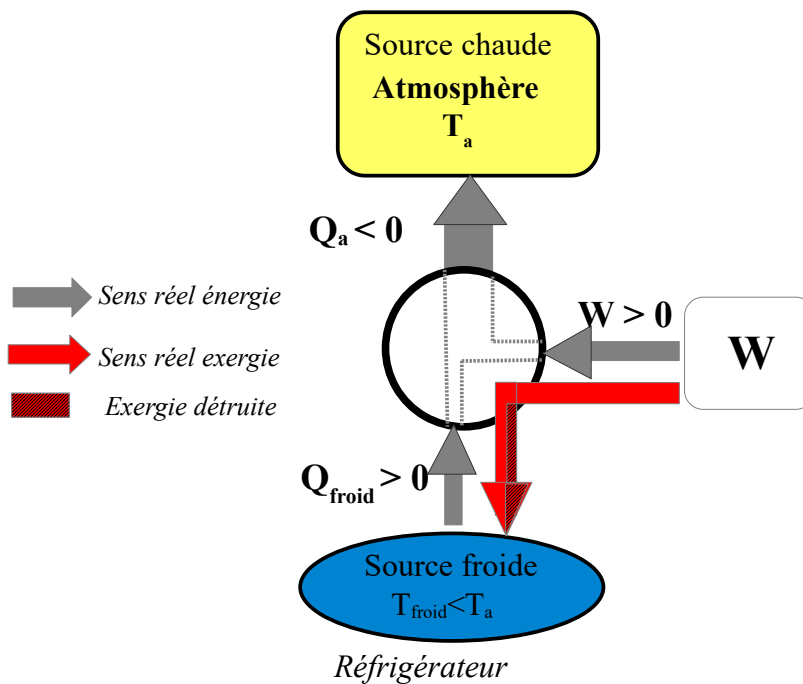
Le rendement exergetique du cycle est donné en faisant le rapport de l'exergie fournie à la source froide sur l'exergie reçue en travail, soit :

$$\eta_{frigopompe} = \frac{Q_{froid} \left(\frac{T_a}{T_{froid}} - 1 \right)}{W_{tech}}$$

On obtient :

$$\eta_{frigopompe} = \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_{f,MAX}} = \varepsilon_f \times (-\theta_{froid}) \leq 1$$

(le rendement de la frigopompe réversible est égal à 1)

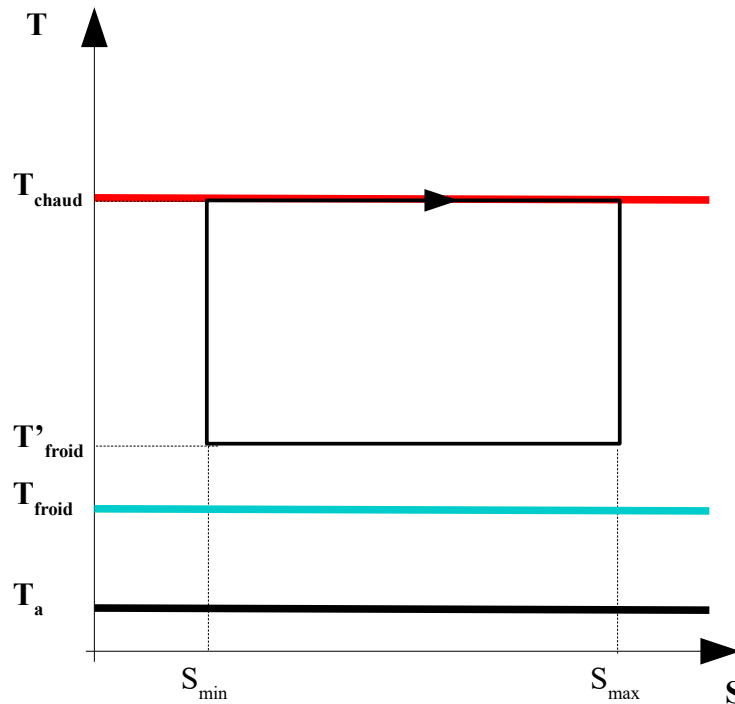


2 Cas de cogénération

Cycle bitherme moteur à cogénération

Le cycle est un cycle de Carnot, supposé sans dissipation, donc réversible, entre les températures T_{chaud} et

T'_{froid} . Le système fournit donc du travail.



Lorsque $T_{froid} > T_a$, l'énergie Q_{froid} fournie par le moteur présente encore de l'exergie. On étudie ici un cycle bitherme moteur à cogénération. L'énergie Q_{froid} est utilisée pour le chauffage. Le principe de fourniture simultanée d'énergie mécanique et d'énergie interne est appelé cogénération.

Les grandeurs relatives à un cycle sont :

$$W_{tech} < 0 \quad Q_{chaud} > 0 \quad Q_{froid} < 0$$

Étude énergétique

Le bilan énergétique s'écrit :

$$0 = W_{tech} + Q_{chaud} + Q_{froid}$$

L'efficacité énergétique se définit ici par :

$$\varepsilon = \frac{(-W_{tech}) + (-Q_{froid})}{Q_{chaud}}$$

$$\varepsilon = 1$$

Cette définition n'apporte donc rien d'intéressant.

Étude exergetique :

On imagine l'exemple théorique suivant : le cycle est un cycle de Carnot, la source chaude est à la température T_{chaud} . La température la plus basse du cycle est T'_{froid} . Les transformations du fluide décrivant le cycle sont sans dissipation (réversibles). L'énergie Q_{froid} dégagée au niveau de la source froide est fournie au fluide caloporteur du réseau de chauffage à la température $T_{froid} > T_a$.

Le transfert thermique Q_{froid} de T'_{froid} à T_{froid} entraîne une dévalorisation de l'énergie et donc une destruction d'exergie. On suppose qu'il n'existe aucune autre irréversibilité (ni dissipation, ni dévalorisation) donc aucune autre destruction d'exergie .

Pour un cycle, le bilan exergetique s'écrit, en mettant à gauche l'exergie fournie par le système et à droite

l'exergie reçue par le système et le terme de destruction d'exergie $-T_a S_{\text{créé}}$:

$$(-W_{\text{tech}}) + (-X_{Q_{\text{froid}}}) = X_{Q_{\text{chaud}}} - T_a S_{\text{créé}}$$

1) Le travail (exergie pure) fourni par le cycle (réversible) est obtenu en utilisant le facteur de Carnot soit :

$$(-W_{\text{tech}}) = \left(1 - \frac{T'_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}\right) Q_{\text{chaud}}$$

2) Le transfert thermique Q_{froid} vaut donc :

$$(-Q_{\text{froid}}) = W_{\text{tech}} + Q_{\text{chaud}}$$

$$(-Q_{\text{froid}}) = \frac{T'_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} Q_{\text{chaud}}$$

L'exergie fournie au réseau de chauffage de température T_{froid} par le moteur à cogénération vaut donc :

$$(-X_{Q_{\text{froid}}}) = (-Q_{\text{froid}}) \left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{froid}}}\right)$$

3) L'exergie reçue de la source chaude vaut :

$$(X_{Q_{\text{chaud}}}) = Q_{\text{chaud}} \left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{chaud}}}\right)$$

4) L'exergie détruite, $T_a S_{\text{créé}}$ (dévalorisation au cours du transfert thermique) peut se déterminer par un bilan d'exergie lors du transfert :

Exergie reçue par le réseau de chauffage = Exergie fournie par le moteur thermique - $T_a S_{\text{créé}}$

$$(-Q_{\text{froid}}) \left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{froid}}}\right) = (-Q_{\text{froid}}) \left(1 - \frac{T_a}{T'_{\text{froid}}}\right) - T_a S_{\text{créé}}$$

$$T_a S_{\text{créé}} = T_a (-Q_{\text{froid}}) \left(\frac{1}{T_{\text{froid}}} - \frac{1}{T'_{\text{froid}}}\right)$$

Le bilan exergetique devient (on peut ici vérifier la cohérence des calculs précédents) :

$$(-W_{\text{tech}}) + (-X_{Q_{\text{froid}}}) = X_{Q_{\text{chaud}}} - T_a S_{\text{créé}}$$

$$\left(1 - \frac{T'_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}\right) Q_{\text{chaud}} + (-Q_{\text{froid}}) \left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{froid}}}\right) = Q_{\text{chaud}} \left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{chaud}}}\right) - T_a (-Q_{\text{froid}}) \left(\frac{1}{T_{\text{froid}}} - \frac{1}{T'_{\text{froid}}}\right)$$

$$\left(1 - \frac{T'_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}\right) Q_{\text{chaud}} + \frac{T'_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} Q_{\text{chaud}} \left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{froid}}}\right) = Q_{\text{chaud}} \left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{chaud}}}\right) - T_a \frac{T'_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} Q_{\text{chaud}} \left(\frac{1}{T_{\text{froid}}} - \frac{1}{T'_{\text{froid}}}\right)$$

Le rendement exergetique du cycle à cogénération est donc :

$$\eta_{\text{moteur-cogénération}} = \frac{(-W_{\text{tech}}) + (-X_{Q_{\text{froid}}})}{X_{Q_{\text{chaud}}}}$$

$$= 1 - \frac{T_a S_{\text{créé}}}{X_{Q_{\text{chaud}}}}$$

$$= 1 - \frac{T_a}{T_{\text{froid}}} \frac{(T'_{\text{froid}} - T_{\text{froid}})}{(T_{\text{chaud}} - T_a)}$$

$$= \frac{T_{\text{froid}} T_{\text{chaud}} - T_a T'_{\text{froid}}}{T_{\text{froid}} (T_{\text{chaud}} - T_a)}$$

• Le cas sans dissipation et sans dévalorisation (ici on a donc en plus $T_{\text{froid}} = T'_{\text{froid}}$) donne

$$\eta_{\text{moteur-cogénération}} = 1$$

- On étudie le cas sans dissipation et sans cogénération (on a $T_{\text{froid}} = T_a$) mais avec dévalorisation à basse température.

L'efficacité énergétique se définit par :

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{(-W_{\text{tech}})}{Q_{\text{chaud}}} \\ &= 1 - \frac{T'_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}\end{aligned}$$

puisque le cycle lui-même est supposé sans dissipation, donc réversible, entre les températures T'_{froid} et T_{chaud} .

Le rendement exergetique devient :

$$\eta = \frac{T_{\text{chaud}} - T'_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}} - T_a}$$

Si T_{chaud} se rapproche de T'_{froid} , ε et η tendent vers zéro.

C. Exemple : rendement exergetique du chauffage électrique

1 Préliminaire

On considère une résistance électrique qui chauffe un gaz parfait à volume constant. On considère le système fermé et adiabatique : gaz parfait + résistance électrique.

1. Bilan énergétique

(On néglige la variation d'énergie interne de la résistance)

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{gaz}} + \Delta U_{\text{résistance}} &= W_{\text{elec}} \\ \Delta U_{\text{gaz}} &= W_{\text{elec}} \quad \text{soit :} \\ Q &= W_{\text{elec}} \\ nC_{Vm}(T_{\text{final}} - T_{\text{initial}}) &= W_{\text{elec}}\end{aligned}$$

L'efficacité énergétique du chauffage vaut :

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{\Delta U_{\text{gaz}}}{W_{\text{elec}}} \\ \varepsilon &= 100\%\end{aligned}$$

Cette valeur reflète que cette notion d'efficacité est insuffisante ou même trompeuse (voir rendement exergetique)

2. Bilan entropique

(On néglige la variation d'entropie de la résistance)

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{résistance}} &= S_{\text{créé}} \\ \Delta S_{\text{gaz}} &= S_{\text{créé}} \\ nC_{Vm} \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{initial}}} &= S_{\text{créé}}\end{aligned}$$

3. Bilan exergetique

L'exergie reçue par le gaz vaut :

$$\begin{aligned}\Delta X_U &= \Delta(U + P_a V - T_a S) \\ &= \Delta U - T_a \Delta S\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta X_U &= n C_{Vm} (T_{final} - T_{initial}) - T_a n C_{Vm} \ln \frac{T_{final}}{T_{initial}} \\ &= n C_{Vm} \left(T_{final} - T_{initial} - T_a \ln \frac{T_{final}}{T_{initial}} \right)\end{aligned}$$

Le bilan exergetique s'écrit :

$$\Delta X_U = W_{elec} - T_a S_{créé}$$

d'où le rendement exergetique pour ce chauffage :

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\Delta X_U}{W_{elec}} \\ \eta &= \frac{n C_{Vm} \left(T_{final} - T_{initial} - T_a \ln \frac{T_{final}}{T_{initial}} \right)}{n C_{Vm} (T_{final} - T_{initial})} \\ \eta &= 1 - \frac{T_a}{T_{final} - T_{initial}} \ln \frac{T_{final}}{T_{initial}}\end{aligned}$$

A.N.

On suppose $T_{initial} = T_a$ avec $T_a = 0^\circ C$

$$\eta = 1 - \frac{T_a}{T_{final} - T_a} \ln \frac{T_{final}}{T_a}$$

1) $T_{final} = 20^\circ C$

$$\eta = 1 - \frac{273}{293 - 273} \ln \frac{293}{273}$$

$$\eta = 3,5\%$$

2) $T_{final} = 60^\circ C$

$$\eta = 1 - \frac{273}{333 - 273} \ln \frac{333}{273}$$

$$\eta = 9,6\%$$

La conversion d'énergie électrique en énergie interne à basse température entraîne une dégradation très importante. Par exemple, le chauffage électrique d'une maison conduit à un gaspillage énorme.

2 Chauffage d'une maison en régime permanent

On maintient à $T_{local} = 20^\circ C$ un local. La température extérieure est $T_{extérieure} = T_a = 0^\circ C$. La puissance $\dot{Q} > 0$ reçue par le local de la part du système de chauffage doit donc compenser la puissance $\dot{Q}_{local \rightarrow extérieur}$ transférée par le local à l'extérieur.

a) Chauffage électrique direct

Le chauffage est effectué grâce à un radiateur électrique.

Le système considéré est le radiateur.

Bilan d'énergie

Puisque le régime est permanent, l'énergie interne du radiateur ne change pas $\dot{U} = \frac{dU}{dt} = 0$. Le radiateur reçoit la puissance électrique P_{elec} et la convertit par l'effet Joule en puissance \dot{Q} (\dot{Q} désigne une

puissance en convention « fournie » par le système radiateur).

$$\dot{U} = P_{\text{elec}} - \dot{Q}$$

$$0 = P_{\text{elec}} - \dot{Q}$$

$$\dot{Q} = P_{\text{elec}}$$

L'efficacité énergétique vaut :

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}}{P_{\text{elec}}}$$

$$\varepsilon = 100\%$$

On remarquera que l'efficacité du chauffage électrique est de 100 % quel que soit l'appareil de chauffage électrique utilisé. Cette grandeur n'a pas beaucoup d'utilité ici. Quelle que soit la publicité, aucun chauffage électrique n'a une efficacité énergétique supérieure à celle d'un autre...

Bilan exergétique

$$\left(1 - \frac{T_a}{T_{\text{local}}}\right) \dot{Q} = P_{\text{elec}} - T_a \frac{\delta S_{\text{créé}}}{dt}$$

Le rendement exergétique vaut donc :

$$\eta = \frac{\left(1 - \frac{T_a}{T_1}\right) \dot{Q}}{P_{\text{elec}}}$$

$$\eta = \left(1 - \frac{T_a}{T_1}\right)$$

A.N.

$$\eta = \left(1 - \frac{273}{293}\right)$$

$$\eta = 6,8\%$$

Cette valeur est faible. Le chauffage électrique est catastrophique sur le plan exergétique. On pourra remarquer que si l'on tient compte d'un rendement exergétique de 40 % pour obtenir l'énergie électrique nécessaire à partir d'un combustible fossile ou nucléaire, le rendement exergétique global du chauffage électrique tombe à 3% environ...

b) Autre mode de chauffage (étude simplifiée)

♦ Chauffage à l'aide d'une source thermique.

On dispose d'une réserve d'eau maintenue à la température $T_{\text{chaud}} = 60^\circ\text{C}$. Cette source d'eau chaude alimente un radiateur qui transfère de l'énergie au local pour le maintenir à $T_{\text{local}} = 20^\circ\text{C}$ (pour simplifier l'approche, on admet que la température de l'eau dans le radiateur est partout égale à $T_{\text{chaud}} = 60^\circ\text{C}$). On a $T_{\text{extérieure}} = T_a = 0^\circ\text{C}$.

Le système considéré est le radiateur. On désigne par $\dot{Q}_{\text{radiateur}}$ la puissance reçue par le radiateur en provenance de la source.

Bilan énergétique

$$\dot{U} = \dot{Q}_{\text{radiateur}} - \dot{Q}$$

$$0 = \dot{Q}_{\text{radiateur}} - \dot{Q}$$

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{\text{radiateur}}$$

L'efficacité énergétique vaut 100% .

Bilan exergétique

$$\left(1 - \frac{T_a}{T_{local}}\right) \dot{Q} = \left(1 - \frac{T_a}{T_{chaud}}\right) \dot{Q}_{radiateur} - T_a \frac{\delta S_{créé}}{dt}$$

Rendement exergetique :

$$\eta_1 = \frac{\left(1 - \frac{T_a}{T_{local}}\right) \dot{Q}}{\left(1 - \frac{T_a}{T_{chaud}}\right) \dot{Q}_{radiateur}}$$

$$\eta_1 = \frac{\left(1 - \frac{T_a}{T_{local}}\right)}{\left(1 - \frac{T_a}{T_{chaud}}\right)}$$

A.N.

$$\eta_1 = \frac{\left(1 - \frac{273}{293}\right)}{\left(1 - \frac{273}{333}\right)}$$

$$\eta_1 = 38\%$$

Cette valeur est bien plus élevée que celle obtenue avec le chauffage électrique. Il ne faut pas oublier la nécessité de produire de l'eau à 60°C . On peut par exemple utiliser de l'énergie rejetée avec un système de cogénération. Pour une comparaison plus valable, il faut donc tenir compte du rendement exergetique concernant le maintien de la source thermique.

Ici, on prend l'exemple d'une pompe à « chaleur ».

♦ Pompe à « chaleur »

La pompe à chaleur chauffe une réserve d'eau à la température $T_{chaud} = 60^\circ\text{C}$. Elle fonctionne entre cette source chaude à $T_{chaud} = 60^\circ\text{C}$ et la source froide à $T_{extérieure} = T_a$. La thermopompe reçoit la puissance P_{elec} .

Bilan énergétique

On étudie la pompe à « chaleur » en régime permanent.

$$0 = \dot{Q}_{chaud} + \dot{Q}_{froid} + P_{elec}$$

$$(-\dot{Q}_{chaud}) = \dot{Q}_{froid} + P_{elec}$$

(de plus si on considère la source chaude, on aura :

$$0 = (-\dot{Q}_{chaud}) - \dot{Q}_{radiateur}$$

L'efficacité énergétique est :

$$\varepsilon_c = \frac{(-\dot{Q}_{chaud})}{P_{elec}}$$

$$\varepsilon_c = \frac{\dot{Q}_{radiateur}}{P_{elec}}$$

On a vu précédemment que :

$$\varepsilon_{c,MAX} = \frac{1}{1 - \frac{T_a}{T_{chaud}}}$$

A.N.

$$\varepsilon_{c,MAX} = \frac{1}{1 - \frac{273}{333}}$$

$$\varepsilon_{c,MAX} = 5,6$$

On prendra ici $\varepsilon_c = 4,0$

Bilan exergetique (régime permanent)

$$(-\dot{Q}_{chaud})\left(1 - \frac{T_a}{T_{chaud}}\right) = \dot{Q}_{froid}\left(1 - \frac{T_a}{T_{extérieur}}\right) + P_{élec} - T_a \frac{\delta S_{créé}}{dt}$$

$$\dot{Q}_{radiateur}\left(1 - \frac{T_a}{T_{chaud}}\right) = P_{élec} - T_a \frac{\delta S_{créé}}{dt}$$

Rendement exergetique :

$$\eta_2 = \frac{\left(1 - \frac{T_a}{T_{chaud}}\right) \dot{Q}_{radiateur}}{P_{élec}}$$

$$\eta_2 = \left(1 - \frac{T_a}{T_{chaud}}\right) \varepsilon_c$$

A.N.

$$\eta_2 = \left(1 - \frac{273}{333}\right) \times 4,0$$

$$\eta_2 = 0,72$$

Le rendement exergetique global du chauffage vaut :

$$\eta = \eta_1 \eta_2$$

A.N.

$$\eta = 0,38 \times 0,72$$

$$\eta = 27 \%$$

VII. Conclusion

D'un point de vue thermodynamique, le commerce de l'énergie ne devrait-il pas faire intervenir l'achat ou la vente d'exergie ?

BIBLIOGRAPHIE

Lucien BOREL. Thermodynamique et énergétique. Volume 1. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2011.

Chap 12 : Changements d'état (corps pur)

On a initié auparavant l'étude des changements d'état (voir chap VII, partie III : Système fermé biphasé pour un corps pur).

Soit un système en équilibre thermodynamique. Si les grandeurs intensives sont des fonctions continues des variables d'espace, le système est constitué d'une seule phase. Si toutes les grandeurs intensives sont uniformes, il s'agit d'une phase homogène (exemple : solution parfaitement agitée pour que les concentrations soient uniformes). Un système constitué de plusieurs phases est hétérogène.

Lors d'un changement d'état (transition de phase) certaines grandeurs intensives subissent une variation soudaine, au cours de l'évolution du système d'un état d'équilibre à un autre.

I. Relation entre T et P lors d'un équilibre biphasé

Dans la vie courante, on peut observer des changements d'état semblant se dérouler à pression constante et à température constante :

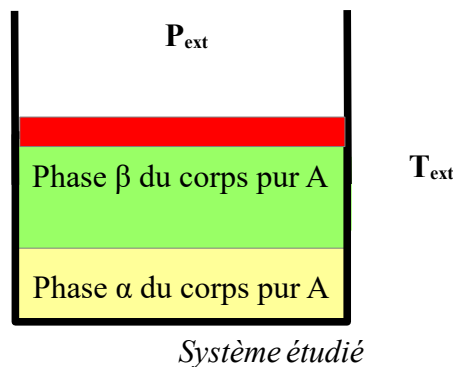
exemple 1 : glace fondant dans un verre d'eau, à une température d'environ 0°C sous la pression atmosphérique

exemple 2 : eau bouillant à environ 100°C sous la pression atmosphérique.

Ces observations approchées doivent, certes, être confirmées par une étude plus scientifique.

A. Enthalpie libre pour un système biphasé

Dans un premier temps, on se placera à température constante et à pression constante. On supposera un système fermé (remarquer que dans la vie courante, par exemple, l'eau en train de bouillir ne constitue pas un système fermé). On supposera l'existence initiale de deux phases d'un corps pur A, quitte à démontrer ensuite que cette coexistence de deux phases dans ces conditions ne peut perdurer (remarquer aussi que dans la vie courante, l'eau en train de bouillir ou de fondre n'est pas un corps pur).



La fonction thermodynamique adaptée pour une évolution à P et T constants est l'enthalpie libre G .

1 Bilan pour ΔG

Le seul travail à prendre en compte ici est celui des forces pressantes.

On travaille à P et T constants. La transformation finie réelle est monobare et monotherme. On pose $P_{initial} = P_{final} = P_{ext}$ et $T_{initial} = T_{final} = T_{ext}$.

$$\begin{aligned}
 G &= U + PV - TS \\
 \Delta G &= \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) \\
 &= W + Q + \Delta(PV) - \Delta(TS)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -P_{\text{ext}} \Delta V + T_{\text{ext}} S_e + \Delta(PV) - \Delta(TS) \\
 \Delta G_{T,P} &= -P_{\text{ext}} \Delta V + T_{\text{ext}} S_e + P_{\text{ext}} \Delta V - T_{\text{ext}} \Delta S \\
 &= -P_{\text{ext}} \Delta V + T_{\text{ext}} S_e + P_{\text{ext}} \Delta V - T_{\text{ext}} (S_e + S_{\text{créé}}) \\
 &= -T_{\text{ext}} S_{\text{créé}} \\
 \Delta G_{T,P} &= -T_{\text{ext}} S_{\text{créé}} \leq 0
 \end{aligned}$$

Dans une transformation spontanée irréversible, à T et P constants, on a : $S_{\text{créé}} > 0$, G ne peut que diminuer. L'évolution spontanée se termine quand il n'y a plus de possibilité de création d'entropie.

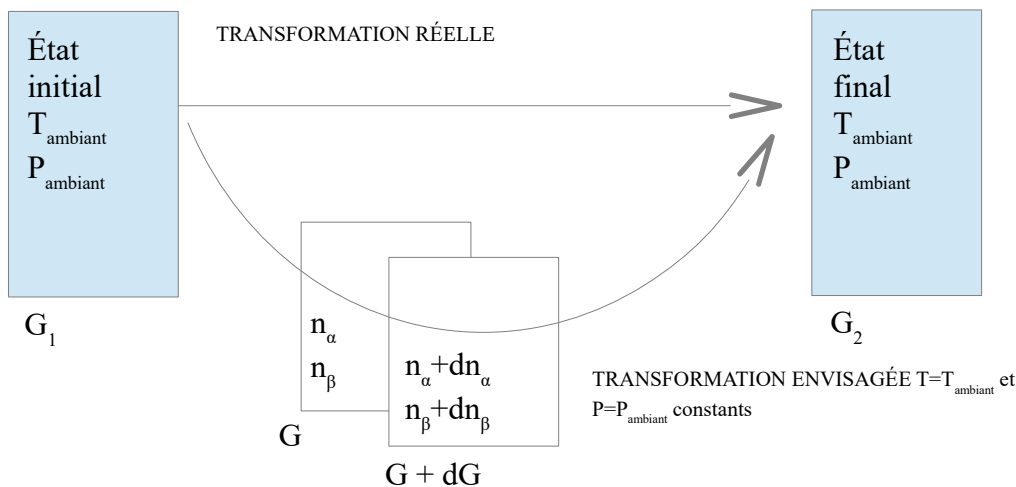
G est minimal à l'équilibre thermodynamique pour la transformation monobare et monotherme d'un système fermé.

Si la transformation est de plus isobare avec $P = P_{\text{ext}}$ (il n'y a pas d'irréversibilité mécanique) et isotherme avec $T = T_{\text{ext}}$ (il n'y a pas d'irréversibilité thermique), l'évolution pourra néanmoins être irréversible. Selon les valeurs de P et T un changement d'état pourra être irréversible et donc donner lieu à une création d'entropie. Il pourra aussi être réversible pour les « bonnes » valeurs de P et T .

2 Expression pour $\Delta G_{T,P}$ pour l'évolution d'un système biphasé

Pour obtenir l'expression de ΔG , il faut écrire l'expression de la variation élémentaire dG et intégrer de l'état initial à l'état final.

On imagine une transformation quasistatique quelconque pour le système biphasé. La variation élémentaire de la température est dT , celle de la pression est dP . Le nombre de moles de la phase α varie de dn_α et le nombre de moles de la phase β de dn_β .



$$G = G_\alpha + G_\beta$$

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta$$

avec :

$$dG_\alpha(T, P, n_\alpha) = -S_\alpha dT + V_\alpha dP + \mu_\alpha(T, P) dn_\alpha$$

$$dG_\beta(T, P, n_\beta) = -S_\beta dT + V_\beta dP + \mu_\beta(T, P) dn_\beta$$

$$\begin{aligned}
 dG(T, P, n_\alpha, n_\beta) &= -(S_\alpha + S_\beta) dT + (V_\alpha + V_\beta) dP + \mu_\alpha(T, P) dn_\alpha + \mu_\beta(T, P) dn_\beta \\
 &= -S dT + V dP + \mu_\alpha(T, P) dn_\alpha + \mu_\beta(T, P) dn_\beta
 \end{aligned}$$

La transformation imaginaire envisagée est isobare $P = P_{\text{ext}} = \text{constante}$ et isotherme $T = T_{\text{ext}} = \text{constante}$. Il n'y a pas d'irréversibilité thermique, ni d'irréversibilité mécanique. La seule cause d'irréversibilité à

envisager est le changement d'état.

$$dG_{T,P} = \mu_{\alpha}(T,P) dn_{\alpha} + \mu_{\beta}(T,P) dn_{\beta}$$

(Remarque :

On peut travailler en grandeurs massiques. En notant g une enthalpie libre massique, on aura :

$$dG_{T,P} = g_{\alpha}(T,P) dm_{\alpha} + g_{\beta}(T,P) dm_{\beta})$$

B. Évolution du système biphasé

En adoptant le formalisme de la réaction chimique à T et P constants pour un changement d'état, on envisage d'étudier le système physique suivant :

$$\begin{array}{lcl} A(\text{phase } \alpha) & = & A(\text{phase } \beta) \\ \text{moles initial} & : & n_{\alpha 0} \qquad \qquad n_{\beta 0} \\ \text{moles avancement } \xi & : & n_{\alpha 0} - \xi \qquad \qquad n_{\beta 0} + \xi \end{array}$$

ξ désigne l'avancement au cours de la transformation quasistatique imaginaire.

On a :

$$n_{\alpha} + n_{\beta} = n = \text{constante}$$

$$dn_{\beta} = -dn_{\alpha} = d\xi$$

et donc l'expression de $dG_{T,P}(\xi)$ est la suivante:

$$dG_{T,P}(\xi) = (\mu_{\beta}(T,P) - \mu_{\alpha}(T,P)) d\xi$$

avec, en tenant compte du bilan pour $dG_{T,P}$:

$$dG_{T,P} \leq 0$$

1 Rupture d'équilibre et changement d'état irréversible

1. Si $\mu_{\beta}(T,P) > \mu_{\alpha}(T,P)$ on aura donc $d\xi < 0$ pour que $dG_{T,P} < 0$. Il y a un courant spontané (irréversible) de molécules A de la *phase* β ou le potentiel chimique est plus grand vers la *phase* α ou le potentiel chimique est plus petit.
2. Si $\mu_{\beta}(T,P) < \mu_{\alpha}(T,P)$ on aura donc $d\xi > 0$ pour que $dG_{T,P} < 0$. Il y a un courant spontané (irréversible) de molécules A de la *phase* α ou le potentiel chimique est plus grand vers la *phase* β ou le potentiel chimique est plus petit.

Il existe dans ces deux cas un courant de molécules de la phase de potentiel chimique plus élevé vers la phase de potentiel chimique plus faible. Ce courant s'arrête lorsqu'il n'y a plus de molécules dans la phase de potentiel chimique plus élevé. À « l'équilibre » (au sens ici de : « il ne se passe plus rien ») une phase aura disparu. Notre hypothèse de départ envisageant un système comportant deux phases est mise en échec. Il y a eu rupture irréversible, l'une des deux phases a disparu.

2 Relation à l'équilibre de phases et changement d'état réversible

Si $\mu_{\beta}(T,P) = \mu_{\alpha}(T,P)$, G est minimal, on a atteint l'équilibre physique entre les deux phases. L'équation :

$$\boxed{\mu_{\alpha}(T,P) = \mu_{\beta}(T,P)}$$

nous donne la relation entre T et P à l'équilibre biphasé. Le choix de P impose alors la valeur de $T_{eq} = T(P)$ à l'équilibre biphasé. Le choix de T impose la valeur de $P_{eq} = P(T)$ à l'équilibre biphasé.

Cette relation à l'équilibre ne fait pas intervenir ξ .

(Remarque :

$$G(T, P, \xi) = (n_{\alpha 0} - \xi) \mu_{\alpha}(T, P) + (n_{\beta 0} + \xi) \mu_{\beta}(T, P)$$

$$G(T, P, \xi) = (n_{\alpha 0} \mu_{\alpha}(T, P) + n_{\beta 0} \mu_{\beta}(T, P)) + \xi (\mu_{\beta}(T, P) - \mu_{\alpha}(T, P))$$

$$G(T, P, \xi) = G_0 + \xi (\mu_{\beta}(T, P) - \mu_{\alpha}(T, P))$$

À l'équilibre biphasé :

$$G(T, P, \xi) = G_0 \text{ indépendant de } \xi .$$

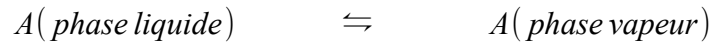
On peut donc faire varier ξ c'est-à-dire la répartition des phases tout en restant à l'équilibre, l'évolution est alors réversible).

Exercice :
lien avec la chimie

On étudie l'équilibre physique liquide vapeur avec les techniques utilisées pour un équilibre chimique.

On considère l'équilibre biphasé entre $A_{\text{liquide, pur}}$ et $A_{\text{vapeur, pur}}$ réalisé à T et $P = P_{\text{eq}} = P_{\text{sat}}(T)$ (pression de vapeur saturante à la température T). Donner une expression (approchée) pour $P_{\text{sat}}(T)$ à partir des potentiels standard.

En chimie, l'activité a est définie par $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln a$ (voir suite de l'exercice).



α) L'activité de la phase vapeur

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

On considère ici que le gaz est parfait :

$$d\mu = -S_m dT + RT \frac{dP}{P}$$

On intègre à T constant :

$$\int_{T, P^\circ}^{T, P} d\mu = RT \int_{P^\circ}^P \frac{dP}{P}$$

$$\mu(T, P) - \mu(T, P^\circ) = RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

avec P° pression de l'état standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et $\mu^\circ(T)$ potentiel chimique de l'état standard (notamment à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$).

Finalement :

$$\mu^*_{v(T, P)} = \mu^\circ_{v(T)} + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

(l'étoile * signifie corps pur)

L'activité de la vapeur saturante est donc égale ici à $\frac{P}{P^\circ} = \frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ}$.

β) L'activité de la phase liquide

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

On intègre à T constant :

$$\int_{T, P^\circ}^{T, P} d\mu = \int_{P^\circ}^P V_m dP$$

$$\mu(T, P) - \mu(T, P^\circ) = \int_{P^\circ}^P V_m dP$$

On considère que le volume molaire d'une phase condensée est négligeable par rapport au volume molaire d'une phase gaz :

Finalement :

$$\mu^*_{L(T, P)} = \mu^\circ_{L(T)}$$

L'activité du liquide est égale à 1

γ) Relation à l'équilibre

A l'équilibre physique entre les deux phases, la pression vaut $P_{sat}(T)$:

$$\mu^*_{L}(T, P_{sat}(T)) = \mu^*_{V}(T, P_{sat}(T))$$

$$\mu^{\circ}_{L}(T) = \mu^{\circ}_{V}(T) + RT \ln\left(\frac{P_{sat}(T)}{P^{\circ}}\right)$$

$$-(\mu^{\circ}_{V}(T) - \mu^{\circ}_{L}(T)) = RT \ln\left(\frac{P_{sat}(T)}{P^{\circ}}\right)$$

On note en chimie :

$$-\Delta_r G^{\circ}(T) = + RT \ln\left(\frac{P_{sat}(T)}{P^{\circ}}\right)$$

Application numérique à 25°C pour l'eau.

	$\Delta_f H^{\circ}$	S°
	<i>kJ/mol</i>	<i>J/(mol.K)</i>
$H_2O(l)$	-285,830	69,950
$H_2O(g)$	-241,826	188,832

$$\begin{aligned} \Delta_r G^{\circ}(298,15\text{K}) &= \Delta_r H^{\circ}(298,15\text{K}) - 298,15 \times \Delta_r S^{\circ}(298,15\text{K}) \\ &= (-241,826 + 285,830) - 298,15 \times (188,832 - 69,950) \times 10^{-3} \\ &= 8,559 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{P_{sat}(298,15\text{K})}{P^{\circ}}\right) &= \frac{-\Delta_r G^{\circ}(298,15\text{K})}{RT} \\ &= \frac{-8559}{8,314 \times 298,15} \\ &= -3,453 \end{aligned}$$

Finalement :

$$P_{sat}(298,15\text{K}) = 0,0317 \text{ bar}$$

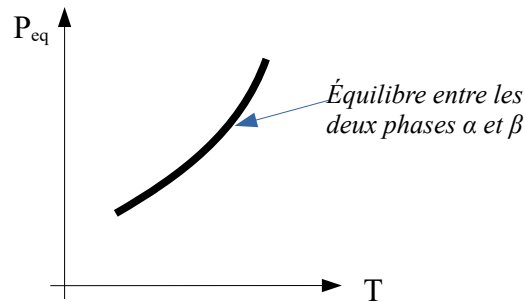
Dans les tables de physique, on lit :

$$P_{sat}(25^{\circ}\text{C}) = 3,1698 \text{ kPa}$$

Si les deux potentiels chimiques sont égaux, il y a équilibre physique, et si on n'exerce aucune action sur le système, le courant de molécules sera nul et ce quel que soit la quantité de A_α et celle de A_β (« équilibre indifférent »).

Les volumes molaires des phases α et β sont différents (par exemple, le volume molaire de la vapeur est très supérieur au volume molaire de la phase liquide). Donc si on modifie (infiniment lentement) le volume du système pour que la température reste égale à T_{ext} (le système biphasé doit avoir le temps d'échanger de l'entropie et de l'énergie avec l'extérieur), la pression du système restera aussi égale à P_{ext} , il se produira un courant de molécules (vers la phase de volume molaire plus petit si on comprime ou vers la phase de volume molaire plus grand si on augmente le volume). Le système passe par une succession d'états d'équilibre biphasés à $T=T_{ext}$ et à $P_{eq}=P(T)=P_{ext}$. Mais, le changement d'état se passe ici de manière réversible.

3 Courbe d'équilibre biphasé



Courbe d'équilibre : phase $\alpha \rightleftharpoons$ phase β

On peut alors tracer, dans le plan (P, T) , une courbe en portant pour chaque température T , la pression $P_{eq}=P(T)$ à laquelle les deux phases α et β coexistent. On obtient alors la courbe d'équilibre : phase $\alpha \rightleftharpoons$ phase β .

4 Variance

Si on veut obtenir l'équilibre de phases, le choix de P impose la valeur de $T_{eq}=T(P)$ ou le choix de T impose la valeur de $P_{eq}=P(T)$. On dit que la variance v de cet équilibre est égale à 1 (on ne peut choisir qu'un seul paramètre).

a) Paramètres intensifs

-pression P

-température T

- la fraction molaire de A dans la phase α notée x_α n'est pas un paramètre puisque le corps étant pur $x_\alpha=1$

la fraction molaire de A dans la phase β notée x_β n'est pas un paramètre puisque le corps étant pur $x_\beta=1$

Il y a donc 2 paramètres intensifs.

b) Relations à l'équilibre biphasé

On suppose l'équilibre de phases réalisé

$$\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P)$$

il y a une relation

La variance est égale au nombre de paramètres intensifs moins le nombre de relations :

$$\nu = 2 - 1 = 1$$

On peut choisir un paramètre (P ou T) et l'équilibre est alors parfaitement connu.

C. Point triple

1 Relation à l'équilibre de phases

On suppose maintenant la coexistence de trois états : phase α , phase β , phase γ à la température T et à la pression P . A l'équilibre entre ces trois phases, on aura donc :

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P) = \mu_{\gamma}(T, P)$$

La valeur de T_{eq} et celle de P_{eq} sont donc parfaitement déterminées toutes les deux.

2 Variance

a) Paramètres intensifs :

-pression P

-température T

-les fractions molaires ne sont pas à prendre en compte puisque dans chaque phase, on a affaire à un corps pur.

Il y a donc 2 paramètres intensifs.

b) Relations à l'équilibre triphasé

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P) = \mu_{\gamma}(T, P)$$

il y a deux relations.

La variance est égale au nombre de paramètres intensifs moins le nombre de relations :

$$\nu = 2 - 2 = 0$$

On ne peut choisir aucun paramètre. Si l'équilibre triphasé est réalisé, la pression P_{eq} et la température T_{eq} sont obligatoirement déterminées.

Par exemple, le point triple pour l'eau (coexistence : eau glace+eau liquide+eau vapeur) est à $T = 273,16 K$ (soit $0,01^{\circ}C$) et à $P = 611,7 Pa$. Il sert d'ailleurs de repère thermométrique.

II. Grandeurs de changement d'état

On considère l'équilibre biphasé réalisé à T et $P_{eq} = P(T)$

$$A(\text{phase } \alpha) \rightleftharpoons A(\text{phase } \beta)$$

A. Grandeurs molaires

On peut travailler avec des grandeurs molaires.

À l'équilibre, on a :

$$\mu_{\alpha}(T, P_{eq}) = \mu_{\beta}(T, P_{eq})$$

ou puisque le potentiel chimique du corps pur est, en fait, son enthalpie libre molaire :

$$G_{m,\alpha}(T, P_{eq}) = G_{m,\beta}(T, P_{eq})$$

ce qui donne :

$$H_{m,\alpha}(T, P_{eq}) - T S_{m,\alpha}(T, P_{eq}) = H_{m,\beta}(T, P_{eq}) - T S_{m,\beta}(T, P_{eq})$$

$$S_{m,\beta}(T, P_{eq}) - S_{m,\alpha}(T, P_{eq}) = \frac{H_{m,\beta}(T, P_{eq}) - H_{m,\alpha}(T, P_{eq})}{T}$$

- $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m(T, P_{eq}) = H_{m,\beta}(T, P_{eq}) - H_{m,\alpha}(T, P_{eq})$ est l'enthalpie molaire de changement d'état à la température T
- $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m(T, P_{eq}) = S_{m,\beta}(T, P_{eq}) - S_{m,\alpha}(T, P_{eq}) = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m(T, P_{eq})}{T}$ est l'entropie molaire de changement d'état à la température T
- $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} G_m(T, P_{eq}) = G_{m,\beta}(T, P_{eq}) - G_{m,\alpha}(T, P_{eq}) = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m(T, P_{eq}) - T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m(T, P_{eq}) = 0$ est l'enthalpie libre molaire de changement d'état à la température T

→ $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m(T, P_{eq})$ était désigné par l'expression : « chaleur latente molaire de changement d'état ». On parlait de « **chaleur latente** » au sens de « cachée » ; l'énergie reçue par transfert thermique étant absorbée par le changement de phase, la température du système ne change pas. A l'opposé, on parlait de « **chaleur sensible** » lorsque l'énergie reçue par transfert thermique modifie la température du système.

On note aussi cette « chaleur latente » $L_{\alpha \rightarrow \beta}(T) = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m(T, P_{eq})$. Elle ne dépend que de la température puisque $P_{eq} = P(T)$.

→ $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m(T, P_{eq})$: puisque un ΔH à pression constante donne la valeur du transfert thermique et puisque le changement d'état est réversible à (T, P_{eq}) , dans ces conditions de l'équilibre des phases, on a $S_{créé} = 0$. Il est donc normal qu'on obtienne pour le changement d'état réversible $\Delta S = S_{échange} = \frac{\Delta H}{T}$. De même ΔG est nul (transformation isobare, isotherme et changement d'état réversible).

B. Grandeurs massiques

On peut aussi travailler avec des grandeurs massiques.

À l'équilibre, g désignant l'enthalpie libre massique, h l'enthalpie massique et s l'entropie massique :

$$g_{\alpha}(T, P_{eq}) = g_{\beta}(T, P_{eq})$$

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} g(T, P_{eq}) = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h(T, P_{eq}) - T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} s(T, P_{eq}) = 0$$

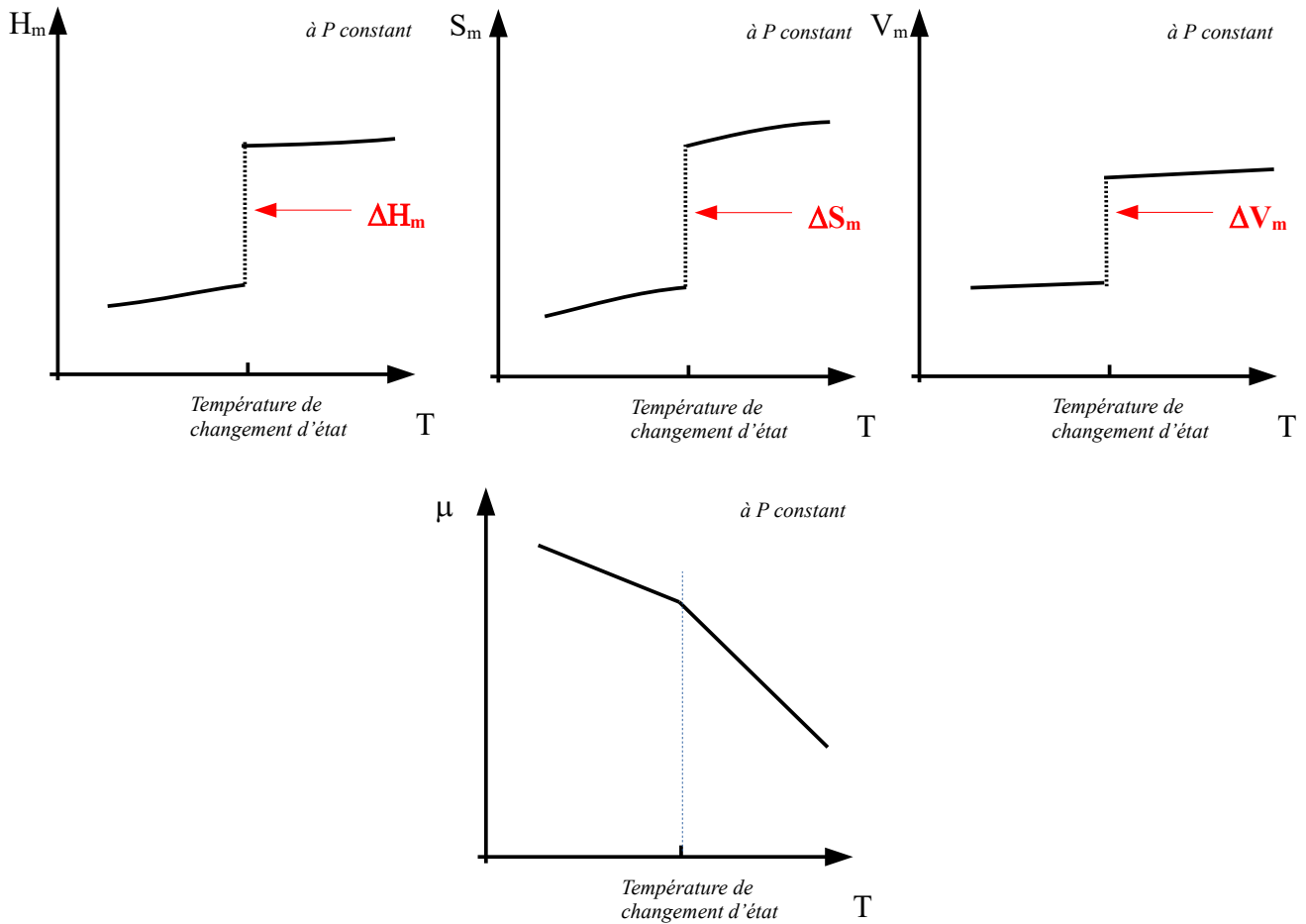
- $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h(T, P_{eq})$ est l'enthalpie massique de changement d'état à la température T
- $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} s(T, P_{eq}) = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h(T, P_{eq})}{T}$ est l'entropie massique de changement d'état à la température T
- $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} g(T, P_{eq}) = 0$ est l'enthalpie libre massique de changement d'état à la température T

→ $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h(T, P_{eq})$ était désigné par l'expression : « chaleur latente massique de changement d'état ». On la note $l_{\alpha \rightarrow \beta}(T) = \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h(T, P_{eq})$ qui ne dépend que de la température.

C. Grandeurs en fonction de la température

On étudie en fonction des grandeurs molaires (on pourrait conduire la même étude avec les grandeurs massiques).

Les grandeurs H_m et S_m subissent un saut lors d'un changement d'état. La grandeur V_m subit aussi un saut (de même pour la masse volumique ρ). La grandeur $\mu = G_m$ est, en revanche, continue.



D. Formule de Clapeyron

On envisage une variation élémentaire dT de la température telle que l'équilibre biphasé demeure.

On suppose que : $T \rightarrow T + dT$

donc : $P_{eq} \rightarrow P_{eq} + dP_{eq}$

Puisque l'équilibre de phases demeure :

$$\mu_{\alpha}(T+dT, P_{eq}+dP_{eq}) = \mu_{\beta}(T+dT, P_{eq}+dP_{eq})$$

avec :

$$\mu_{\alpha}(T+dT, P_{eq}+dP_{eq}) = \mu_{\alpha}(T, P_{eq}) + \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}(T, P)}{\partial T} \right)_{P_{eq}} dT + \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}(T, P)}{\partial P} \right)_{P_{eq}} dP_{eq}$$

$$\mu_{\beta}(T+dT, P_{eq}+dP_{eq}) = \mu_{\beta}(T, P_{eq}) + \left(\frac{\partial \mu_{\beta}(T, P)}{\partial T} \right)_{P_{eq}} dT + \left(\frac{\partial \mu_{\beta}(T, P)}{\partial P} \right)_{P_{eq}} dP_{eq}$$

On utilise l'identité thermodynamique relative à G

$$\mu = G_m$$

$$d\mu = dG_m = -S_m dT + V_m dP$$

$$S_m = - \frac{\partial \mu}{\partial T}$$

$$V_m = \frac{\partial \mu}{\partial P}$$

Finalement :

$$\mu_{\alpha}(T+dT, P_{eq}+dP_{eq}) = \mu_{\alpha}(T, P_{eq}) - S_{m,\alpha}(T, P_{eq})dT + V_{m,\alpha}(T, P_{eq})dP_{eq}$$

$$\mu_{\beta}(T+dT, P_{eq}+dP_{eq}) = \mu_{\beta}(T, P_{eq}) - S_{m,\beta}(T, P_{eq})dT + V_{m,\beta}(T, P_{eq})dP_{eq}$$

On reporte dans la relation d'équilibre :

$$\mu_{\alpha}(T+dT, P_{eq}+dP_{eq}) = \mu_{\beta}(T+dT, P_{eq}+dP_{eq})$$

$$\mu_{\alpha}(T, P_{eq}) - S_{m,\alpha}(T, P_{eq})dT + V_{m,\alpha}(T, P_{eq})dP_{eq} = \mu_{\beta}(T, P_{eq}) - S_{m,\beta}(T, P_{eq})dT + V_{m,\beta}(T, P_{eq})dP_{eq}$$

$$-S_{m,\alpha}(T, P_{eq})dT + V_{m,\alpha}(T, P_{eq})dP_{eq} = -S_{m,\beta}(T, P_{eq})dT + V_{m,\beta}(T, P_{eq})dP_{eq}$$

$$\frac{dP_{eq}(T)}{dT} = \frac{S_{m,\beta}(T, P_{eq}) - S_{m,\alpha}(T, P_{eq})}{V_{m,\beta}(T, P_{eq}) - V_{m,\alpha}(T, P_{eq})}$$

$$\frac{dP_{eq}(T)}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m(T, P_{eq})}{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_m(T, P_{eq})}$$

$$\boxed{\frac{dP_{eq}(T)}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m(T, P_{eq})}{T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_m(T, P_{eq})}}$$

ou, en grandeurs massiques :

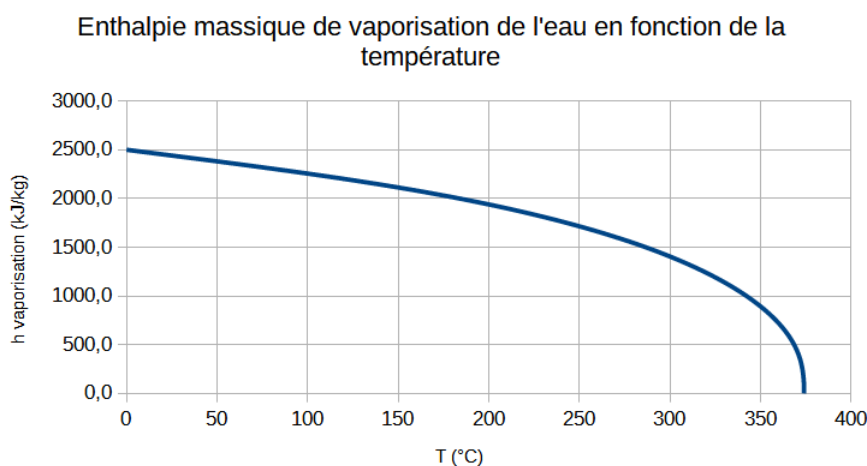
$$\frac{dP_{eq}(T)}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h(T, P_{eq})}{T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} v(T, P_{eq})}$$

soit :

$$L_{\alpha \rightarrow \beta}(T) = T \frac{dP_{eq}(T)}{dT} (V_{m,\beta}(T, P_{eq}) - V_{m,\alpha}(T, P_{eq}))$$

$$l_{\alpha \rightarrow \beta}(T) = T \frac{dP_{eq}(T)}{dT} (v_{\beta}(T, P_{eq}) - v_{\alpha}(T, P_{eq}))$$

La formule de Clapeyron permet la détermination expérimentale de l'enthalpie de changement d'état connaissant T , $\frac{dP}{dT}$ sur la courbe d'équilibre des phases et la valeur des volumes massiques ou molaires de chaque phase lors du changement d'état.



Chaleur latente de vaporisation en fonction de la température

III. Changements d'état : solide, liquide, gaz

A. Vocabulaire

1 État physique et phase

La matière peut se présenter principalement dans trois états : solide, liquide ou gazeux.

On distingue ici les phases : solide, liquide, gaz (vapeur). Il faudrait y ajouter l'état plasma (voir cours d'électromagnétisme).

En réalité, un corps pur à l'état solide peut exister sous plusieurs phases appelées variétés allotropiques, qui traduisent les différents arrangements possibles du réseau cristallin. Il est donc possible de rencontrer, dans l'état solide, des transitions de phase de solide à solide. Les notions d'état physique et de phase sont donc distinctes.

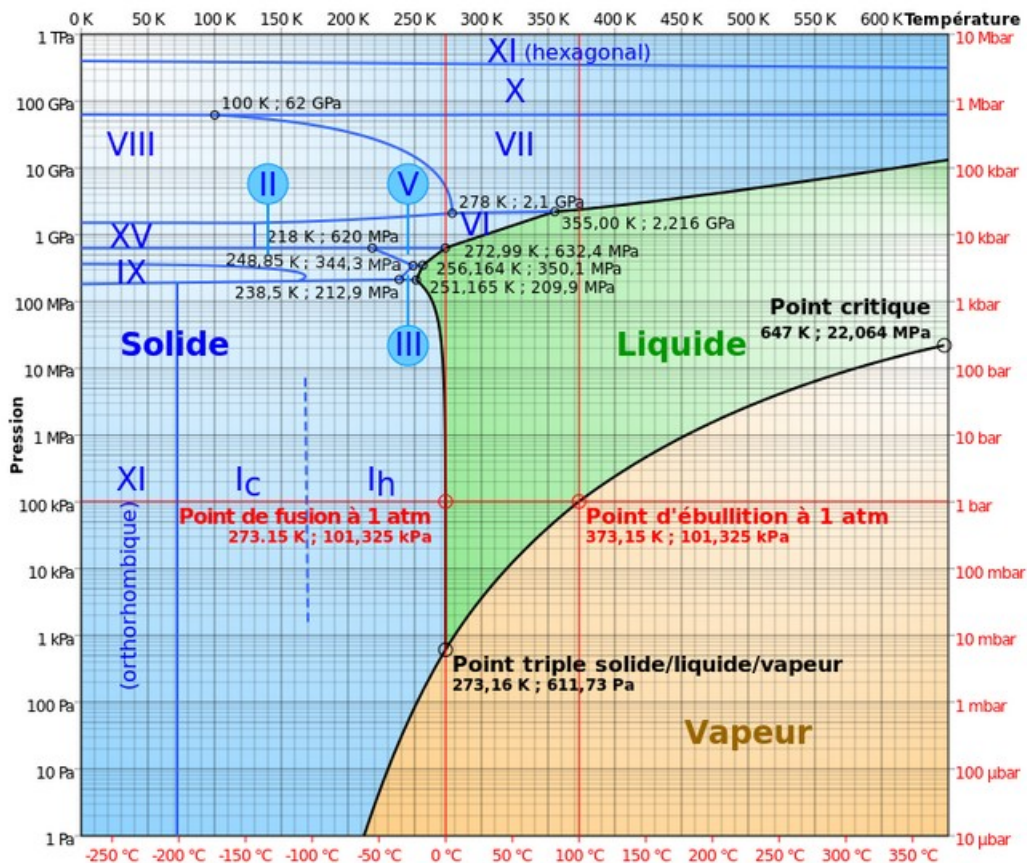


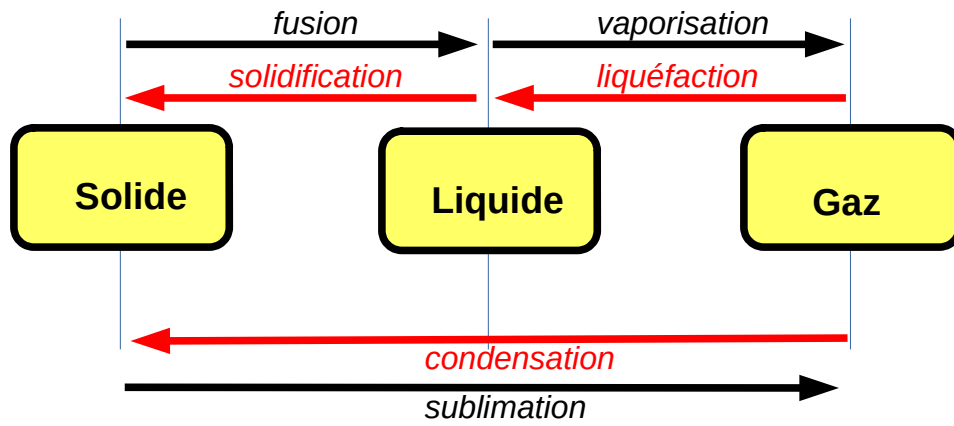
Diagramme de phases de l'eau [Wikipedia](#)

Pour l'eau, $T_c = 647 \text{ K}$, $P_c = 221 \text{ bar}$, $v_c = 0,031 \text{ m}^3/\text{kg}$

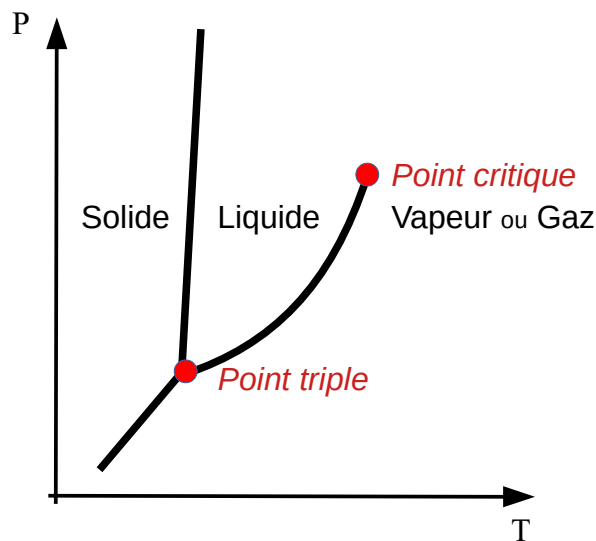
2 Nom des changements d'état

(Remarque :

On utilise parfois le mot de « condensation » pour le changement d'état : gaz → liquide au lieu de « liquéfaction ». On dit, par exemple, que la vapeur d'eau se « condense ». Étymologiquement, la condensation signifie qu'on passe d'un état gazeux à un état dense (liquide ou solide)).



3 Diagramme (P,T) ou diagramme de phases



a) Pente des courbes : cas habituel

On a établi la formule de Clapeyron. En grandeurs massiques :

$$\frac{dP_{eq}(T)}{dT} = \frac{s_{\beta}(T, P_{eq}) - s_{\alpha}(T, P_{eq})}{v_{\beta}(T, P_{eq}) - v_{\alpha}(T, P_{eq})}$$

- équilibre solide-vapeur

Une phase vapeur est moins ordonnée qu'une phase solide.

On a $s_{vapeur} > s_{solide}$ et $v_{vapeur} > v_{solide}$

La pente est donc positive.

- équilibre liquide-vapeur

Une phase vapeur est moins ordonnée qu'une phase liquide.

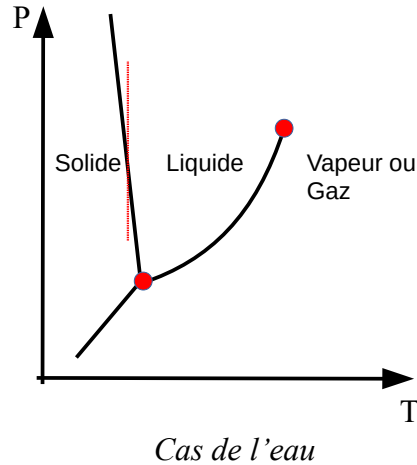
On a $s_{vapeur} > s_{liquide}$ et $v_{vapeur} > v_{liquide}$

La pente est donc positive.

- équilibre solide-liquide

En général, la phase solide est plus, ordonnée que la phase liquide. Pour la plupart des corps, la fusion provoque alors une dilatation. La pente de la courbe correspondant à l'équilibre $solide \rightleftharpoons liquide$ est positive sur la figure.

b) Pente des courbes : cas particulier de l'eau

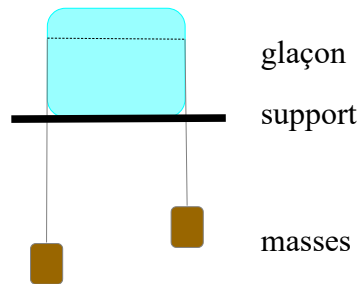


Pour certains corps, la pente de la courbe correspondant à l'équilibre $\text{solide} \rightleftharpoons \text{liquide}$ est négative. C'est le cas pour l'eau.

Il y a augmentation de la masse volumique lors de la fusion : les glaçons flottent sur l'eau liquide.

L'eau peut alors passer de la phase solide à la phase liquide si on augmente la pression à température constante (voir droite en pointillé sur le schéma).

Ce phénomène est mis à profit dans le patinage sur glace. L'eau devient liquide sous la pression exercée par la lame des patins, diminuant ainsi les frottements.



Une autre expérience consiste à couper un glaçon par un fil (voir schéma). Le fil de faible épaisseur exerce une forte pression sur le glaçon. Celui-ci va fondre en surface. Le fil descend et l'eau au dessus du fil, n'étant plus soumise à la pression du fil, redevient solide. Finalement le fil passe au travers du glaçon sans le couper.

c) Point triple

Point du diagramme où coexistent en équilibre les trois états (solide, liquide, vapeur). La pression et la température en ce point sont solutions de l'équation : $\mu_s(T, P) = \mu_l(T, P) = \mu_v(T, P)$

d) Point critique

Point du diagramme où s'arrête la courbe d'équilibre $\text{liquide} \rightleftharpoons \text{vapeur}$. Pour un système dont le point représentatif est situé sur cette courbe, on distingue bien les deux phases fluides : la phase liquide est située en dessous de la phase vapeur car sa masse volumique est plus grande $\rho_{\text{liquide}} > \rho_{\text{vapeur}}$. On imagine une expérience de pensée où l'on se déplace du point triple vers le point critique, en augmentant la température T et la pression $P_{eq} = P(T)$ de manière à rester sur cette courbe d'équilibre. Quand la température augmente, à cause de la dilatation, les molécules du liquide s'éloignent les unes des autres, tandis que, à cause de l'augmentation de la pression, les molécules de la vapeur se rapprochent. : on observe que la masse volumique du liquide baisse et que celle de la vapeur augmente.

Au point critique $\rho_{\text{liquide}} = \rho_{\text{vapeur}}$, les molécules sont à la même distance dans le liquide et la vapeur qui

deviennent indistinguables. En fait, il n'y a plus aucune autre distinction entre les deux phases. Si on continue à augmenter T et P on ne voit plus de surface de séparation. Au delà du point critique d'un corps, il n'y a plus de distinction possible entre liquide et vapeur.

Saturated water—Temperature table (Continued)

Temp., T °C	Sat. press., P_{sat} kPa	Specific volume, m^3/kg		Internal energy, kJ/kg			Enthalpy, kJ/kg			Entropy, $\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$		
		Sat. liquid, v_f	Sat. vapor, v_g	Sat. liquid, u_f	Evap., u_{fg}	Sat. vapor, u_g	Sat. liquid, h_f	Evap., h_{fg}	Sat. vapor, h_g	Sat. liquid, s_f	Evap., s_{fg}	Sat. vapor, s_g
330	12,858	0.001560	0.012979	1505.7	993.5	2499.2	1525.8	1140.3	2666.0	3.5516	1.8906	5.4422
335	13,707	0.001597	0.011848	1537.5	945.5	2483.0	1559.4	1086.0	2645.4	3.6050	1.7857	5.3907
340	14,601	0.001638	0.010783	1570.7	893.8	2464.5	1594.6	1027.4	2622.0	3.6602	1.6756	5.3358
345	15,541	0.001685	0.009772	1605.5	837.7	2443.2	1631.7	963.4	2595.1	3.7179	1.5585	5.2765
350	16,529	0.001741	0.008806	1642.4	775.9	2418.3	1671.2	892.7	2563.9	3.7788	1.4326	5.2114
355	17,570	0.001808	0.007872	1682.2	706.4	2388.6	1714.0	812.9	2526.9	3.8442	1.2942	5.1384
360	18,666	0.001895	0.006950	1726.2	625.7	2351.9	1761.5	720.1	2481.6	3.9165	1.1373	5.0537
365	19,822	0.002015	0.006009	1777.2	526.4	2303.6	1817.2	605.5	2422.7	4.0004	0.9489	4.9493
370	21,044	0.002217	0.004953	1844.5	385.6	2230.1	1891.2	443.1	2334.3	4.1119	0.6890	4.8009
373.95	22,064	0.003106	0.003106	2015.7	0	2015.7	2084.3	0	2084.3	4.4070	0	4.4070

Extrait des tables pour l'eau (PROPERTY TABLES AND CHARTS (SI UNITS), 1995)

Vapeur saturée et liquide saturé.

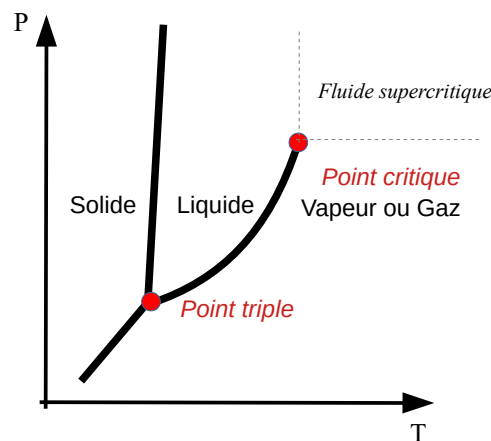
Attention pour les pressions, la virgule indique les milliers de kPa .

(Quand on approche du point critique, les grandeurs massiques, sur la courbe d'équilibre liquide \rightleftharpoons vapeur , tendent l'une vers l'autre pour le liquide et la vapeur.

D'après ces tables :

- Le volume massique -inverse de la masse volumique- tend vers $0,003106 \text{ m}^3/\text{kg}$.
- L'énergie interne massique tend vers $2015,7 \text{ kJ}/\text{kg}$.
- L'enthalpie massique tend vers $2084,3 \text{ kJ}/\text{kg}$.
- L'entropie massique tend vers $4,4070 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

e) État fluide



On peut regrouper l'état liquide et l'état gazeux sous le même vocable d'**état fluide** (au sens de déformable). (On regroupe aussi l'état liquide et l'état solide sous le vocable d'état condensé).

Pour des températures supérieures à la température T_C du point critique (ou des pressions supérieures à la pression P_C du point critique), l'état fluide n'existe plus que sous une seule forme. On ne peut plus distinguer une phase liquide d'une phase gaz.

Au-delà du point critique, c'est-à-dire pour une température supérieure à la température critique T_C et sous une pression supérieure à la pression critique P_C , le fluide est dit supercritique (ou hypercritique). On

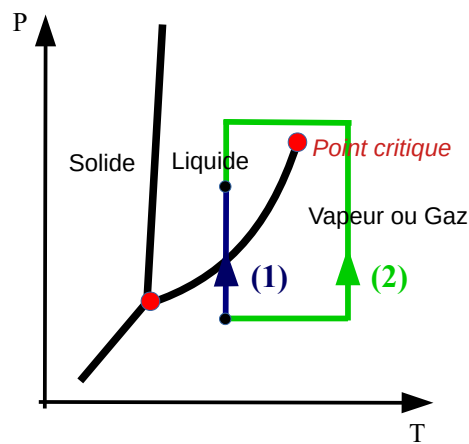
emploie aussi le terme de gaz supercritique.

f) Continuité de l'état fluide

L'évolution $A_{\text{vapeur}} \rightarrow A_{\text{liquide}}$ peut être réalisée de deux façons :

- évolution (1) : on réalise une compression isotherme avec traversée de la courbe d'équilibre. On observe alors les deux phases au cours du changement d'état (phase liquide en dessous de la phase gaz).
- évolution (2) : on contourne le point critique (Par exemple : chauffage isobare – compression isotherme – refroidissement isobare pour revenir à la température initiale – détente isotherme pour atteindre la pression finale voulue). Il n'y a pas eu traversée de la courbe d'équilibre, pourtant on est parti d'un gaz (vapeur) et on se trouve en présence d'un liquide. Le système est resté monophasique du début à la fin. Il n'est pas apparu, au cours de cette expérience, de surface de séparation entre deux phases.

Cette possibilité de passage continu de l'état liquide à l'état vapeur montre que les termes gaz et liquide sont imprécis puisque la frontière entre les deux n'existe pas. Vapeur et liquide représentent un seul et même état : l'état fluide. On ne devrait en fait parler de liquide ou de gaz que quand les deux phases coexistent.



g) Gaz-Vapeur

La distinction, parfois utilisée, gaz-vapeur, dans le vocabulaire, n'est pas très claire. On adopte plutôt le terme de « gaz » pour la phase fluide à $T > T_c$ et de « vapeur » pour la phase fluide légère à $T < T_c$ par opposition à la phase fluide lourde qu'est le liquide.

4 Diagramme (P,V) ou diagramme de Clapeyron

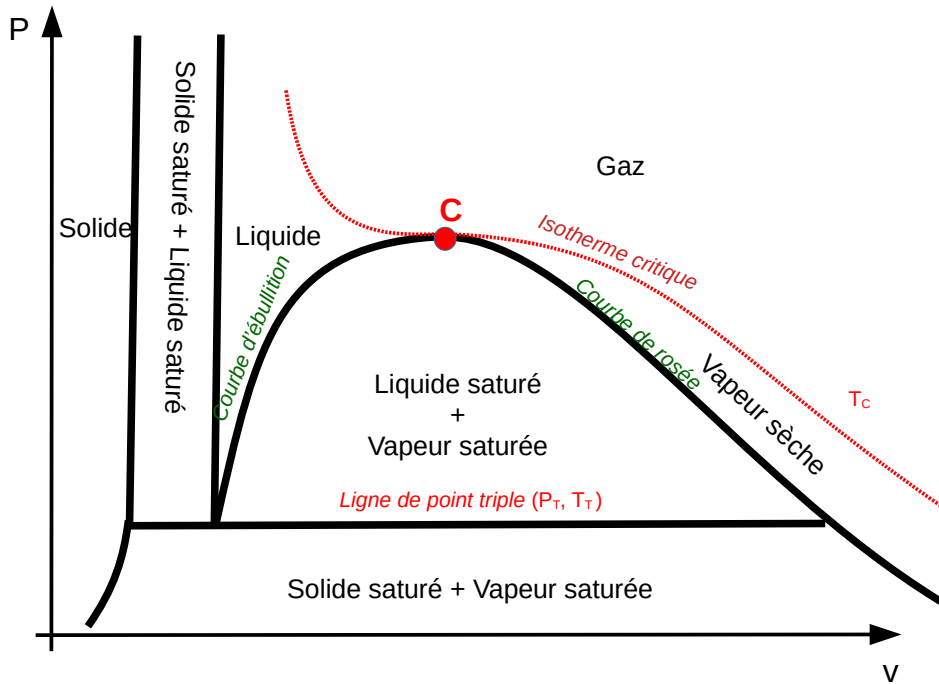
On représente :

soit le diagramme (P, V_m) avec V_m volume molaire

soit le diagramme (P, v) avec v volume massique.

(Remarque :

Allure d'un diagramme P-v. Ce diagramme suppose que le volume massique du liquide est supérieur à celui du solide. Le diagramme de l'eau est donc d'allure différente)



a) Régions diphasiques

Ce sont les régions où coexistent deux phases.

On étudiera plus particulièrement la région où coexistent la phase liquide et la phase vapeur (liquide saturé + vapeur saturée ou vapeur humide). L'équilibre liquide-vapeur y est monovariant. La pression ne dépend que de la température $P_{eq} = P(T)$. On la désigne par le terme de pression de vapeur saturante P_{sat} . Cette région est délimitée par les courbes de rosée et d'ébullition qui forment la courbe de saturation.

On voit aussi la région de coexistence solide-liquide et la région de coexistence solide-vapeur.

b) Régions monophasiques

- domaine de vapeur sèche (ou vapeur surchauffée) et domaine du gaz (supercritique) au dessus de l'isotherme T_C .
- domaine liquide monphasique (ou liquide non saturé ou liquide sous-refroidi ou liquide comprimé). On n'observe plus de changement de phase liquide-gaz au-dessus de la température critique.
- domaine solide monphasique.

Le liquide et le solide sont très peu compressibles.

Superheated water

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K												
<table border="0" style="width:100%; text-align:center;"> <tr> <td colspan="4">$P = 0.01 \text{ MPa (45.81}^\circ\text{C)}^*$</td> <td colspan="4">$P = 0.05 \text{ MPa (81.32}^\circ\text{C)}$</td> <td colspan="4">$P = 0.10 \text{ MPa (99.61}^\circ\text{C)}$</td> </tr> </table>													$P = 0.01 \text{ MPa (45.81}^\circ\text{C)}^*$				$P = 0.05 \text{ MPa (81.32}^\circ\text{C)}$				$P = 0.10 \text{ MPa (99.61}^\circ\text{C)}$			
$P = 0.01 \text{ MPa (45.81}^\circ\text{C)}^*$				$P = 0.05 \text{ MPa (81.32}^\circ\text{C)}$				$P = 0.10 \text{ MPa (99.61}^\circ\text{C)}$																
Sat. ^l	14.670	2437.2	2583.9	8.1488	3.2403	2483.2	2645.2	7.5931	1.6941	2505.6	2675.0	7.3589												
50	14.867	2443.3	2592.0	8.1741																				
100	17.196	2515.5	2687.5	8.4489	3.4187	2511.5	2682.4	7.6953	1.6959	2506.2	2675.8	7.3611												
150	19.513	2587.9	2783.0	8.6893	3.8897	2585.7	2780.2	7.9413	1.9367	2582.9	2776.6	7.6148												
200	21.826	2661.4	2879.6	8.9049	4.3562	2660.0	2877.8	8.1592	2.1724	2658.2	2875.5	7.8356												
250	24.136	2736.1	2977.5	9.1015	4.8206	2735.1	2976.2	8.3568	2.4062	2733.9	2974.5	8.0346												
300	26.446	2812.3	3076.7	9.2827	5.2841	2811.6	3075.8	8.5387	2.6389	2810.7	3074.5	8.2172												
400	31.063	2969.3	3280.0	9.6094	6.2094	2968.9	3279.3	8.8659	3.1027	2968.3	3278.6	8.5452												
500	35.680	3132.9	3489.7	9.8998	7.1338	3132.6	3489.3	9.1566	3.5655	3132.2	3488.7	8.8362												
600	40.296	3303.3	3706.3	10.1631	8.0577	3303.1	3706.0	9.4201	4.0279	3302.8	3705.6	9.0999												
700	44.911	3480.8	3929.9	10.4056	8.9813	3480.6	3929.7	9.6626	4.4900	3480.4	3929.4	9.3424												
800	49.527	3665.4	4160.6	10.6312	9.9047	3665.2	4160.4	9.8883	4.9519	3665.0	4160.2	9.5682												
900	54.143	3856.9	4398.3	10.8429	10.8280	3856.8	4398.2	10.1000	5.4137	3856.7	4398.0	9.7800												
1000	58.758	4055.3	4642.8	11.0429	11.7513	4055.2	4642.7	10.3000	5.8755	4055.0	4642.6	9.9800												
1100	63.373	4260.0	4893.8	11.2326	12.6745	4259.9	4893.7	10.4897	6.3372	4259.8	4893.6	10.1698												
1200	67.989	4470.9	5150.8	11.4132	13.5977	4470.8	5150.7	10.6704	6.7988	4470.7	5150.6	10.3504												
1300	72.604	4687.4	5413.4	11.5857	14.5209	4687.3	5413.3	10.8429	7.2605	4687.2	5413.3	10.5229												

Extrait des tables pour l'eau (PROPERTY TABLES AND CHARTS (SI UNITS), 1995)

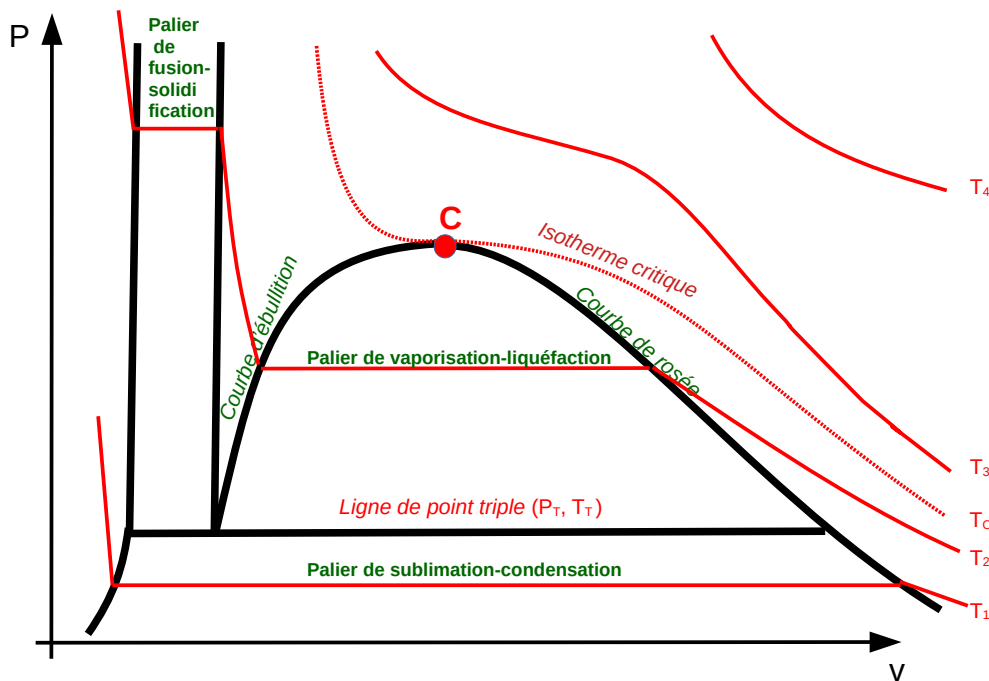
Vapeur sèche (ou vapeur surchauffée) ou gaz.

Remarque qu'aux températures élevées, on a $Pv = \text{constante}$ (comportement du gaz parfait).

c) Paliers de changement de phase

Quand on augmente progressivement (ou que l'on réduit progressivement) le volume à température constante, en se déplaçant sur une courbe isotherme, on peut assister à des changements de phase. Au cours d'un changement de phase, la pression reste constante $P_{eq} = P(T)$ puisque le système est monovariant, d'où l'existence de paliers horizontaux de changement d'état dans le diagramme $P-v$. Ces paliers correspondent à la fois à des isobares et à des isothermes.

Les isothermes tracées sont désignées par le terme d'isothermes d'Andrews. Thomas Andrews (1813-1885) était professeur de chimie à Belfast. Il établit expérimentalement l'existence du point critique en 1863 en traçant les isothermes du dioxyde de carbone, constatant l'impossibilité de le liquéfier si la température dépasse $30,92\text{ °C}$.



d) Isotherme critique

Le palier correspondant au changement d'état vaporisation-liquéfaction est de plus en plus petit au fur et à mesure que la température choisie pour l'isotherme augmente et se rapproche de T_C . On peut en déduire que la tangente à l'isotherme T_C au point critique est horizontale et que l'isotherme y possède un point d'inflexion. Cette remarque permet de définir un mode de calcul pour le point critique : au point C ,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 .$$

e) Courbe d'ébullition

Quand on augmente progressivement le volume à température constante, la première bulle de vapeur apparaît au point où l'isotherme coupe la courbe d'ébullition.

f) Courbe de rosée

Quand on diminue progressivement le volume à température constante, la première goutte de vapeur apparaît

au point où l'isotherme coupe la courbe de rosée.

g) *Ligne triple*

C'est le palier à la température du point triple T_T et à la pression du point triple P_T . Sur cette ligne, il y a équilibre entre les trois phases (solide, liquide, vapeur). Si on part d'un système dont le point représentatif se trouve légèrement au dessus de cette ligne, donc à une pression légèrement supérieure à P_T et que l'on diminue cette pression, on passe alors, au niveau de cette ligne, soit d'un équilibre solide-liquide à un équilibre solide-vapeur, soit d'un équilibre liquide-vapeur à un équilibre solide-vapeur.

h) *Gaz parfait*

Les isothermes situées au-dessus de l'isotherme critique T_C présentent un point d'inflexion à tangente oblique, qui s'estompe lorsque T augmente puis finit par disparaître pour des températures suffisamment élevées. Les isothermes tendent alors vers des hyperboles équilatères.

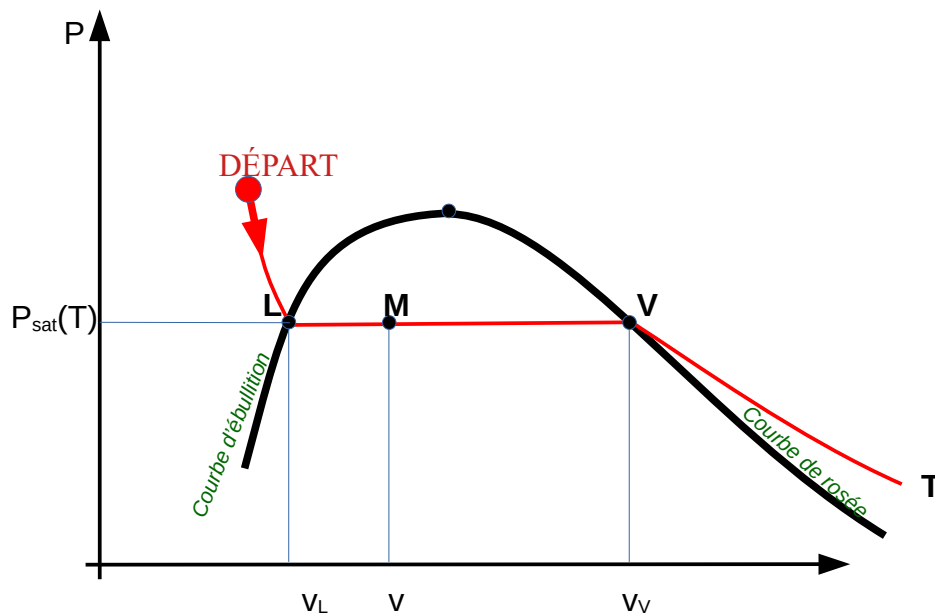
Le gaz finit par se comporter comme un gaz parfait.

B. Calculs pour l'équilibre liquide-vapeur dans le diagramme P-v

1 Évolutions

a) *À température constante*

On part du liquide et on décrit l'isotherme à la température T , dans le sens de la flèche, en augmentant le volume du fluide.



Quand le point M représentatif de l'état du fluide atteint le point L , apparaît la première bulle de vapeur.

On continue d'augmenter le volume à température constante. Le fluide absorbe l'énergie nécessaire à la vaporisation et se transforme peu à peu en vapeur. La pression reste constante, égale à la pression de vapeur saturante à la température T , $P_{eq} = P(T) = P_{sat}(T)$, la variance vaut 1. Le point M décrit le palier de changement d'état. Sur la figure, le point M point représentatif de l'état du fluide se trouve entre L et V mais plus proche de L que de V : on a supposé que la quantité de liquide était supérieure à la quantité de vapeur (vapeur saturée ou vapeur saturante ou vapeur humide).

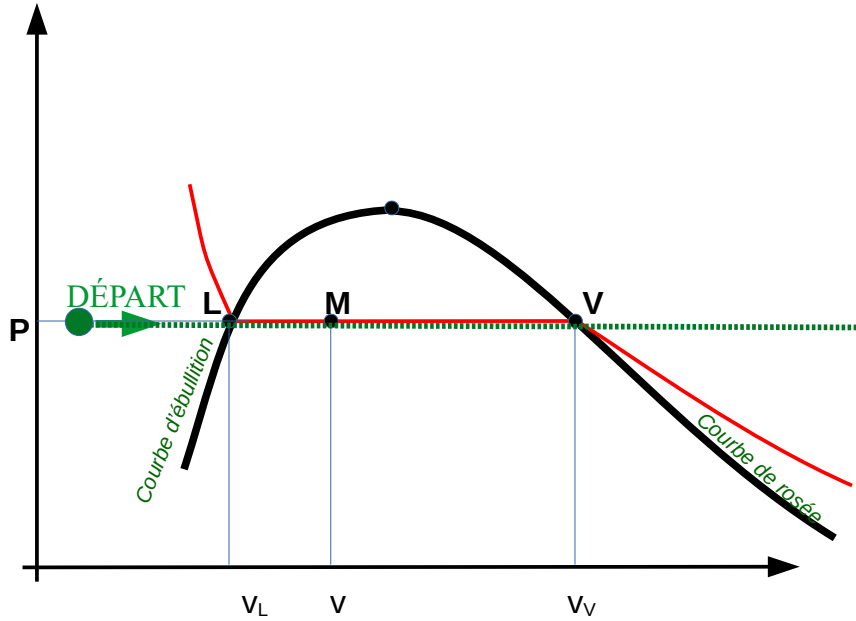
Si on continue l'opération, le point M finit par atteindre le point V , alors le corps est entièrement à l'état vapeur.

Si on continue encore l'opération, puisque la variance est alors égale à 2, à température constante, la pression peut désormais changer. On se trouve dans le domaine de la vapeur sèche (ou vapeur surchauffée).

(Si on décrivait l'isotherme en sens inverse, en comprimant le fluide peu à peu, au point V apparaîtrait la première goutte de liquide et en L , le corps serait entièrement à l'état liquide).

b) À pression constante

On peut aussi envisager de chauffer le liquide à pression constante. On part du liquide et on décrit l'isobare à la pression P dans le sens de la flèche. Le volume augmente.



Quand on atteint le point L , il apparaît une bulle de vapeur.

Le changement d'état se poursuit. Le point M décrit le palier de changement d'état. Le point représentatif M du fluide se rapproche de V . La température reste constante (puisque la variance est égale à 1) malgré le chauffage : $T_{eq} = T(P)$.

Quand M est en V le corps est entièrement à l'état vapeur.

(On préfère souvent réaliser cette expérience dans le sens du refroidissement. On part de vapeur sèche et on laisse la température baisser lentement. La température sera plus facilement homogène).

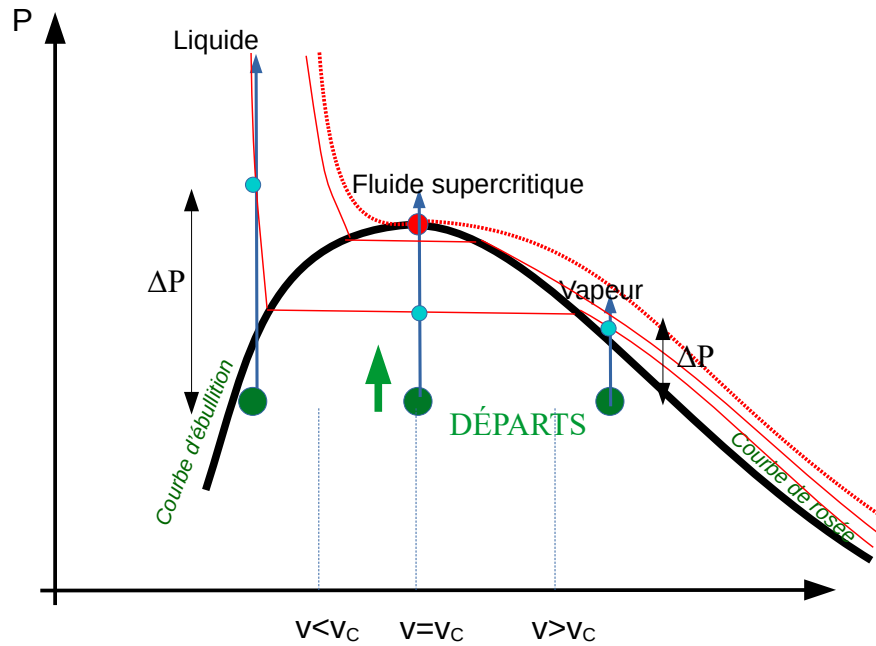
c) À volume constant

On part d'un mélange biphasé en système fermé. On augmente lentement la température (la pression va donc augmenter. Trois cas sont à considérer selon la valeur du volume massique initiale par rapport au volume critique (expérience des tubes de Natterer).

$v > v_C$ Quand on chauffe, on se rapproche du domaine de la vapeur. On finit par franchir la courbe de rosée. Tout le fluide se trouve à l'état de vapeur sèche.

$v < v_C$ Quand on chauffe, on se rapproche du domaine liquide. On finit par franchir la courbe d'ébullition. Tout le fluide se trouve à l'état de liquide. Une augmentation de température a donc entraîné une liquéfaction de la vapeur !

$v = v_C$ Quand on chauffe, on se rapproche du point critique. Les propriétés du liquide et de la vapeur tendent l'une vers l'autre. On finit par franchir l'isotherme critique. Tout le fluide se trouve à l'état supercritique. (Si on laisse alors le fluide supercritique se refroidir, on observe le phénomène d'opalescence critique. Le fluide cesse d'être transparent, la lumière est diffusée comme par un brouillard et finalement les deux phases réapparaissent).



Une application concerne le stockage des fluides. Pour diminuer l'encombrement, on les stocke sous pression, dans une bouteille métallique donc à volume constant. Le fluide est biphasé. En cas d'incendie, T augmente entraînant une augmentation de pression. Dans le cas $v < v_c$, l'augmentation de pression est très grande car la pente des isothermes est très grande dans le domaine liquide (un liquide est peu compressible) et donc dangereuse (voir points bleus sur la figure). On choisit donc $v > v_c$.

2 Notations pour un système biphasé liquide-vapeur

a) Notations

V : volume total occupé par le corps pur

V_L : volume de la phase liquide (liquide saturé)

V_V : volume de la phase vapeur (vapeur saturée)

v : volume massique du fluide biphasé à la température T et à la pression d'équilibre $P_{sat}(T)$

v_L : volume massique du liquide saturé à la température T et à la pression $P_{sat}(T)$

v_V : volume massique de la vapeur saturée à la température T et à la pression $P_{sat}(T)$

m : masse totale du fluide

m_L : masse de liquide saturé

m_V : masse de vapeur saturée

x_L : titre massique en liquide

x_V : titre massique en vapeur

b) Relations

1) Masses

$$m = m_L + m_V$$

2) Titres massiques

En divisant par m l'égalité précédente, on trouve la relation évidente :

$$1 = \frac{m_L}{m} + \frac{m_V}{m}$$

$$1 = x_L + x_V$$

3) Volumes

$$V = V_L + V_V$$

$$m v = m_L v_L + m_V v_V$$

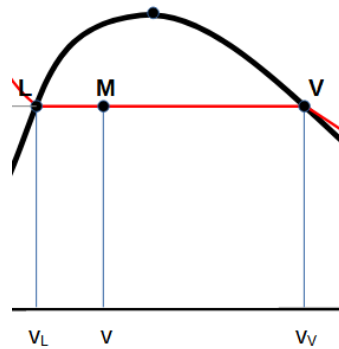
on divise par m :

$$v = x_L v_L + x_V v_V$$

cette relation (évidente) traduit la linéarité.

3 Règle des trois points alignés dite « règle des moments chimiques »

Plus la fraction massique en vapeur est élevée, plus le point M point caractéristique du corps pur biphasé est proche du domaine gazeux donc du point V (donc loin du point L). Au point d'ébullition L , il y a 100 % de liquide. Au point de rosée V , il y a 100 % de vapeur.



a) Règle

La règle des moments ou règle des trois points alignés, traduisant la linéarité, donne:

$$x_V = \frac{LM}{LV}$$

(on a aussi :

$$x_L = \frac{MV}{LV}$$

$$\frac{x_V}{x_L} = \frac{LM}{MV} \quad \text{ou} \quad x_V MV = x_L LM \quad)$$

b) Démonstration

$$v = x_L v_L + x_V v_V$$

$$v = (1 - x_V) v_L + x_V v_V$$

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L}$$

qui donne la relation cherchée :

$$x_V = \frac{LM}{LV}$$

Si on travaille non pas avec des volumes massiques v mais avec des volumes molaires V_m , les volumes molaires étant proportionnels au volumes massiques (corps pur), on retrouve, bien entendu la même loi. De même, titre massique et titre molaire sont ici égaux (un seul corps pur donc une seule masse molaire)

$$x_V = \frac{m_V}{m} = \frac{n_V}{n}$$

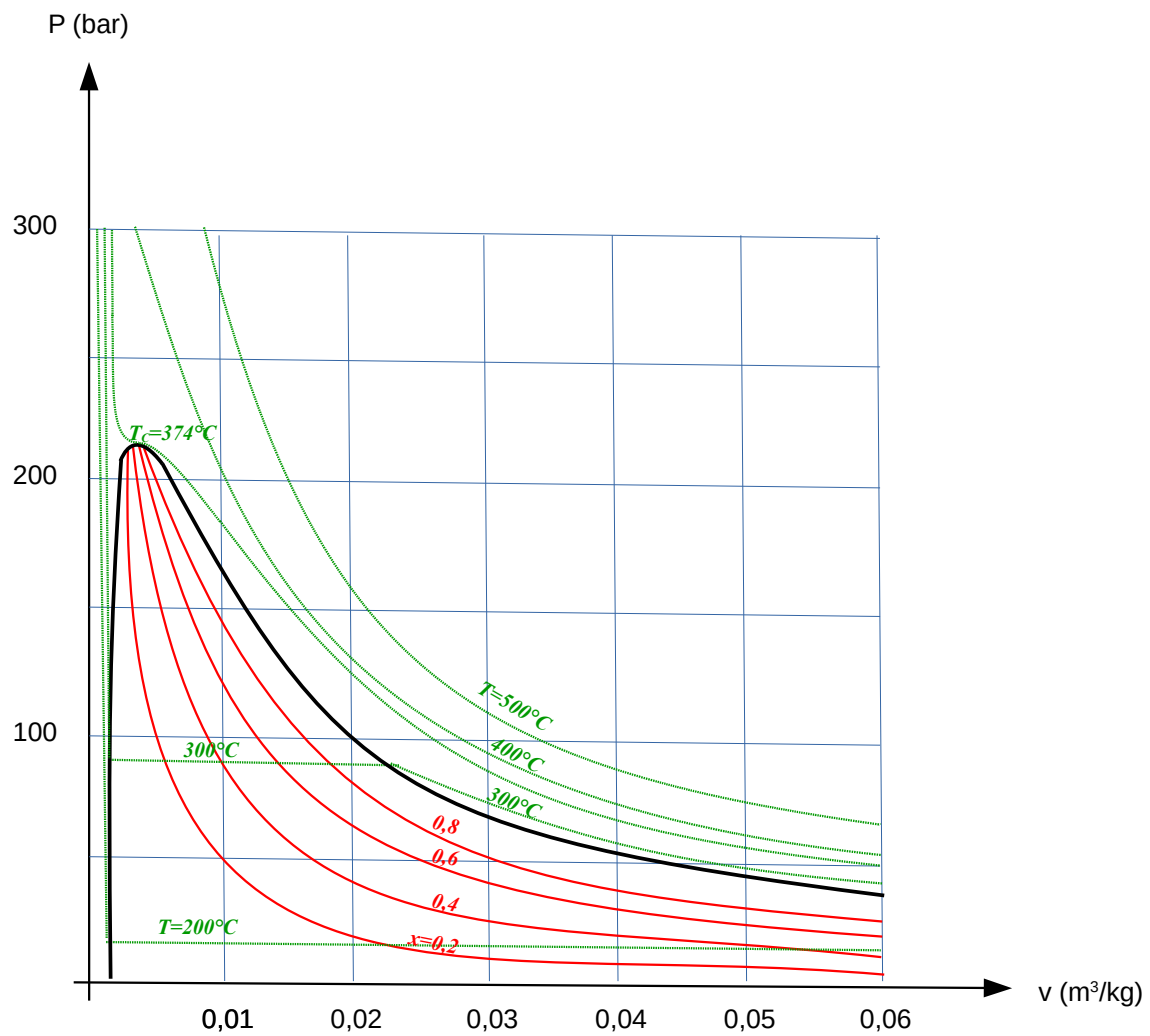
On peut donc ici parler de titre sans autre précision.

(Remarque :

Attention : en chimie x désigne une fraction molaire pour un corps en solution ou pour un composant dans un mélange).

4 Courbes isotitres

En utilisant la relation précédente, on pourra donc tracer des courbes isotitres sur les diagrammes de changement d'état.



Allure des courbes isotitres pour l'eau (en rouge sur la figure)

*Exercice :**volumes et masses pour un système biphasé*

On considère une masse m de fluide biphasé dans un système fermé. Le volume massique est v . On connaît les volumes massiques v_L et v_V . Donner l'expression de m_L (masse de liquide), m_V masse de vapeur, V_L (volume de liquide), V_V (volume de vapeur).

$$m_L = m \frac{(v_V - v)}{(v_V - v_L)}$$

$$m_V = m \frac{(v - v_L)}{(v_V - v_L)}$$

$$V_L = m_L v_L = m v_L \frac{(v_V - v)}{(v_V - v_L)}$$

$$V_V = m_V v_V = m v_V \frac{(v - v_L)}{(v_V - v_L)}$$

Vérification :

On fait la somme $V_L + V_V$

$$V_L + V_V = m v_L \frac{(v_V - v)}{(v_V - v_L)} + m v_V \frac{(v - v_L)}{(v_V - v_L)}$$

$$V_L + V_V = m v$$

$$V_L + V_V = V$$

Exercice :
tubes de Natterer

On envisage une « expérience de pensée » (tubes de Natterer avec de l'eau). Les trois tubes fermés ont chacun un volume $V=0,100 L$. On donne les volumes massiques v pour chaque tube.

Pour le premier tube $v=v_1=0,001570 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} < v_C$

Pour le deuxième tube $v=v_2=0,003106 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} = v_C$

Pour le troisième tube $v=v_3=0,01290 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} > v_C$.

En utilisant les tables de l'eau, calculer m_L , m_V , V_L , V_V en fonction des températures et commenter l'évolution des volumes.

Résultats :

T °C	v_L m ³ /kg	v_V m ³ /kg	m_{L1} g	m_{V1} g	V_{L1} cm ³	V_{V1} cm ³	m_{L2} g	m_{V2} g	V_{L2} cm ³	V_{V2} cm ³	m_{L3} g	m_{V3} g	V_{L3} cm ³	V_{V3} cm ³
150	0,001091	0,39248	63,6	0,1	69,4	30,6	32,0	0,2	34,9	65,1	7,5	0,2	8,2	91,8
200	0,001157	0,12721	63,5	0,2	73,5	26,5	31,7	0,5	36,7	63,3	7,0	0,7	8,1	91,9
220	0,001199	0,078405	63,4	0,3	76,0	24,0	31,4	0,8	37,6	62,4	6,6	1,2	7,9	92,1
240	0,001229	0,059707	63,3	0,4	77,8	22,2	31,2	1,0	38,3	61,7	6,2	1,5	7,6	92,4
260	0,001276	0,042175	63,2	0,5	80,7	19,3	30,8	1,4	39,2	60,8	5,5	2,2	7,1	92,9
280	0,001333	0,030153	63,2	0,5	84,2	15,8	30,2	2,0	40,3	59,7	4,6	3,1	6,2	93,8
300	0,001404	0,021659	63,2	0,5	88,7	11,3	29,5	2,7	41,4	58,6	3,4	4,4	4,7	95,3
320	0,001499	0,015470	63,4	0,3	95,0	5,0	28,5	3,7	42,7	57,3	1,4	6,3	2,1	97,9
325	0,001528	0,014183	63,5	0,2	97,0	3,0	28,2	4,0	43,1	56,9	0,8	7,0	1,2	98,8
330	0,001560	0,012979	63,6	0,1	99,3	0,7	27,8	4,4	43,4	56,6	0,1	7,7	0,1	99,9
340	0,001638	0,010783					27,0	5,2	44,3	55,7				
350	0,001741	0,008806					26,0	6,2	45,2	54,8				
360	0,001895	0,006950					24,5	7,7	46,4	53,6				
370	0,002217	0,004953					21,7	10,5	48,2	51,8				

En se basant sur les tables numériques de T , v_L , v_V , on trouve que :

- pour le tube 1 : v_L augmente jusque 100 cm^3 et v_V diminue jusque 0 cm^3 . On voit le ménisque séparant la phase liquide de la phase vapeur monter jusqu'en haut du tube lorsque la température augmente. On passe en phase liquide.
- pour le tube 3 : v_V augmente jusque 100 cm^3 et v_L diminue jusque 0 cm^3 . On voit le ménisque séparant la phase liquide de la phase vapeur descendre jusqu'en bas du tube lorsque la température augmente. On passe en phase vapeur sèche.
- Pour le tube 2 : le ménisque se déplace vers le milieu du tube quand on chauffe. En effet, la tangente à la courbe de saturation au point critique est horizontale (LM tend vers MV). En fait, on voit la séparation entre les deux phases s'estomper peu à peu pour arriver au fluide supercritique à $T_C=374^\circ \text{C}$.

5 Autres grandeurs pour un système diphasé liquide-vapeur

a) Enthalpie de vaporisation ou « chaleur latente » de vaporisation à T sous la pression d'équilibre $P_{sat}(T)$

Pour l'unité de masse:

$$\Delta h_{vap} = h_V(T, P_{sat}(T)) - h_L(T, P_{sat}(T)) = l_{vap}(T)$$

b) Entropie de vaporisation ou variation d'entropie au cours de la vaporisation à T sous la pression d'équilibre $P_{sat}(T)$

$$\Delta s_{vap} = s_V(T, P_{sat}(T)) - s_L(T, P_{sat}(T)) = \frac{l_{vap}(T)}{T}$$

c) Enthalpie et entropie du système biphasé

Comme pour le volume massique, on obtient des relations traduisant la linéarité.

$$h = x_V h_V(T, P_{sat}(T)) + (1 - x_V) h_L(T, P_{sat}(T))$$

$$h = h_L(T, P_{sat}(T)) + x_V l_{vap}(T)$$

et :

$$s = x_V s_V(T, P_{sat}(T)) + (1 - x_V) s_L(T, P_{sat}(T))$$

$$s = s_L(T, P_{sat}(T)) + x_V \frac{l_{vap}(T)}{T}$$

d) Valeur approchée de la pression de vapeur saturante

♦ Formule de Clausius-Clapeyron

On rappelle en grandeurs molaires, la formule de Clapeyron :

$$\frac{dP_{sat}(T)}{dT} = \frac{\Delta_{vaporisation} H_m(T)}{T (V_{m,V}(T, P_{sat}(T)) - V_{m,L}(T, P_{sat}(T)))}$$

(autre notation : $\Delta_{vap} H_m(T) = L_{vap}(T)$)

Le calcul approximatif de la pression de vapeur saturante peut se faire à l'aide de cette formule. Les deux hypothèses simplificatrices sont les suivantes :

- le volume molaire du liquide est négligeable par rapport au volume molaire du gaz-vapeur

$$\frac{dP_{sat}(T)}{dT} \approx \frac{\Delta_{vap} H_m(T)}{T V_{m,V}(T, P_{sat}(T))}$$

- la vapeur se comporte comme un gaz parfait soit $V_{m,V}(T, P_{sat}(T)) \approx \frac{RT}{P_{sat}(T)}$

$$\frac{dP_{sat}(T)}{dT} \approx \Delta_{vap} H_m(T) \frac{P_{sat}(T)}{RT^2}$$

$$\frac{dP_{sat}(T)}{P_{sat}(T)} \approx \frac{\Delta_{vap} H_m(T)}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{d(\ln P_{sat}(T))}{dT} \approx \frac{\Delta_{vap} H_m(T)}{R} \frac{1}{T^2}$$

On obtient alors la formule de Clausius-Clapeyron.

(Remarque :

Derrière un logarithme, on ne peut avoir qu'une grandeur sans dimension.

On peut s'inquiéter du terme $\ln P_{\text{sat}}(T)$ mais on remarquera que, après intégration, le logarithme agira bien sur un rapport de pression, grandeur sans dimension).

Exercice :

lien avec la chimie

La formule de Van't Hoff utilisée en thermochimie:

$$\frac{d(\ln K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{R} \frac{1}{T^2}$$

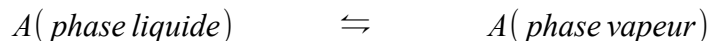
présente beaucoup d'analogies avec cette formule de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{d(\ln P_{\text{sat}}(T))}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m(T)}{R} \frac{1}{T^2}$$

Interpréter cette analogie.

1. Les membres de gauche

On considère l'équilibre biphasé entre $A_{\text{liquide, pur}}$ et $A_{\text{vapeur, pur}}$ réalisé à T et $P = P_{\text{sat}}(T)$ et on détermine la constante d'équilibre, définie en chimie.



L'activité de la vapeur saturante (assimilée à un gaz parfait) est égale ici à $\frac{P}{P^\circ} = \frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ}$.

L'activité de la phase liquide (on ne tient pas compte de l'influence de la pression) est égale à 1

La constante d'équilibre s'écrit ici $K^\circ(T) = \frac{P_{\text{sat}}(T)/P^\circ}{1}$.

$$\ln K^\circ(T) = \ln P_{\text{sat}}(T) - \ln P^\circ$$

et donc :

$$\frac{d(\ln P_{\text{sat}}(T))}{dT} \text{ correspond en chimie à : } \frac{d(\ln K^\circ(T))}{dT}$$

2. Les membres de droite

La formule de Clapeyron fait intervenir :

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(T) = H_m(A_{\text{vapeur, pur}}, P = P_{\text{sat}}(T), T) - H_m(A_{\text{liquide, pur}}, P = P_{\text{sat}}(T), T)$$

α) En chimie, on tabule les valeurs pour le gaz parfait associé au gaz réel. Pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température. On tabule alors la valeur de l'enthalpie dans l'état standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

$$H_m(A_{\text{vapeur, pur}}, P = P_{\text{sat}}(T), T) \rightarrow H^\circ(A_{\text{gp}}, T)$$

(en fait, puisqu'il faut une origine aux enthalpies, on donne la valeur de l'enthalpie de formation à la température T soit $\Delta_f H^\circ(A_{\text{gp}}, T)$)

β) En chimie, pour une phase condensée, on suppose que les effets de la pression sont négligeables. On tabule la valeur de l'enthalpie dans l'état standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

$$H_m(A_{\text{liquide, pur}}, P = P_{\text{sat}}(T), T) \rightarrow H^\circ(A_{\text{liq}}, T)$$

(en fait, puisqu'il faut une origine aux enthalpies, on donne la valeur de l'enthalpie de formation à la

température T soit $\Delta_f H^\circ(A_{liq}, T)$)

γ) Finalement, en chimie :

$\Delta_{vap} H_m(T)$ correspond en chimie à : $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(A_{gp}, T) - \Delta_f H^\circ(A_{liq}, T)$

Exercice :
cohérence physique et chimie

On trouve, pour l'eau, dans des tables en physique :

T	P_{sat}	h_L	h_V
$^{\circ}C$	kPa	kJ/kg	kJ/kg
25,00	3,1698	104,83	2546,5
99,61	100,00 (1 bar)	417,51	2675,0
99,97	101,325 (1 atm)	419,06	2675,6
100,00	101,42	419,17	2675,6

On trouve, pour l'eau, dans les tables courantes en chimie (25°C) :

	$\Delta_f H^{\circ}$	Incertitude 2σ
	kJ/mol	kJ/mol
$H_2O(l)$	-285,830	0,040
$H_2O(g)$	-241,826	0,040

Vérifier la cohérence des valeurs tabulées en chimie avec les valeurs en physique

Les tables habituelles en chimie donnent les enthalpies de formation à 25°C .

On utilise donc les valeurs h_L et h_V à cette température que l'on traduit en kJ/mol en multipliant par la masse molaire de l'eau.

$$H_{m,V} = 2546,5 \times 18,01528 \times 10^{-3} = 45,8759 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{m,L} = 104,83 \times 18,01528 \times 10^{-3} = 1,8854 \text{ kJ/mol}$$

Ces grandeurs ne correspondent pas aux valeurs tabulées en chimie puisque les origines des enthalpies sont différentes.

On détermine alors :

$$\Delta_{vap} H_m(298,15 \text{ K}) = 45,8759 - 1,8854 = 43,9905 \text{ kJ/mol}$$

et

$$\Delta_r H^{\circ}(298,15 \text{ K}) = -241,826 + 285,830 = 44,004 \text{ kJ/mol}$$

Les valeurs correspondent.

♦ Intégration 1 de la formule de Clausius-Clapeyron

Si on suppose que l'enthalpie de vaporisation ou « chaleur latente » de vaporisation est indépendante de la température $\Delta_{\text{vap}} H_m(T) = L_{\text{vap}}(T) \approx \text{constante}$, on peut intégrer.

$$\frac{d(\ln P_{\text{sat}}(T))}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \frac{1}{T^2}$$

$$d(\ln P_{\text{sat}}(T)) \approx -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln \frac{P_{\text{sat}}(T)}{P_{\text{sat}}(T_{\text{réf}})} \approx -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{réf}}} \right)$$

avec $P_{\text{sat}}(T_{\text{réf}})$ pression de vapeur saturante à la température de référence $T_{\text{réf}}$

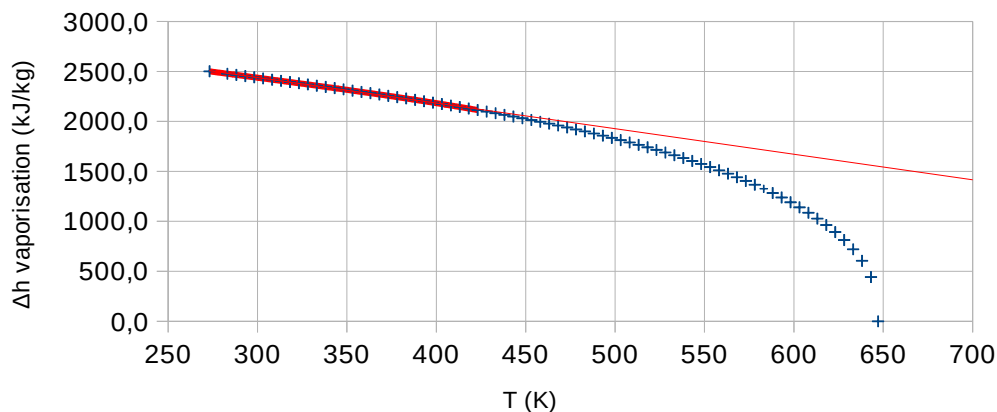
ou, sans préciser les constantes :

$$\ln P_{\text{sat}}(T) \approx A + \frac{B}{T}$$

♦ Intégration 2 de la formule de Clausius-Clapeyron

On suppose que l'enthalpie de vaporisation est une fonction affine décroissante de la température $\Delta_{\text{vap}} H_m(T) = a - bT$.

Enthalpie massique de vaporisation de l'eau en fonction de la température T (K)



Linéarisation entre 0 °C et 150 °C : $\Delta h_{\text{vap}} = 3,2071\text{E}+03 - 2,5591 T$

On peut intégrer pour obtenir la formule de Dupré-Bertrand.

$$\frac{d(\ln P_{\text{sat}}(T))}{dT} \approx \frac{a - bT}{R} \frac{1}{T^2}$$

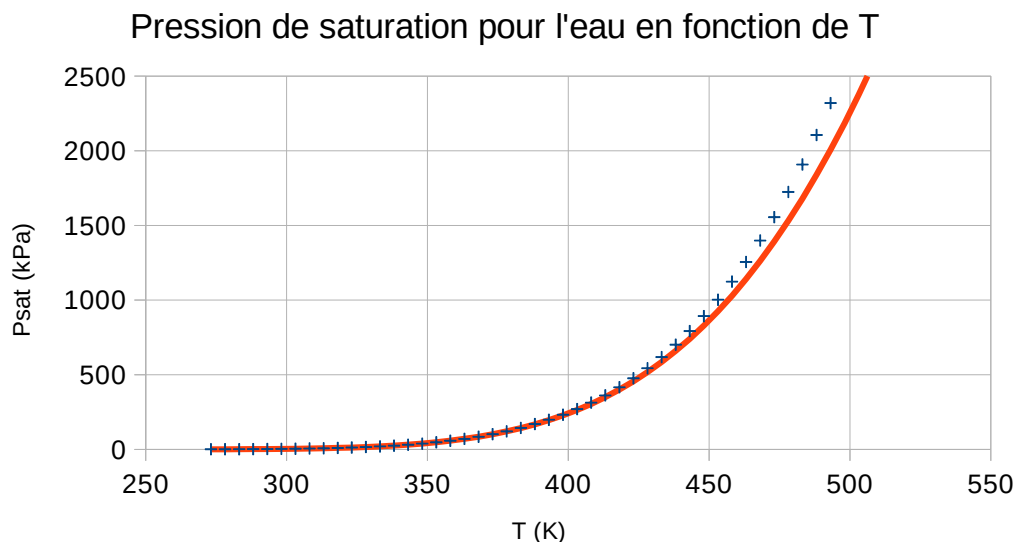
$$\frac{d(\ln P_{\text{sat}}(T))}{dT} \approx \frac{a}{RT^2} - \frac{b}{RT}$$

$$d(\ln P_{\text{sat}}(T)) \approx -\frac{a}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{b}{R} d(\ln T)$$

$$\ln \frac{P_{\text{sat}}(T)}{P_{\text{sat}}(T_{\text{réf}})} \approx -\frac{a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{réf}}} \right) - \frac{b}{R} \ln \frac{T}{T_{\text{réf}}}$$

ou, sans préciser les constantes :

$$\ln P_{\text{sat}}(T) \approx A - \frac{B}{T} - C \ln T$$



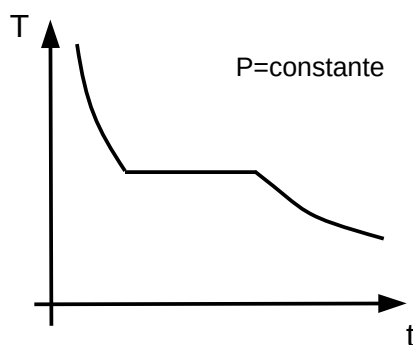
Résultat de la modélisation en rouge

(formule de Dupré-Bertrand) en utilisant les coefficients obtenus dans la linéarisation ci-dessus relative à $h_{\text{vaporisation}}$ avec $T_{\text{ref}}=100^\circ\text{C}$.

IV. Compléments

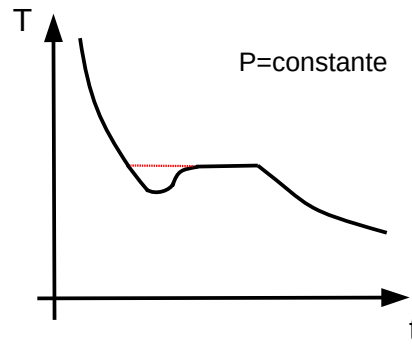
A. Retards aux changements d'état

Si l'on suit l'évolution de la température T en fonction du temps t lors d'un changement d'état (on suppose ici qu'on laisse se refroidir un corps pur monophasé préalablement chauffé), on s'attend à observer une courbe présentant un palier pendant le changement d'état.



En réalité, on observe : Il y a un retard au changement d'état.

Un corps très pur peut être observé à l'état liquide à une température inférieure à sa température de solidification. C'est le phénomène de retard à la solidification ou surfusion. Cet état est métastable. Il suffit d'un choc, d'une petite vibration, d'un contact avec un cristal de glace pour l'eau surfondue pour que la solidification se produise instantanément. En hiver, l'eau surfondue qui entre en contact avec le pare-brise d'une voiture se solidifie. En hiver, il peut pleuvoir de l'eau en surfusion (pluie verglaçante). Liquide tant qu'elle tombe du ciel, mais qui devient du verglas dès qu'elle touche le sol.



Retard au changement d'état

On peut observer un fluide sous forme de vapeur sous une pression supérieure à sa pression de vapeur saturante. C'est le phénomène de retard à la liquéfaction (vapeur sursaturante). Une très faible perturbation fait apparaître des gouttes de liquide dans le gaz. Ce principe est utilisé dans les chambres à brouillard ou chambres de Wilson. Les particules chargées traversant une vapeur sursaturée produisent des ions, la vapeur se condense sur ces ions, ce qui permet de matérialiser les trajectoires dans le gaz.

On peut dans certaines conditions observer un corps à l'état liquide à une température supérieure à la température d'ébullition. C'est le phénomène de retard à la vaporisation (liquide surchauffé). Une très faible perturbation fait apparaître des bulles de vapeur dans le liquide.

B. Classement des transitions de phase

1 Transitions du premier ordre

C'est le cas des changements d'état étudiés ici.

Ce sont des transitions qui s'effectuent avec discontinuité des fonctions d'état : énergie, enthalpie, entropie et pour lesquelles il existe une « chaleur latente » : un échange d'énergie est nécessaire pour avoir un changement d'état. Elles impliquent une enthalpie de transition de phase.

2 Transitions du second ordre

Ou transitions continues. Ce sont toutes les autres transitions.

Un clou soumis préalablement au champ d'un aimant garde la faculté d'attirer lui-même des petits morceaux de fer. Si le clou est porté à une température supérieure à la température de Curie, son aimantation disparaît.

Cette transition ferromagnétisme-paramagnétisme est une transition du second ordre.

C. Vaporisation, évaporation et ébullition

La vaporisation d'un corps est le terme général pour le changement d'état du corps A de la phase liquide à la phase vapeur. La vaporisation fait intervenir, comme les autres changements d'état, des transferts de masse et d'énergie.

Tant que le potentiel chimique du corps A dans la phase liquide est supérieur au potentiel chimique de A dans la phase vapeur, le courant irréversible de molécules se poursuit (transfert de masse) de la phase liquide vers la phase vapeur. L'énergie de la phase vapeur étant supérieure à l'énergie de la phase liquide, le phénomène s'accompagne de transferts d'énergie de la phase liquide ou de l'environnement au profit de la phase vapeur. Si le potentiel chimique du corps A dans la phase liquide $\mu_L(T,P)$ et le potentiel chimique du corps A dans la phase vapeur $\mu_V(T,P)$ arrivent à la même valeur, on atteint l'« équilibre physique ». Si malgré la vaporisation, les conditions sont telles que le potentiel chimique du corps A dans la phase liquide reste toujours supérieur au potentiel chimique du corps A dans la phase vapeur, tout le corps A dans la phase liquide se vaporise et il y a « rupture de l'équilibre physique » envisagé puisque le corps A finit par disparaître totalement de la phase liquide.

Le changement d'état liquide-vapeur peut être réalisé de plusieurs façons : vaporisation dans le vide, vaporisation dans un gaz, évaporation à l'air libre, ébullition par chauffage à l'air libre.

La vaporisation à l'air libre peut prendre trois formes :

- L'évaporation est un phénomène lent qui se produit à la surface du liquide par dégagement de vapeur à la surface ;
- L'ébullition est un phénomène rapide qui se produit en volume. Des bulles de vapeur se forment au sein du liquide.
- La caléfaction désigne la vaporisation au contact d'une surface à température très supérieure à la température d'ébullition.

A l'air libre, le liquide A est soumis à la pression de l'atmosphère. Il ne s'agit pas de la compression par un piston solide mais par un mélange gazeux avec lequel des échanges, des équilibres sont possibles.

On supposera ici que A est pur dans la phase liquide.

Dans la suite, on distingue :

P_{atm} pression atmosphérique ou pression totale agissant sur la surface du liquide

$P_{sat,A}(T)$ pression de saturation de A à la température T

P_A pression partielle de A dans l'atmosphère au niveau de la surface du liquide

On utilise les approximations habituelles pour le potentiel chimique de A .

A la température T et à la pression totale P_{atm} , pour le liquide A pur :

$$\mu^*_L(T, P_{atm}) = \mu^\circ_L(T)$$

A la température T et à la pression totale P_{atm} , pour la vapeur A qui se trouve à la fraction molaire y dans l'atmosphère au niveau de la surface:

$$\mu_V(T, P_{atm}, y) = \mu^\circ_V(T) + RT \ln\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right) \text{ avec } P_A = y P_{atm} \text{ pression partielle de } A.$$

1 Évaporation

L'évaporation est le processus par lequel la vaporisation s'effectue par la surface libre à l'air libre.

On a $P_A < P_{sat,A}(T) < P_{atm}$ ($\mu^\circ_L(T) > \mu^\circ_V(T) + RT \ln\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)$).

Soit une molécule de A liquide proche de la surface. Si son énergie cinétique est supérieure à l'énergie d'attraction des autres molécules, alors la molécule peut sortir de la phase liquide. Ce sont les molécules ayant la plus grande énergie cinétique qui peuvent s'échapper. En l'absence d'apport d'énergie, la température du liquide diminue donc.

La vitesse du processus d'évaporation dépend de la vitesse avec laquelle la vapeur quitte la zone proche de la surface vers des régions où le potentiel chimique dans la phase vapeur est inférieur (où la pression de vapeur de A est inférieure). La vitesse est limitée par un processus de diffusion donc un processus lent qu'on peut accélérer en créant de la convection forcée au dessus de la surface.

En milieu fermé, si la quantité de liquide est suffisante, on finit par atteindre l'équilibre physique, la température possède alors une certaine valeur T et la pression partielle de A , dans la phase vapeur, vaut $P_A = P_{sat}(T)$. Si le liquide est en quantité insuffisante, il disparaît, il s'est évaporé totalement.

En milieu ouvert, les molécules de A vapeur apparues à l'interface diffusent à partir de cet interface vers la phase gazeuse (infinie) -on suppose que la phase gazeuse n'est pas déjà saturée en A -, au fur et à mesure de leur création. L'équilibre ne peut pas se réaliser, tout le liquide s'évapore.

Exemples :

1) Eau en quantité suffisante en présence d'air à 25°C dans un récipient fermé. La pression partielle de l'eau sera égale finalement à $P_{\text{sat}}(25^{\circ}\text{C})=0,0317 \text{ bar}$.

2) Eau dans un récipient ouvert en présence de l'atmosphère à 25°C . L'eau s'évapore lentement et totalement.

2 Ébullition

L'ébullition est un phénomène en volume.

La température $T=T_{\text{ébullition}}$ est telle que $P_A=P_{\text{sat},A}(T)=P_{\text{atm}}$ ($\mu^{\circ}_L(T)=\mu^{\circ}_V(T)+RT \ln\left(\frac{P_{\text{atm}}}{P^{\circ}}\right)$).

Quand A bout, la vitesse n'est plus limitée par la diffusion : le taux de vaporisation ne dépend plus que du taux de chauffage. Le gaz au niveau de la surface est de la vapeur de A pure qui quitte la zone proche de la surface par un processus d'écoulement sans résistance. L'ébullition commence dès que la surface atteint la température d'ébullition.

La température est inhomogène. Si le liquide A est chauffée par en-dessous, des bulles se forment au contact des zones plus chaudes du récipient (fond du récipient et parois). Cela nécessite une forte température car il faut vaporiser beaucoup de molécules et il faut forcer la surface du liquide à s'élever. Au départ, la pression extérieure a tendance à refermer ces bulles. Quand ces bulles remontent grâce à la poussée d'Archimède, elles rencontrent un liquide dont la température est plus basse et elles finissent par disparaître par liquéfaction de la vapeur. Il faut alors une température plus grande pour que les bulles parviennent en surface, pour y crever. La pression dans une bulle est donnée par $P=P_{\text{atm}}+\rho_{\text{liquide}}gz+2\frac{\sigma}{r}$ (z est la profondeur de la bulle, r le rayon de la bulle et $2\sigma/r$ un terme de tension superficielle). Le nuage de vapeur qui s'élève de la surface repousse le gaz qui se trouve au dessus du liquide. Il y a de violents mouvements de convection au sein du liquide puisque la température n'est pas homogène.

La température d'ébullition est la température pour laquelle la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)=P_{\text{atm}}$ devient identique à la pression atmosphérique.

Exemples :

1) On chauffe de l'eau en présence de l'atmosphère à 25°C dans un récipient ouvert sous la pression atmosphérique P de l'ordre de $P_{\text{atm}}=1,014 \text{ bar}$. On donne aussi $T_{\text{sat}}(P_{\text{atm}})=100^{\circ}\text{C}$. C'est la valeur de la température d'ébullition. A 100°C , les bulles qui remontent dans l'eau liquide peuvent « repousser » l'atmosphère. Un peu plus loin de l'interface, la pression partielle de l'eau tend vers $P_{\text{sat}}(25^{\circ}\text{C})=0,0317 \text{ bar}$.

2) On chauffe à 100°C un ballon contenant de l'eau. L'eau bout et la vapeur d'eau chasse l'air. On ferme le ballon. La pression monte et l'ébullition cesse aussitôt, la température d'ébullition de l'eau dépendant de la pression. On arrête le chauffage sinon le ballon risque d'exploser. La température baisse. Lorsqu'on verse de l'eau froide sur le ballon retourné, on provoque la « condensation » (liquéfaction) de la vapeur d'eau. La pression diminue et l'ébullition reprend (expérience du bouillant de Franklin).

3 Caléfaction

Un film ou coussin de vapeur apparaît entre le liquide et une surface très chaude. En l'absence de contact entre le liquide et la surface, la vaporisation est alors lente accompagnée de mouvements en lien avec la présence du coussin de vapeur.

Exemple :

Si on dépose des gouttes d'eau sur une plaque de cuisinière électrique très chaude, la partie inférieure de la goutte se vaporise très vite, ensuite, la goutte glisse sur le coussin de vapeur qui s'est formé. Cette vapeur étant un isolant thermique, la vaporisation du reste de la goutte en est considérablement ralentie.

V. Exercices

Exercice 1 :

Changement d'état liquide-vapeur. Volume, température et masse connus

a) Énoncé

On considère une enceinte initialement vide, indéformable, de volume V dans laquelle on introduit une masse m d'eau. Le récipient est thermostaté à la température T . Déterminer l'état de l'eau dans le récipient. On donne $P_{sat}(T)$.

A.N.

$$T = 100,0^\circ C$$

$$V = 10,00 L$$

$$P_{sat}(100,0^\circ C) = 101,4 kPa$$

Envisager les deux cas suivants :

- cas 1 : $m = 10,00 g$
- cas 2 : $m = 5,000 g$

Résolution exacte en utilisant les données suivantes :

- Eau saturée à $100^\circ C$

P_{sat}	v_L liquide saturé	v_V vapeur saturée
kPa	m^3/kg	m^3/kg
101,4	0,001043	1,672

- Vapeur sèche à $100^\circ C$

P	v vapeur sèche
kPa	m^3/kg
10,0	17,20
20,0	8,585
30,0	5,714
40,0	4,279
50,0	3,418
60,0	2,844
70,0	2,434
80,0	2,126
90,0	1,887
100,0	1,696
101,4	1,672

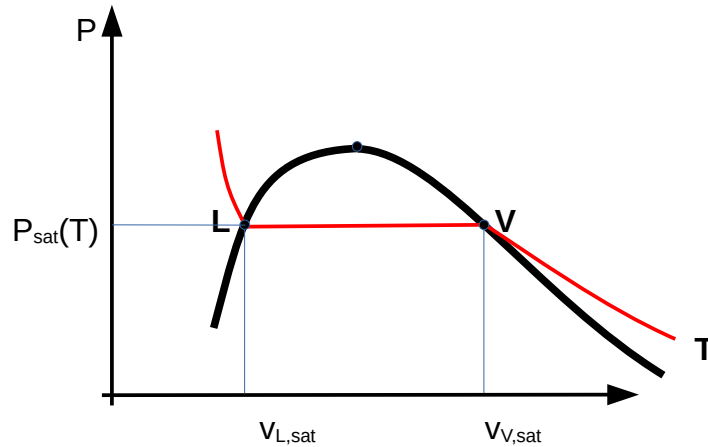
Résolution approchée en utilisant les approximations suivantes suivantes :

- la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait
- la masse volumique de l'eau liquide vaut $\rho_{eau\ liquide} = 1000\text{ kg/m}^3$

On donne :

- constante des gaz parfaits $R = 8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$
- masse molaire de l'eau $M = 18,015 \times 10^{-3}\text{ kg mol}^{-1}$

b) Résolution



Il y a vaporisation de l'eau dans le vide. La masse m d'eau occupera tout le volume V .

D'après le diagramme de Clapeyron, selon la valeur du volume massique de l'eau, dans le cas général, on a les trois possibilités suivantes :

- $v \leq v_{L,sat}(T)$ l'eau est entièrement sous forme liquide
- $v > v_{L,sat}(T)$ et $v < v_{V,sat}(T)$ l'eau est dans un état biphasé
- $v \geq v_{V,sat}(T)$ l'eau est entièrement sous forme vapeur.

Dans le cas particulier étudié, soit on atteint l'équilibre physique eau liquide-eau vapeur (état biphasé), soit il y a rupture de l'équilibre physique par disparition de l'eau liquide (état monophasé vapeur sèche ou surchauffée).

♦ Premier cas

On calcule le **volume massique** de l'eau:

$$v = \frac{V}{m}$$

A.N.

$$v = \frac{10,00 \times 10^{-3}}{10,00 \times 10^{-3}}$$

$$v = 1,000\text{ m}^3/\text{kg}$$

Donc :

$$v_{L,sat}(T) < v < v_{V,sat}(T)$$

$$0,001043\text{ m}^3/\text{kg} < v < 1,6720\text{ m}^3/\text{kg}$$

L'état est **biphasé**.

En désignant par x_V le **titre** (molaire ou massique) en vapeur, on a :

$$v = x_L v_{L,sat} + x_V v_{V,sat}$$

$$v = (1 - x_V) v_{L,sat} + x_V v_{V,sat}$$

$$x_V = \frac{v - v_{L,sat}}{v_{V,sat} - v_{L,sat}}$$

A.N.

$$x_V = \frac{1,000 - 0,001043}{1,672 - 0,001043}$$

$$x_V = 0,598$$

Il y a donc 5,98 g d'eau sous forme vapeur saturée (ou humide) et 4,02 g d'eau sous forme liquide saturée.

La pression vaut : $P_{sat}(100,0^\circ\text{C}) = 101,4 \text{ kPa}$.

(Résolution approchée :

Le raisonnement est le même avec les valeurs numériques approchées suivantes :

$$1) \quad v_{L,sat} = \frac{1}{\rho_{eau\text{liquide}}}$$

A.N.

$$v_{L,sat} = \frac{1}{1000}$$

$$v_{L,sat} = 0,001000 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$2) \quad v_{V,sat} = r \frac{T}{P_{sat}(T)}$$

$$v_{V,sat} = \frac{R}{M} \frac{T}{P_{sat}(T)}$$

A.N.

$$v_{V,sat} = \frac{8,314}{18,015 \times 10^{-3}} \frac{373,15}{101,4 \times 10^3}$$

$$v_{V,sat} = 1,698 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Donc :

$$v_{L,sat}(T) < v < v_{V,sat}(T)$$

Autre approche :

Si tout est liquide, on peut déterminer le volume occupé par l'eau $V_{eau} = \frac{m}{\rho} = 0,010 \text{ L}$ de sorte que le reste étant du vide, la pression exercée sur le liquide est $P=0$ hors du domaine d'existence du liquide (voir diagramme (P,T) donc incohérent avec la supposition.

Si tout est vapeur, $P = \frac{m}{M} R \frac{T}{V} = 172,2 \text{ kPa}$ valeur supérieure à $P_{sat}(T)$ donc incohérent avec la supposition.

On se trouve donc en milieu biphasé)

$$x_V = \frac{v - v_{L,sat}}{v_{V,sat} - v_{L,sat}}$$

A.N.

$$x_v = \frac{1,000 - 0,001000}{1,698 - 0,001000}$$

$$x_v = 0,589$$

Il y a donc 5,89 g d'eau sous forme vapeur saturée.

On aurait pu négliger le volume de l'eau liquide par rapport au volume de l'eau vapeur. La démonstration approchée donnait :

$$x_v = \frac{v}{v_{v, sat}}$$

$$x_v = 0,589 \quad)$$

♦ Deuxième cas

On calcule le **volume massique** de l'eau:

$$v = \frac{V}{m}$$

A.N.

$$v = \frac{10,00 \times 10^{-3}}{5,000 \times 10^{-3}}$$

$$v = 2,000 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Donc :

$$v > v_{v, sat}(T)$$

$$v > 1,672 \text{ m}^3/\text{kg}$$

L'état est monophasé (**vapeur sèche**).

Il reste à déterminer la **pression** de l'eau.

P	v vapeur sèche
kPa	m^3/kg
80,0	2,126
90,0	1,887

On se contentera ici d'une interpolation linéaire (au lieu d'une modélisation de la courbe).

$$\frac{P - 80,0}{80,0 - 90,0} = \frac{2,000 - 2,126}{2,126 - 1,887}$$

$$P = 85,3 \text{ kPa}$$

La pression est effectivement inférieure à $P_{sat}(T)$.

(Résolution approchée :

Le raisonnement est le même avec les valeurs numériques approchées suivantes :

$$v_{L, sat} = 0,001000 \text{ m}^3/\text{kg} \quad \text{et} \quad v_{v, sat} = 1,698 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Donc : $v > v_{v, sat}(T)$

(Remarque :

Autre approche.

Si tout est liquide, on peut déterminer le volume occupé par l'eau $V_{eau} = \frac{m}{\rho} = 0,005 \text{ L}$ de sorte que le reste étant du vide, la pression exercée sur le liquide est $P=0$, hors du domaine d'existence du liquide (voir diagramme (P,T) donc incohérent avec la supposition.

Si tout est vapeur, $P = \frac{m}{M} R \frac{T}{V} = 86,1 \text{ kPa}$ valeur inférieure à $P_{sat}(T)$ donc cohérente avec la supposition).

On se trouve donc en milieu biphasé. On calcule P :

$$P = m r \frac{T}{V}$$

$$P = m \frac{R}{M} \frac{T}{V}$$

A.N.

$$P = 5,000 \times 10^{-3} \frac{8,314}{18,015 \times 10^{-3}} \frac{373,15}{10,00 \times 10^{-3}}$$

$$P = 86,1 \times 10^3 \text{ Pa}$$

*Exercice 2 :**Changement d'état liquide-vapeur. Volume, pression et masse connus***a) Énoncé**

On considère une enceinte initialement vide, indéformable, de volume V dans laquelle on introduit une masse m d'eau. En chauffant, on porte la pression dans le récipient à la valeur P . Déterminer l'état de l'eau dans le récipient.

A.N.

$$P = 10,00 \text{ bar}$$

$$V = 10,00 \text{ L}$$

Envisager les deux cas suivants :

cas 1 : $m = 100,0 \text{ g}$

cas 2 : $m = 40,00 \text{ g}$

Résolution exacte en utilisant les données suivantes :

- Eau saturée à $10,00 \text{ bar}$

T_{sat}	v_L liquide saturé	v_V vapeur saturée
$^{\circ}\text{C}$	m^3/kg	m^3/kg
179,88	0,001127	0,19436

- Vapeur sèche à $10,00 \text{ bar}$

T	v vapeur sèche
$^{\circ}\text{C}$	m^3/kg
179,88	0,19436
200,0	0.20602
250,0	0.23275
300,0	0.25799
350,0	0.28250
400,0	0.30661
500,0	0.35411
600,0	0.40111

b) Résolution♦ Premier cas

On calcule le **volume massique** de l'eau:

$$v = \frac{V}{m}$$

A.N.

$$v = \frac{10,00 \times 10^{-3}}{100,0 \times 10^{-3}}$$

$$v = 0,1000 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Donc :

$$v_{L,sat}(P) < v < v_{V,sat}(P)$$

$$0,001127 \text{ m}^3/\text{kg} < v < 0,19436 \text{ m}^3/\text{kg}$$

L'état est **biphasé**.

$$x_v = \frac{v - v_{L,sat}}{v_{V,sat} - v_{L,sat}}$$

A.N.

$$x_v = \frac{0,1000 - 0,001127}{0,19436 - 0,001127}$$

$$x_v = 0,512$$

Il y a donc 51,2 g d'eau sous forme vapeur saturée (ou humide) et 48,8 g d'eau sous forme liquide saturée.

♦ Deuxième cas

On calcule le **volume massique** de l'eau:

$$v = \frac{V}{m}$$

A.N.

$$v = \frac{10,00 \times 10^{-3}}{40,00 \times 10^{-3}}$$

$$v = 0,2500 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Donc :

$$v > v_{V,sat}(T)$$

$$v > 0,19436 \text{ m}^3/\text{kg}$$

L'état est monophasé (**vapeur sèche**).

Il reste à déterminer la **température** de l'eau.

T	v vapeur sèche
$^{\circ}\text{C}$	m^3/kg
250,0	0.23275
300,0	0.25799

On se contentera ici d'une interpolation linéaire (au lieu d'une modélisation de la courbe).

$$\frac{T - 250,0}{300,0 - 250,0} = \frac{0,2500 - 0,23275}{0,25799 - 0,23275}$$

$$T = 284,1 \text{ } ^{\circ}\text{C}$$

La température est effectivement supérieure à $T_{sat}(P)$.

*Exercice 3 :**Changement d'état adiabatique solide-liquide à pression constante***a) Énoncé**

Dans un récipient thermiquement isolé, de capacité thermique négligeable, on introduit, à la pression P (on donne $T_{\text{fusion eau}}(P)=T_0$), une masse d'eau m_l liquide à la température $T_l > T_0$ et une masse d'eau solide (glace) m_s à la température $T_s < T_0$.

Déterminer l'état final. On raisonnera en faisant une supposition sur cet état final et on déterminera à quelle condition le résultat obtenu est cohérent. Envisager les trois cas possibles.

- Pour une phase condensée, on admet que $dU = dH = m c dT$ avec $c = c_l$ pour l'eau liquide et $c = c_s$ pour l'eau solide. (Les grandeurs c_l , c_s , sont supposées constantes).
- On donne l'enthalpie massique de fusion de l'eau : $l_{\text{fus}}(T_0)$.

A.N.

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T_0 = 0,00^\circ \text{C}$$

$$c_l = 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$c_s = 2,09 \text{ kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$l_{\text{fus}}(T_0) = 333 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$T_l = 20,0^\circ \text{C}$$

$$T_s = -20,0^\circ \text{C}$$

Déterminer dans quel cas l'on se trouve suivant la valeur du rapport $\frac{m_l}{m_s}$.

b) Résolution

On considère le système eau+récipient qui est isolé thermiquement (la capacité thermique du récipient est supposée nulle). On désigne par T_f la température finale.

♦ Hypothèse 1

On suppose que toute l'eau se trouve finalement sous forme liquide.

Il faudra pour la cohérence du raisonnement vérifier que la température finale est telle que $(T_f - T_0) \geq 0$.

On applique le premier principe. On travaille avec l'enthalpie puisque l'évolution se fait à pression constante.

1. Bilan d'enthalpie

$$\Delta H = Q$$

$$\Delta H = 0$$

puisque le système est isolé thermiquement.

2. Expression de la variation d'enthalpie

La variation d'une fonction d'état est indépendante du chemin envisagé pour le calcul.

α) On détermine

- la variation d'enthalpie de l'eau liquide passant de T_l à la température finale T_f .

β) On détermine

- la variation d'enthalpie de la glace passant de T_s à T_0
- la variation d'enthalpie lors de la fusion de la glace à T_0
- la variation d'enthalpie de l'eau liquide obtenue passant de T_0 à la température finale T_f

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} m_l c_l dT + \int_{T_s}^{T_0} m_s c_s dT + m_s l_{fus} + \int_{T_0}^{T_f} m_s c_l dT$$

$$\Delta H = m_l c_l (T_f - T_i) + m_s c_s (T_0 - T_s) + m_s l_{fus} + m_s c_l (T_f - T_0)$$

3. *Résultat*

$$0 = m_l c_l (T_f - T_i) + m_s c_s (T_0 - T_s) + m_s l_{fus} + m_s c_l (T_f - T_0)$$

$$(T_f - T_0) = \frac{m_l c_l (T_i - T_0) - m_s c_s (T_0 - T_s) - m_s l_{fus}}{(m_l + m_s) c_l}$$

On remarque que :

$$(T_f - T_0) \geq 0 \quad \text{si :}$$

$$m_l c_l (T_i - T_0) - m_s c_s (T_0 - T_s) \geq m_s l_{fus} \quad (1)$$

Si on considère l'enthalpie que peut fournir l'eau liquide en passant à T_0 et que l'on en retranche l'enthalpie nécessaire à la glace pour passer à T_0 , la différence doit rester supérieure ou égale à l'enthalpie nécessaire à la fusion de toute la glace à T_0 .

♦ Hypothèse 2

On suppose que toute l'eau se trouve finalement sous forme de glace.

Il faudra pour la cohérence du raisonnement vérifier que la température finale est telle que $(T_0 - T_f) \geq 0$.

1. *Bilan d'enthalpie*

$$\Delta H = Q$$

$$\Delta H = 0$$

2. *Expression de la variation d'enthalpie*

α) On détermine

- la variation d'enthalpie de la glace passant de T_s à la température finale T_f .

β) On détermine

- la variation d'enthalpie de l'eau liquide passant de T_l à T_0
- la variation d'enthalpie lors de la solidification de l'eau liquide à T_0
- la variation d'enthalpie de la glace obtenue passant de T_0 à la température finale T_f

(l'enthalpie de solidification l_{sol} est égale à $(-l_{fus})$)

$$\Delta H = \int_{T_s}^{T_f} m_s c_s dT + \int_{T_l}^{T_0} m_l c_l dT + m_l l_{sol} + \int_{T_0}^{T_f} m_l c_s dT$$

$$\Delta H = m_s c_s (T_f - T_s) + m_l c_l (T_0 - T_l) + m_l l_{sol} + m_l c_s (T_f - T_0)$$

3. *Résultat*

$$0 = m_s c_s (T_f - T_s) + m_l c_l (T_0 - T_l) + m_l l_{sol} + m_l c_s (T_f - T_0)$$

$$(T_0 - T_f) = \frac{m_s c_s (T_0 - T_s) - m_l c_l (T_l - T_0) + m_l l_{sol}}{(m_l + m_s) c_s}$$

On remarque que :

$$(T_0 - T_f) \geq 0 \quad \text{si :}$$

$$m_s c_s (T_0 - T_s) - m_l c_l (T_l - T_0) \geq m_l (-l_{sol}) \quad (2)$$

Si on considère l'enthalpie que peut fournir l'eau liquide en passant à T_0 et que l'on en retranche l'enthalpie nécessaire à la glace pour passer à T_0 , la différence doit rester supérieure ou égale à l'enthalpie nécessaire à la fusion de toute la glace à T_0 .

♦ Hypothèse 3

On suppose que le système reste un système biphasé comportant une masse $m_l + \Delta m$ d'eau liquide et une masse $m_s - \Delta m$ de glace (Δm désigne ici une grandeur algébrique). La température finale est connue et vaut T_0 .

Il faudra pour la cohérence du raisonnement vérifier que $m_s - \Delta m \geq 0$ et que $m_l + \Delta m \geq 0$ soit $-m_l \leq \Delta m \leq m_s$.

1. Bilan d'enthalpie

$$\Delta H = Q$$

$$\Delta H = 0$$

2. Expression de la variation d'enthalpie

On détermine

- la variation d'enthalpie de l'eau liquide passant de T_l à la température finale T_0
- la variation d'enthalpie de la glace passant de T_s à T_0
- la variation d'enthalpie lors de la fusion d'une masse Δm de glace à T_0

$$\Delta H = \int_{T_l}^{T_0} m_l c_l dT + \int_{T_s}^{T_0} m_s c_s dT + \Delta m l_{fus}$$

$$\Delta H = m_l c_l (T_0 - T_l) + m_s c_s (T_0 - T_s) + \Delta m l_{fus}$$

3. Résultat

$$0 = m_l c_l (T_0 - T_l) + m_s c_s (T_0 - T_s) + \Delta m l_{fus}$$

$$\Delta m = \frac{m_l c_l (T_l - T_0) - m_s c_s (T_0 - T_s)}{l_{fus}}$$

Il faut vérifier que :

$$-m_l \leq \Delta m \leq m_s$$

$$-m_l l_{fus} \leq m_l c_l (T_l - T_0) - m_s c_s (T_0 - T_s) \leq m_s l_{fus} \quad (3)$$

Tableau final :

Condition :	État final :	Application numérique :
$Cond = m_l c_l (T_l - T_0) - m_s c_s (T_0 - T_s)$		
$Cond \geq m_s l_{fus}$	Monophasé liquide	$m_l/m_s \geq 4,48$
$-m_l l_{fus} \leq Cond \leq m_s l_{fus}$	Biphasé liquide-solide	$0,100 \leq m_l/m_s \leq 4,48$
$Cond \leq -m_l l_{fus}$	Monophasé solide	$m_l/m_s \leq 0,100$

Exercice 4 :
compression isotherme liquide-vapeur

a) Énoncé

On comprime de manière isotherme à $T=100^{\circ}\text{C}$ depuis le volume $V_1=10,00\text{ L}$ jusqu'au volume $V_3=1,000\text{ L}$ de l'eau initialement à la pression $P_1=0,500\text{ bar}$.

Montrer que cette transformation comporte deux étapes.

Déterminer W et Q à partir des variations des fonctions d'état.

On donne $P_{\text{sat}}(100,0^{\circ}\text{C})=101,42\text{ kPa}$ et $l_{\text{ébullition}}(100,0^{\circ}\text{C})=2256,4\text{ kJ/kg}$.

Données

- Extrait de tables pour l'eau saturée

T	P_{sat}	v_L liquide saturé	v_V vapeur saturée	h_L liquide saturé	h_V vapeur saturée	s_L liquide saturé	s_V vapeur saturée
$^{\circ}\text{C}$	kPa	m^3/kg	m^3/kg	kJ/kg	kJ/kg	$\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	$\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
81,32	50,00	0,001030	3,2403	340,54	2645,2	1,0912	7,5931
100,00	101,42	0,001043	1,6720	419,17	2675,6	1,3072	7,3542

- Extrait de tables pour l'eau sèche

T	P	v	h	s
$^{\circ}\text{C}$	kPa	m^3/kg	kJ/kg	$\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
100,00	50,00	3,4187	2682,4	7,6953

Reprendre la résolution sans utiliser les tables mais en faisant les approximations suivantes :

- la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait
- la masse volumique de l'eau liquide vaut $\rho_{\text{eau liquide}}=1000\text{ kg/m}^3$

On donne :

- constante des gaz parfaits $R=8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$
- masse molaire de l'eau $M=18,015\times 10^{-3}\text{ kg mol}^{-1}$

b) Résolution

◆ Résolution exacte

1. État initial de l'eau

L'état initial de l'eau (1) vérifie :

$$T_1=100^{\circ}\text{C}$$

$$P_1=50,00\text{ kPa}$$

$$V_1 = 0,01000 \text{ m}^3$$

On remarque que $P_1 < P_{\text{sat}}(T_1)$ donc l'eau est à l'état de **vapeur sèche**.

$$v_1 = 3,4187 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$h_1 = 2682,4 \text{ kJ/kg}$$

$$s_1 = 7,6953 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

La masse d'eau vaut alors :

$$m = \frac{V_1}{v_1}$$

A. N.

$$m = \frac{10,00 \times 10^{-3}}{3,4187}$$

$$m = 2,925 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

Tableau récapitulatif des grandeurs intensives dans l'état initial

T_1	373,15 K
P_1	50,00 kPa
v_1	3,4187 m ³ /kg
h_1	2682,4 kJ/kg
s_1	7,6953 kJ/(kg · K)
$u_1 = h_1 - P_1 v_1$	2511,5 kJ/kg
$f_1 = u_1 - T_1 s_1$	-360,04 kJ/kg

2. État final

L'état final de l'eau (3) vérifie :

$$T_3 = 100^\circ \text{C}$$

$$m = 2,925 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

$$V_3 = 0,001000 \text{ m}^3$$

On détermine le volume massique v_3 .

$$v_3 = \frac{V_3}{m}$$

A.N.

$$v_3 = \frac{10^{-3}}{2,925 \times 10^{-3}}$$

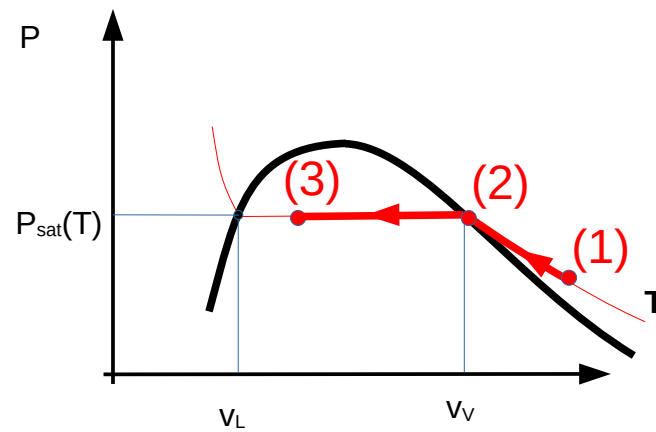
$$v_3 = 0,3419 \text{ m}^3/\text{kg}$$

donc :

$$v_{L,\text{sat}}(T_3) < v_3 < v_{V,\text{sat}}(T_3)$$

$$v_L < v_3 < v_V$$

L'eau est donc à l'**état biphasé**. On peut en déduire que la transformation comporte deux étapes. L'état intermédiaire (2) correspond à la vapeur juste saturée à 100°C .



La pression finale vaut donc :

$$P_3 = P_{\text{sat}}(T_3)$$

$$P_3 = 101,42 \text{ kPa}$$

Le titre de vapeur dans l'état final est égal à :

$$x_{v,3} = \frac{v_3 - v_L}{v_V - v_L}$$

A.N.

$$x_{v,3} = \frac{0,3419 - 0,001043}{1,6720 - 0,001043}$$

$$x_{v,3} = 20,40 \%$$

On en déduit :

$$h_3 = (1 - x_{v,3})h_L + x_{v,3}h_V$$

$$s_3 = (1 - x_{v,3})s_L + x_{v,3}s_V$$

Tableau récapitulatif des grandeurs intensives dans l'état final

T_3	373,15 K
P_3	101,42 kPa
v_3	0,3419 m ³ /kg
h_3	879,42 kJ/kg
s_3	2,5406 kJ/(kg · K)
$u_3 = h_3 - P_3 v_3$	844,7 kJ/kg
$f_3 = u_3 - T_3 s_3$	-103,29 kJ/kg

3. Détermination de Q

Pour une évolution isotherme, donc réversible, $S_{\text{créé}} = 0$ et $S_{\text{échange}} = \frac{Q}{T}$.

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$Q = mT(s_3 - s_1)$$

A.N.

$$Q = 2,925 \times 10^{-3} \times 373,15 \times (2,5406 - 7,6953)$$

$$Q = -5,626 \text{ kJ}$$

4. Détermination de W

Pour une évolution isotherme, donc réversible, $W = \Delta U - Q$ soit $W = \Delta U - T \Delta S = \Delta(U - TS)$

$$W = \Delta F$$

$$W = m(f_3 - f_1)$$

A.N.

$$W = 2,925 \times 10^{-3} \times (-103,29 + 360,04)$$

$$W = 0,751 \text{ kJ}$$

5. Analyse de chaque étape

Dans l'état intermédiaire (2), la vapeur est juste saturée.

Tableau récapitulatif des grandeurs intensives dans l'état intermédiaire

T_2	373,15 K
P_2	101,42 kPa
v_2	1,6720 m ³ /kg
h_2	2675,6 kJ/kg
s_2	7,3542 kJ/(kg · K)
$u_2 = h_2 - P_2 v_2$	2506,0 kJ/kg
$f_2 = u_2 - T_2 s_2$	-238,19 kJ/kg

α) étape (1)–(2)

Compression isotherme de l'état (1) vapeur sèche (gaz réel) à l'état (2) vapeur juste saturée.

1) Détermination de Q

$$Q_{1 \rightarrow 2} = mT(s_2 - s_1)$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = -0,372 \text{ kJ}$$

2) Détermination de W

$$W = m(f_2 - f_1)$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = 0,356 \text{ kJ}$$

β) étape (2)–(3)

Compression isotherme et isobare de l'état (2) vapeur juste saturée à l'état (3) eau biphasée.

1) Détermination de Q

- soit (transformation isotherme):

$$Q_{2 \rightarrow 3} = mT(s_3 - s_2)$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = -5,254 \text{ kJ}$$

- soit (transformation isobare):

$$Q_{2 \rightarrow 3} = m(h_3 - h_2)$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = -5,254 \text{ kJ}$$

- soit (il y a eu liquéfaction d'une masse $m x_{L,3}$:

$$Q_{2 \rightarrow 3} = m x_{L,3} l_{\text{liquéfaction}}(100^\circ\text{C})$$

$$\text{avec } x_{L,3} = 1 - x_{V,3} \text{ et } l_{\text{liquéfaction}}(100^\circ\text{C}) = -l_{\text{ébullition}}(100^\circ\text{C})$$

On peut retrouver la valeur de la « chaleur latente » massique d'ébullition :

$$l_{\text{ébullition}}(100^\circ\text{C}) = h_V - h_L$$

A.N.

$$l_{\text{ébullition}}(100^\circ\text{C}) = 2675.6 - 419,17$$

$$l_{\text{ébullition}}(100^\circ\text{C}) = 2256,4 \text{ kJ/kg}$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = -5,254 \text{ kJ}$$

2) Détermination de W

- soit (transformation isotherme) :

$$W_{2 \rightarrow 3} = m(f_3 - f_2)$$

$$W_{2 \rightarrow 3} = 0,395 \text{ kJ}$$

- soit (calcul direct pour une transformation isobare) :

$$W_{2 \rightarrow 3} = -m \int_{v_2}^{v_3} P dv$$

$$W_{2 \rightarrow 3} = -m P_{\text{sat}}(T) \int_{v_2}^{v_3} dv$$

(on pourrait intégrer sur x_V car $v = (1 - x_V)h_L + x_V h_V$ avec x_V varie de 1 à $x_{V,3}$ mais ceci est inutile).

$$W_{2 \rightarrow 3} = -m P_{\text{sat}}(v_3 - v_2)$$

$$W_{2 \rightarrow 3} = 0,395 \text{ kJ}$$

On vérifie que :

$$Q = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3}$$

$$W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3}$$

◆ Résolution approchée

On va, par exemple, étudier successivement chaque étape et on travaille en moles.

1. État initial

On remarque que $P_1 < P_{\text{sat}}(T)$ donc l'eau est à l'état de **vapeur sèche**.

Le nombre de moles d'eau est donc :

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT}$$

$$n = 0,1612 \text{ mol}$$

(ce qui correspond à une masse :

$$m = nM$$

$$m = 2,903 \times 10^{-3} \text{ kg })$$

2. État final

On suppose que, dans l'état final, l'eau est toujours à l'état de vapeur sèche.

La pression serait alors telle que :

$$P = P_1 \frac{V_1}{V_3}$$

$$P = 500,0 \text{ kPa}$$

Cette pression serait supérieure à la pression de saturation $P > P_{sat}(100^\circ\text{C})$, ce qui n'est pas possible.

L'eau ne peut être non plus entièrement à l'état liquide, elle occuperait un volume de $2,903 \times 10^{-3} \text{ L}$ surmontée par du vide de pression nulle.

On se trouve donc dans un **état biphasé**.

3. État intermédiaire

Dans l'état (2), la vapeur est juste saturée à la pression $P_{sat} = 101,42 \text{ kPa}$.

4. Analyse de chaque étape

α) étape (1)–(2)

1) Détermination de W

$$\begin{aligned} W_{1 \rightarrow 2} &= - \int_{(1)}^{(2)} P dV \\ &= nRT \int_{(1)}^{(2)} \frac{dP}{P} \\ &= nRT \ln\left(\frac{P_{sat}}{P_1}\right) \end{aligned}$$

A. N.

$$W_{1 \rightarrow 2} = 0,1612 \times 8,314 \times 373,15 \ln\left(\frac{101,42}{50,00}\right)$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = 0,354 \text{ kJ}$$

2) Détermination de Q

La vapeur étant considérée comme un gaz parfait et la transformation étant isotherme :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = -W_{1 \rightarrow 2}$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = -0,354 \text{ kJ}$$

β) étape (2)–(3)

1) Détermination de W

$$\begin{aligned} W_{2 \rightarrow 3} &= - \int_{(2)}^{(3)} P dV \\ &= -P_{sat} \int_{(2)}^{(3)} dV \\ &= -P_{sat}(V_3 - V_2) \end{aligned}$$

$$\text{avec : } V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_{sat}}$$

$$V_2 = 0,00493 \text{ m}^3$$

$$W_{2 \rightarrow 3} = 0,399 \text{ kJ}$$

2) Détermination de Q

Si on désigne par $L_{\text{liquéfaction}}(100^\circ\text{C})$ la « chaleur latente » molaire de liquéfaction à 100°C et par $n_{L,3}$ le nombre de moles d'eau liquéfiées dans l'état final :

$$\begin{aligned} Q_{2 \rightarrow 3} &= n_{L,3} L_{\text{liquéfaction}}(100^\circ\text{C}) \\ &= n x_{L,3} L_{\text{liquéfaction}}(100^\circ\text{C}) \\ &= n x_{L,3} M l_{\text{liquéfaction}}(100^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

$$\text{avec : } x_{L,3} = \frac{V_2 - V_3}{V_2 - V_L}$$

(V_L désigne le volume si toute l'eau était sous forme de liquide saturé à 100°C . On peut le négliger par rapport au volume $V_V = V_2$ de toute l'eau sous forme de vapeur saturée. Ici, on en tient compte en utilisant les valeurs approchées soit $V_L = 2,903 \times 10^{-6} \text{ m}^3$)

On trouve

$$x_{L,3} = 79,76 \%$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = -5,226 \text{ kJ}$$

Finalemment

$$W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3}$$

$$\boxed{W = 0,752 \text{ kJ}} \text{ (au lieu de } \boxed{W = 0,751 \text{ kJ}} \text{)}$$

$$Q = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3}$$

$$\boxed{Q = -5,579 \text{ kJ}} \text{ (au lieu de } \boxed{Q = -5,626 \text{ kJ}} \text{)}$$

Chap 13 : Gaz réels purs et mélanges de gaz

I. Gaz purs

A. Rappels : gaz parfait

À un gaz réel, on associe un gaz parfait (voir la suite de ce chapitre).

Pour un gaz parfait, l'énergie interne $U = nU_m$ ne dépend que du nombre de moles et de la température (première loi de Joule) et la capacité thermique molaire à volume constant C_{vm} ne dépend que de la température :

$$dU_m(T) = C_{vm}(T) dT$$

$$U_m(T) = U_m(T_0) + \int_{T'=T_0}^{T'=T} C_{vm}(T') dT'$$

Pour un gaz parfait, l'enthalpie $H = U + PV = nH_m$ ne dépend que du nombre de moles et de la température (deuxième loi de Joule) et la capacité thermique molaire à pression constante $C_{pm} = C_{vm} + R$ ne dépend que de la température.

$$dH_m(T) = C_{pm}(T) dT$$

$$H_m(T) = H_m(T_0) + \int_{T'=T_0}^{T'=T} C_{pm}(T') dT'$$

Pour un gaz parfait, l'entropie $S = nS_m$ dépend du nombre de moles et de deux autres grandeurs d'état (température et pression par exemple).

$$dS_m(T, P) = \frac{dH_m(T)}{T} - \frac{V_m}{T} dP$$

$$dS_m(T, P) = C_{pm}(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$S_m(T, P) = S_m(T_0, P_0) + \int_{T'=T_0}^{T'=T} C_{pm}(T') \frac{dT'}{T'} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

Pour un gaz parfait pur, l'enthalpie libre $G = nG_m$ dépend du nombre de moles et de deux autres grandeurs d'état (température et pression). De plus G_m est égal au potentiel chimique μ .

1) Soit :

$$G_m = H_m - T S_m$$

En utilisant les résultats précédents :

$$G_m(T, P) = H_m(T_0) + \int_{T'=T_0}^{T'=T} C_{pm}(T') dT' - T \left(S_m(T_0, P_0) + \int_{T'=T_0}^{T'=T} C_{pm}(T') \frac{dT'}{T'} - R \ln \frac{P}{P_0} \right)$$

$$G_m(T, P) = H_m(T_0) - T S_m(T_0, P_0) + \int_{T'=T_0}^{T'=T} C_{pm}(T') dT' - T \int_{T'=T_0}^{T'=T} C_{pm}(T') \frac{dT'}{T'} + R T \ln \frac{P}{P_0}$$

avec :

$$G_m(T_0, P_0) = H_m(T_0) - T_0 S_m(T_0, P_0)$$

finalement :

$$G_m(T, P) = G_m(T_0, P_0) - (T - T_0) S_m(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') dT' - T \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') \frac{dT'}{T'} + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

2) Soit (plus mathématique) :

$$dG = -S dT + V dP$$

$$dG_m(T, P) = -S_m(T, P) dT + V_m(T, P) dP$$

$$dG_m = - \left(S_m(T_0, P_0) + \int_{T'=T_0}^{T''=T} C_{Pm}(T'') \frac{dT''}{T''} - R \ln \frac{P}{P_0} \right) dT + RT \frac{dP}{P}$$

$$\int_{T_0, P_0}^{T, P} dG_m = - \int_{T'=T_0}^{T'=T} S_m(T_0, P_0) dT' - \int_{T'=T_0}^{T'=T} \left(\int_{T''=T_0}^{T''=T'} C_{Pm}(T'') \frac{dT''}{T''} \right) dT' + \int_{T_0, P_0}^{T, P} R \left(\ln \frac{P'}{P_0} dT' + T' \frac{dP'}{P'} \right)$$

qu'on intègre de (T_0, P_0) à (T, P)

- on a :

$$\begin{aligned} \int_{T_0, P_0}^{T, P} R \left(\ln \frac{P'}{P_0} dT' + T' \frac{dP'}{P'} \right) &= R \int_{T_0, P_0}^{T, P} \left(\ln \frac{P'}{P_0} dT' + T' d \ln \frac{P'}{P_0} \right) \\ &= R \int_{T_0, P_0}^{T, P} d \left(T' \ln \frac{P'}{P_0} \right) \\ &= R \left(T \ln \frac{P}{P_0} - T_0 \ln \frac{P_0}{P_0} \right) \\ &= RT \ln \frac{P}{P_0} \end{aligned}$$

- on a :

$$- \int_{T'=T_0}^{T'=T} S_m(T_0, P_0) dT' = -(T - T_0) S_m(T_0, P_0)$$

- on pose :

$$\left(\int_{T''=T_0}^{T''=T'} C_{Pm}(T'') \frac{dT''}{T''} \right) dT' = y(T') dx$$

avec (intégration par parties) :

$$y(T') = \left(\int_{T''=T_0}^{T''=T'} C_{Pm}(T'') \frac{dT''}{T''} \right) \text{ et } dy = C_{Pm}(T') \frac{dT'}{T'}$$

$$dx = dT' \text{ et } x = T'$$

on a :

$$y dx = d(yx) - x dy$$

$$\int_{T'=T_0}^{T'=T} y dx = \int_{T'=T_0}^{T'=T} d(yx) - \int_{T'=T_0}^{T'=T} x dy$$

$$\int_{T'=T_0}^{T'=T} y dx = (xy)(T) - (xy)(T_0) - \int_{T'=T_0}^{T'=T} x dy$$

$$\int_{T'=T_0}^{T'=T} y dx = T \int_{T''=T_0}^{T''=T} C_{Pm}(T'') \frac{dT''}{T''} - T_0 \int_{T''=T_0}^{T''=T_0} C_{Pm}(T'') \frac{dT''}{T''} - \int_{T'=T_0}^{T'=T} T' C_{Pm}(T') \frac{dT'}{T'}$$

On peut remplacer la variable muette T'' par la variable muette T' .

$$-\int_{T_0}^T y dx = -T \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') \frac{dT'}{T'} + 0 + \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') dT'$$

Finalement, on retrouve:

$$G_m(T, P) - G_m(T_0, P_0) = -(T - T_0) S_m(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') dT' - T \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') \frac{dT'}{T'} + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

3) Soit (en décomposant) :

$$G_{m,GP}(T, P) = G_{m,GP}(T_0, P_0) + [G_{m,GP}(T, P_0) - G_{m,GP}(T_0, P_0)] + [G_{m,GP}(T, P) - G_{m,GP}(T, P_0)]$$

$$G_{m,GP}(T, P) = G_{m,GP}(T_0, P_0) - \int_{T_0}^T S_{m,GP}(T', P_0) dT' + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

avec :

$$\int_{T_0}^T S_{m,GP}(T', P_0) dT' = \int_{T'=T_0}^{T'=T} \left(S_m(T_0, P_0) + \int_{T''=T_0}^{T''=T'} C_{Pm}(T'') \frac{dT''}{T''} \right) dT'$$

Le calcul de cette intégrale a été réalisé ci-dessus.

Exercice

Démontrer la relation de Gibbs-Helmholtz : $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G(T,P)}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$.

Retrouver l'expression de $G_m(T,P)$ à partir de cette formule.

1) Démonstration de la relation de Gibbs-Helmholtz

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{d'où} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$G = H - TS$$

$$= H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = H$$

$$-\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

Pour les grandeurs molaires, on a donc :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_m(T,P)}{T} \right) = -\frac{H_m(T,P)}{T^2}$$

et dans le cas d'un gaz parfait :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_m(T,P)}{T} \right) = -\frac{H_m(T)}{T^2}}$$

2) On intègre à $P = P_0$ constant entre T_0 et T

$$\begin{aligned} \int_{T'=T_0}^{T'=T} d \left(\frac{G_m(T',P_0)}{T'} \right) &= - \int_{T'=T_0}^{T'=T} \left(H_m(T_0) + \int_{T''=T_0}^{T''=T'} C_{Pm}(T'') dT'' \right) \frac{dT'}{T'^2} \\ &= - \int_{T_0}^T H_m(T_0) \frac{dT'}{T'^2} - \int_{T'=T_0}^{T'=T} \left(\int_{T''=T_0}^{T''=T'} C_{Pm}(T'') dT'' \right) \frac{dT'}{T'^2} \end{aligned}$$

$$\frac{G_m(T,P_0)}{T} - \frac{G_m(T_0,P_0)}{T_0} = H_m(T_0) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \int_{T'=T_0}^{T'=T} \left(\int_{T''=T_0}^{T''=T'} C_{Pm}(T'') dT'' \right) \frac{dT'}{T'^2}$$

on pose :

$$-\left(\int_{T''=T_0}^{T''=T'} C_{Pm}(T'') dT'' \right) \frac{dT'}{T'^2} = y(T') dx$$

avec (intégration par parties) :

$$y(T') = \left(\int_{T''=T_0}^{T''=T'} C_{Pm}(T'') dT'' \right) \quad \text{et} \quad dy = C_{Pm}(T') dT'$$

$$dx = -\frac{dT'}{T'^2} \quad \text{et} \quad x = \frac{1}{T'}$$

on a :

$$\int_{T'=T_0}^{T'=T} y dx = (xy)(T) - (xy)(T_0) - \int_{T'=T_0}^{T'=T} x dy$$

$$= \frac{1}{T} \int_{T''=T_0}^{T''=T} C_{Pm}(T'') dT'' - \frac{1}{T_0} \int_{T''=T_0}^{T''=T_0} C_{Pm}(T'') dT'' - \int_{T'=T_0}^{T'=T} \frac{1}{T'} C_{Pm}(T') dT'$$

On remplace la variable muette T'' par T' .

$$= \frac{1}{T} \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') dT' - 0 - \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') \frac{dT'}{T'}$$

$$\frac{G_m(T, P_0)}{T} - \frac{G_m(T_0, P_0)}{T_0} = H_m(T_0) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') dT' - \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') \frac{dT'}{T'}$$

$$\frac{G_m(T, P_0)}{T} = -S_m(T_0, P_0) + \frac{H_m(T_0)}{T} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') dT' - \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') \frac{dT'}{T'}$$

$$G_m(T, P_0) = -T S_m(T_0, P_0) + H_m(T_0) + \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') dT' - T \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') \frac{dT'}{T'}$$

avec

$$G_m(T_0, P_0) = -T_0 S_m(T_0, P_0) + H_m(T_0) \quad \text{donc :}$$

$$[G_m(T, P_0) - G_m(T_0, P_0)] = -(T - T_0) S_m(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') dT' - T \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') \frac{dT'}{T'}$$

3) Il reste à déterminer la variation de G_m avec P soit $[G_m(T, P) - G_m(T, P_0)]$.

$$\text{On sait que } V_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T$$

On intègre à T constant entre P_0 et P

$$\int_{P'=P_0}^{P'=P} dG_m(T, P') = \int_{P'=P_0}^{P'=P} V_m dP'$$

$$[G_m(T, P) - G_m(T, P_0)] = \int_{P'=P_0}^{P'=P} RT \frac{dP'}{P'}$$

$$[G_m(T, P) - G_m(T, P_0)] = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

4) Finalement :

$$G_m(T, P) - G_m(T_0, P_0) = -(T - T_0) S_m(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') dT' - T \int_{T_0}^T C_{Pm}(T') \frac{dT'}{T'} + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Exercice :

On trouve dans les tables (WebBook de Chimie NIST) pour le gaz dioxyde de carbone CO_2 (gaz parfait associé au gaz réel) entre 298 K et 1200 K :

$$C_{p,m}(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \text{ en } \text{J K}^{-1} \text{ mole}^{-1} .$$

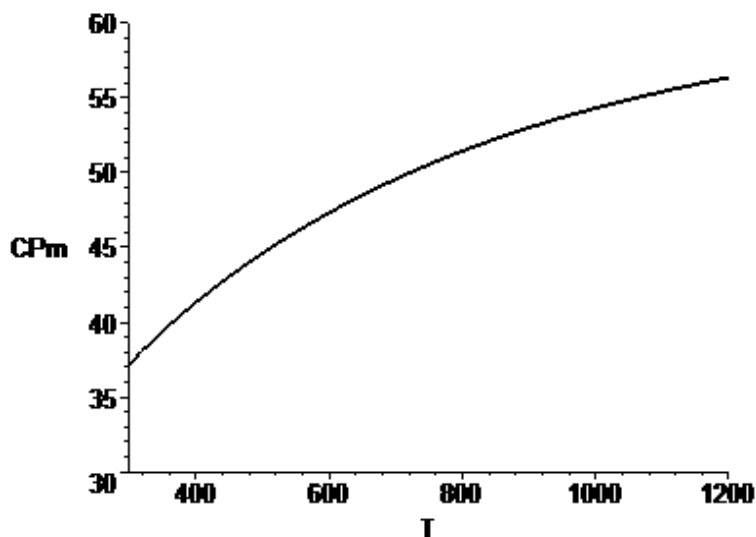
avec :

T (K)	298 – 1200
A	24.99735
B	55.18696×10^{-3}
C	-33.69137×10^{-6}
D	7.948387×10^{-9}
E	-0.136638×10^6

On donne aussi : $S_m(298,15 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = 213,785 \text{ J}/(\text{mol K})$.

1) Tracer $C_{p,m}(T)$ en $\text{J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ en fonction de la température T .

On a :
$$C_{p,m}(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2}$$

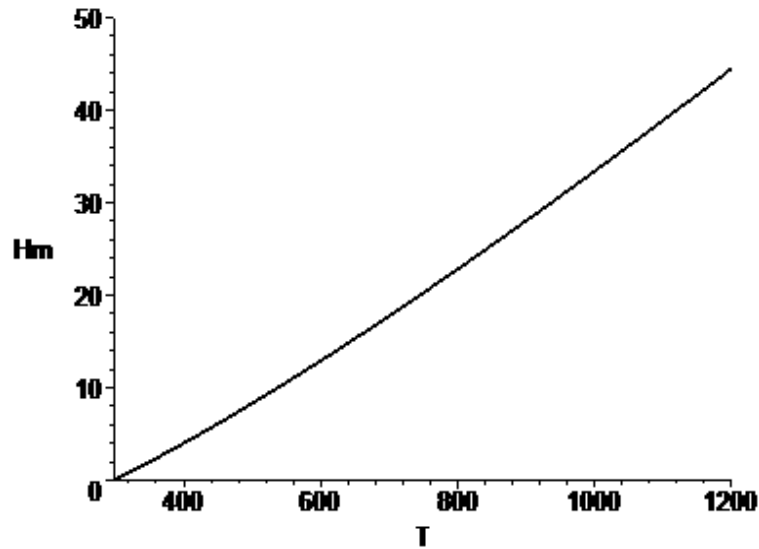


$C_{p,m}(T)$ en fonction de la température

2) Tracer $H_m(T)$ en kJ mole^{-1} en fonction de la température T . On prendra pour référence $H_m(298,15 \text{ K})$

$$H_m(T) = AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} + \text{constante}$$

$$H_m(T) - H_m(298,15\text{ K}) = A(T - 298,15) + B\left(\frac{T^2}{2} - \frac{298,15^2}{2}\right) + C\left(\frac{T^3}{3} - \frac{298,15^3}{3}\right) + D\left(\frac{T^4}{4} - \frac{298,15^4}{4}\right) - E\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)$$

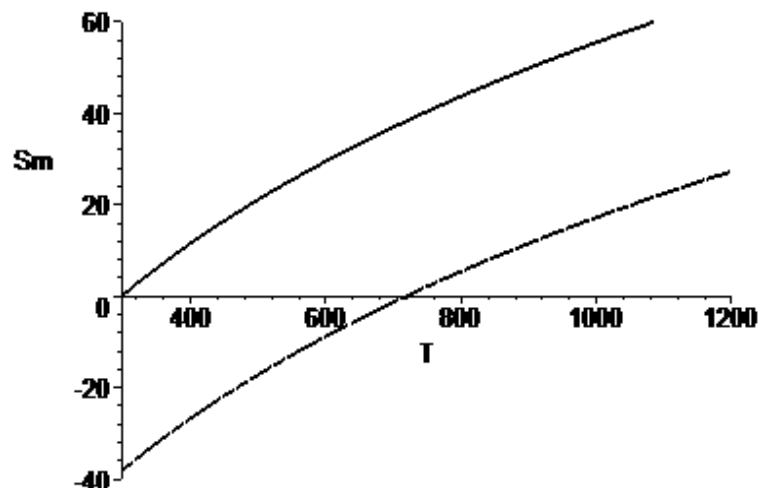


$[H_m(T) - H_m(298,15\text{ K})]$ en fonction de la température

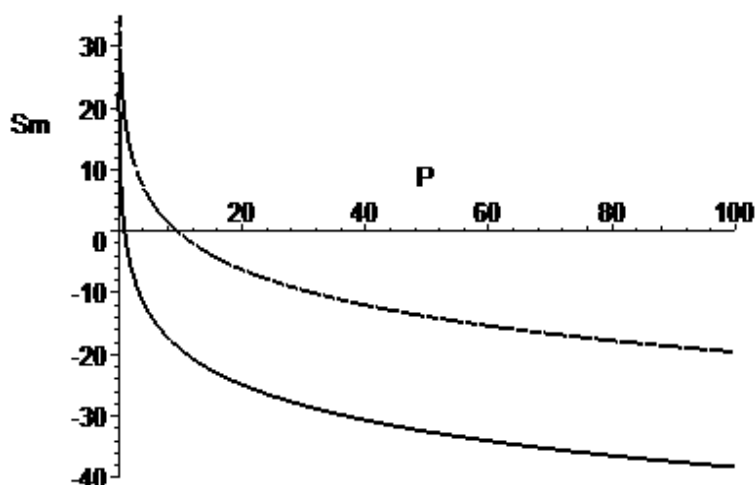
3) Tracer $S_m(T,P)$ en $\text{JK}^{-1}\text{mole}^{-1}$ en fonction de la température T à P constant puis $S_m(T,P)$ en fonction de la pression P à T constant. On prendra pour référence $S_m(298,15\text{ K}, 1\text{ bar})$.

$$S_m(T,P) = A \ln T + BT + C \frac{T^2}{2} + D \frac{T^3}{3} - \frac{E}{2} \frac{1}{T^2} - R \ln P + \text{constante}$$

$$S_m(T,P) - S_m(298,15\text{ K}, 1\text{ bar}) = A \frac{\ln T}{298,15} + B(T - 298,15) + C\left(\frac{T^2}{2} - \frac{298,15^2}{2}\right) + D\left(\frac{T^3}{3} - \frac{298,15^3}{3}\right) - \frac{E}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298,15^2}\right) - R \ln \frac{P/\text{bar}}{1/\text{bar}}$$



$[S_m(T,P) - S_m(298,15\text{K},1\text{bar})]$ en fonction de la température
pour $P = 1\text{ bar}$ – trait plein – et $P = 100\text{ bar}$ – pointillés –



$[S_m(T,P) - S_m(298,15\text{K},1\text{bar})]$ en fonction de la pression
pour $T = 298,15\text{ K}$ – trait plein – et $T = 473,15\text{ K}$ – pointillés –

4) Tracer $G_m(T,P)$ en kJmole^{-1} en fonction de la température T à P constant puis $G_m(T,P)$ en fonction de la pression P à T constant. On prendra pour référence $G_m(298,15\text{K},1\text{bar})$.

On utilise les résultats précédents :

$$G_m(T,P) = H_m(T) - T S_m(T,P)$$

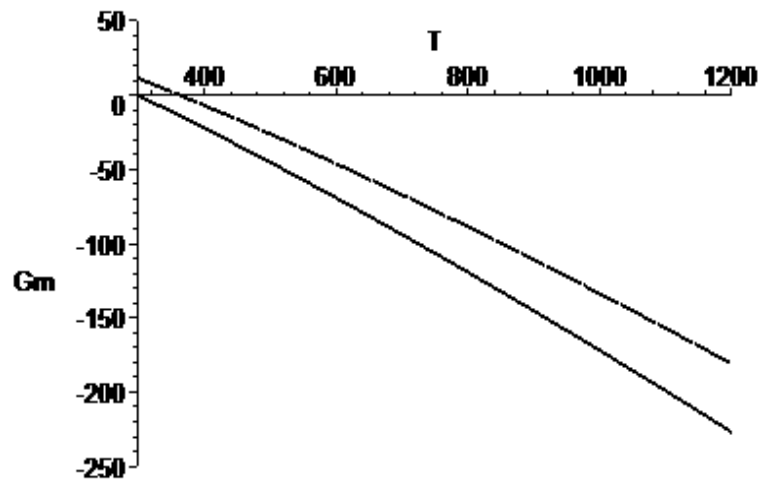
$$G_m(T_0,P_0) = H_m(T_0) - T_0 S_m(T_0,P_0)$$

d'où :

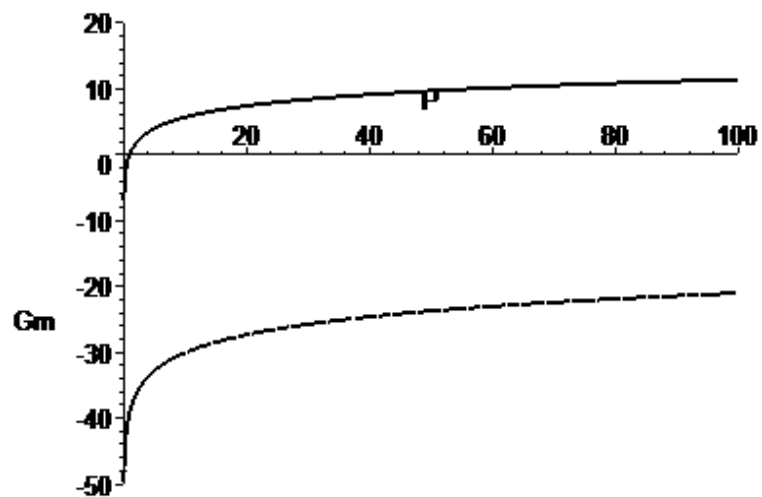
$$\begin{aligned} G_m(T,P) - G_m(T_0,P_0) &= (H_m(T) - H_m(T_0)) - (T S_m(T,P) - T_0 S_m(T_0,P_0)) \\ &= (H_m(T) - H_m(T_0)) - T(S_m(T,P) - S_m(T_0,P_0)) - (T - T_0)S_m(T_0,P_0) \end{aligned}$$

On a déterminé précédemment les différences $H_m(T) - H_m(298,15\text{K})$ et $S_m(T,P) - S_m(298,15\text{K},1\text{bar})$. Il nous manque la valeur de $S_m(298,15\text{K},1\text{bar})$ fixée par le troisième principe.

On trouve dans les tables : $S_m(298,15\text{K},1\text{bar}) = 213,785\text{ J}/(\text{mol K})$.



$[G_m(T, P) - G_m(298, 15 \text{ K}, 1 \text{ bar})]$ en fonction de la température
pour $P=1 \text{ bar}$ – trait plein – et $P=100 \text{ bar}$ – pointillés –



$[G_m(T, P) - G_m(298, 15 \text{ K}, 1 \text{ bar})]$ en fonction de la pression
pour $T=298,15 \text{ K}$ – trait plein – et $T=473,15 \text{ K}$ – pointillés –

B. Grandeurs thermodynamiques pour un gaz réel

1 Gaz parfait hypothétique associé à un gaz réel

À un gaz réel, on associe un gaz parfait de même formule de constitution, mais pour lequel les molécules sont ponctuelles et sans interactions. Ce gaz est évidemment irréel.

Si $\mathcal{P}_{GR}(T, P)$ est une propriété du gaz réel à la température T et à la pression P et $\mathcal{P}_{GP}(T, P)$ la même propriété pour le gaz parfait hypothétique associé, on aura :

$$\mathcal{P}_{GR}(T, P) = \mathcal{P}_{GP}(T, P) + \mathcal{P}_{RES}(T, P)$$

$$\mathcal{P}_{RES}(T, P) = \mathcal{P}_{GR}(T, P) - \mathcal{P}_{GP}(T, P)$$

(L'indice GP rappelle qu'il s'agit d'un gaz parfait).

(L'indice GR rappelle qu'il s'agit d'un gaz réel).

(L'indice RES indique qu'il s'agit d'une grandeur résiduelle).

Lorsque $P \rightarrow 0$ le gaz réel tend à se comporter comme le gaz parfait associé

$$\lim_{P \rightarrow 0} \mathcal{P}_{RES}(T, P) = 0$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} (\mathcal{P}_{GR}(T, P) - \mathcal{P}_{GP}(T, P)) = 0$$

2 Équation d'état d'un gaz réel

On peut déterminer les grandeurs résiduelles à partir des mesures expérimentales de P , V_m , T .

On peut déterminer ces grandeurs à partir de calculs en thermodynamique statistique.

On peut aussi déterminer ces grandeurs résiduelles à partir de l'équation d'état du gaz réel si on la connaît. De nombreuses équations d'état ont été proposées pour les gaz réels. La première, historiquement, est l'équation de Van der Waals :

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

Cette équation est imparfaite mais présente néanmoins beaucoup d'intérêts. On l'utilisera ici par la suite pour illustrer quelques notions de ce chapitre. Citons une autre équation parmi beaucoup d'autres : l'équation de Peng-Robinson qui corrige certains défauts de l'équation de Van der Waals.

Exercice :

Montrer que l'équation de Van der Waals est une équation cubique en V_m .

On développe suivant les puissances de V_m

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

$$PV_m - (Pb + RT) + \frac{a}{V_m} - \frac{ab}{V_m^2} = 0$$

En multipliant par $\frac{Vm^2}{P}$, on obtient une équation du troisième degré vérifiée par V_m .

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{P}\right)V_m - \left(\frac{ab}{P}\right) = 0$$

3 Facteur de compressibilité

a) Définition

On fait le rapport entre le volume molaire du gaz réel et le volume molaire du gaz parfait associé pris dans les mêmes conditions de température et de pression. Pour un gaz qui se comporterait comme un gaz parfait, ce facteur vaudrait 1 .

$$Z(T, P) = \frac{V_{m,GR}(T, P)}{V_{m,GP}(T, P)}$$

$$Z = \frac{V_m}{\left(\frac{RT}{P}\right)}$$

On définit donc le facteur de compressibilité pour un gaz par :

$$Z = \frac{PV_m}{RT}$$

Les valeurs de Z sont calculables directement à partir des mesures expérimentales de P , V_m , T .

b) Facteur de compressibilité résiduel

On peut remarquer que :

$$\begin{aligned} V_{m,RES}(T, P) &= V_{m,GR}(T, P) - V_{m,GP}(T, P) \\ &= V_{m,GP}(T, P) \left(\frac{V_{m,GR}(T, P)}{V_{m,GP}(T, P)} - 1 \right) \\ &= \frac{RT}{P} (Z - 1) \end{aligned}$$

et donc :

$$Z_{RES}(T, P) = Z - 1$$

c) Forces entre particules du gaz

Le gaz réel pour lequel $Z > 1$, à pression et température égale, occupe un volume plus grand que le gaz parfait. Les forces de répulsion entre particules l'emportent sur les forces d'attraction.

C'est le contraire si $Z < 1$.

d) Lien avec la compressibilité

On détermine la pente de la courbe $Z(P)$ à T constant : $\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T$

$$Z = \frac{PV_m}{RT}$$

À T constant :

$$\frac{dZ}{Z} = \frac{dP}{P} + \frac{dV_m}{V_m}$$

$$\frac{dZ}{dP} = Z \left(\frac{1}{P} + \frac{1}{V_m} \frac{dV_m}{dP} \right)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = Z\left(\frac{1}{P} + \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T\right)$$

En remarquant que $\frac{1}{P}$ est le coefficient de compressibilité du gaz parfait associé à T constant $\chi_{GP,T}$ et

$-\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T$ le coefficient de compressibilité du gaz réel à T constant $\chi_{GR,T}$, on a :

$$\boxed{\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = Z(\chi_{GP,T} - \chi_{GR,T})}$$

Si la pente est négative : le gaz réel est plus compressible que le gaz parfait.

Si la pente est positive : c'est le contraire.

Pour un gaz pur, ce facteur de compressibilité s'exprime en général en fonction de T et P (ou en fonction de T et V_m).

Exercice :

Déduire de l'équation de Van der Waals une équation du troisième degré vérifiée par Z sous la forme $Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0$ avec $A = A(T,P)$ et $B = B(T,P)$.

On multiplie (1) par $\frac{P^3}{R^3 T^3}$ pour obtenir l'équation du troisième degré vérifiée par Z

$$\left(\frac{PV_m}{RT}\right)^3 - \left(\frac{bP}{RT} + 1\right)\left(\frac{PV_m}{RT}\right)^2 + \left(\frac{aP}{R^2 T^2}\right)\left(\frac{PV_m}{RT}\right) - \left(\frac{abP^2}{R^3 T^3}\right) = 0$$

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0$$

avec :

$$A(T,P) = \frac{aP}{R^2 T^2}$$

$$B(T,P) = \frac{bP}{RT}$$

Exercice :

On considère le gaz carbonique CO_2 .

Tracer la courbe de Z (Z_{VDW}) pour CO_2 en fonction de la pression pour différentes températures ($T > T_C$), en supposant que le gaz dioxyde de carbone CO_2 vérifie l'équation de

Van der Waals VDW : $(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$.

avec : $a = 0,3658 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} = 3,658 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$

et : $b = 42,9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 0,0429 \text{ L mol}^{-1}$

(Ces valeurs sont obtenues à partir des coordonnées du point critique $T_C = 304,13 \text{ K}$ et $P_C = 73,75 \text{ bar}$).

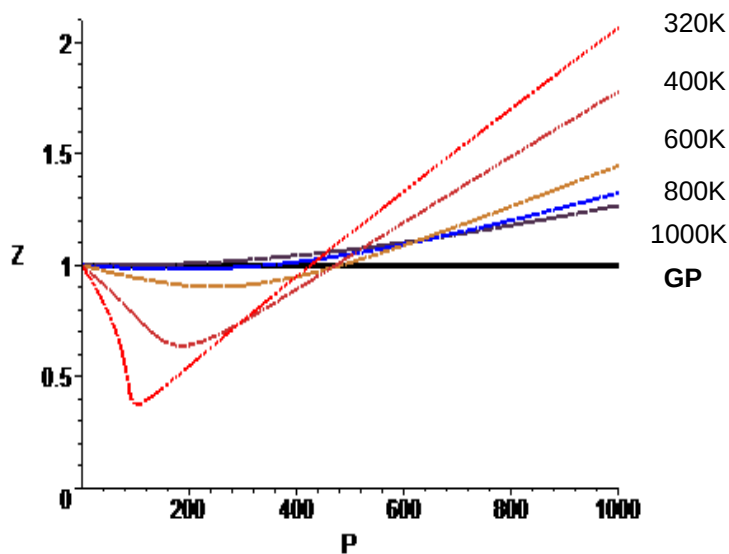
$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0$$

avec :

$$A(T, P) = \frac{aP}{R^2 T^2}$$

$$B(T, P) = \frac{bP}{RT}$$

On utilise un logiciel de calcul numérique (ex : avec Maple, on utilise la fonction implicitplot)



Z en fonction de P (en bar)

Exercice

On considère le gaz carbonique CO_2 . Tracer la courbe de ρ (ρ_{VDW}), masse volumique de CO_2 , en fonction de la pression pour différentes températures ($T > T_C$) en supposant que le gaz dioxyde de carbone CO_2 vérifie l'équation de Van der Waals VDW. Tracer aussi la courbe de ρ_{GP} pour le gaz parfait associé.

On a :

$$\rho = \frac{M}{V_m} \quad (M : \text{masse molaire de } \text{CO}_2 \text{ avec } M = 44,0095 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} .$$

Pour le gaz parfait associé : $\rho = \left(\frac{M}{RT}\right)P$

Pour le gaz supposé respecter la loi de Van der Waals :

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{P}\right)V_m - \left(\frac{ab}{P}\right) = 0$$

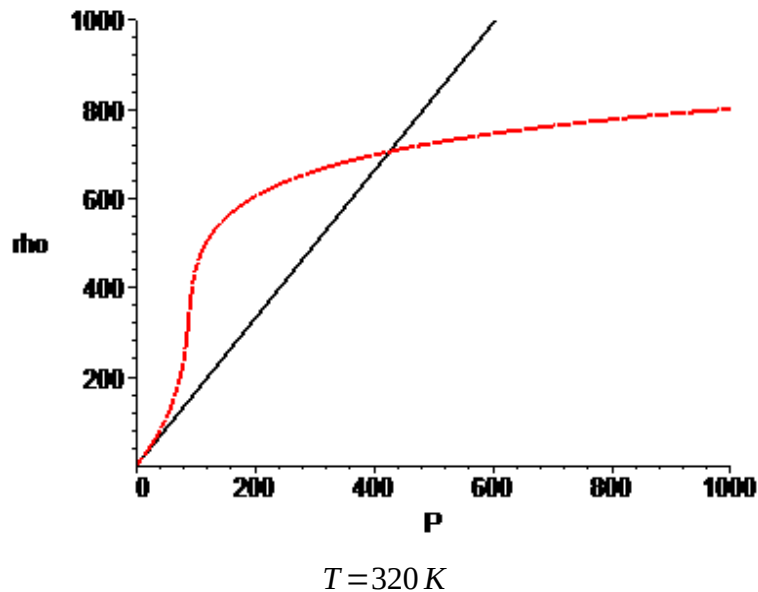
On multiplie par $\frac{M^3 P}{V_m^3 ab}$

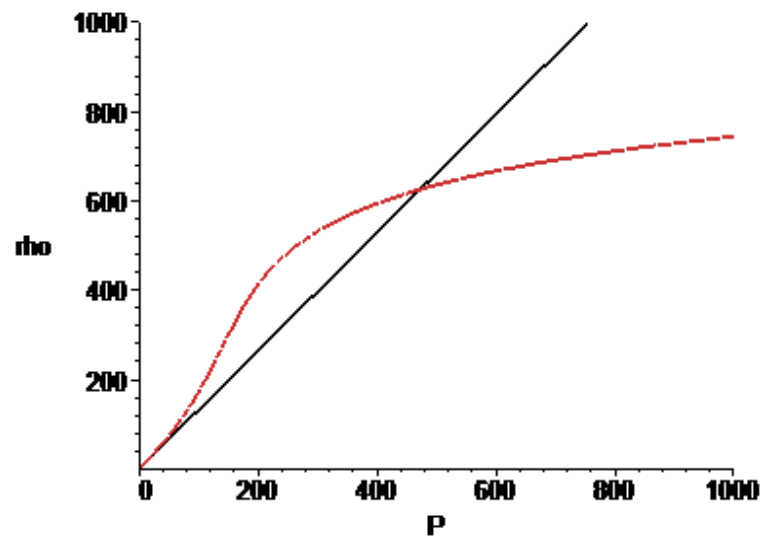
$$\left(\frac{PM^3}{ab}\right) - \frac{M^2}{a}\left(P + \frac{RT}{b}\right)\frac{M}{V_m} + \left(\frac{M}{b}\right)\frac{M^2}{V_m^2} - \frac{M^3}{V_m^3} = 0$$

$$\rho^3 - \left(\frac{M}{b}\right)\rho^2 + \frac{M^2}{a}\left(P + \frac{RT}{b}\right)\rho - \left(\frac{M^3 P}{ab}\right) = 0$$

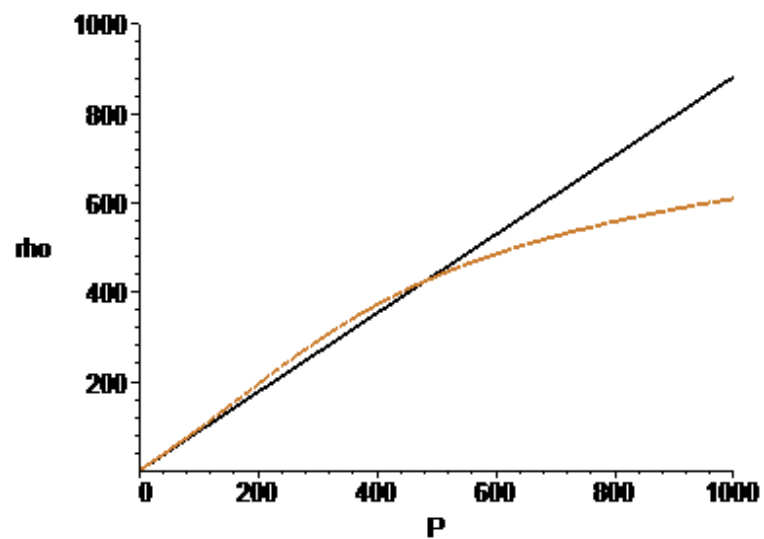
On trace les courbes avec un logiciel de calcul numérique. Les courbes pour le gaz parfait associé sont en noir.

ρ est en kg m^{-3} et P est en bar .

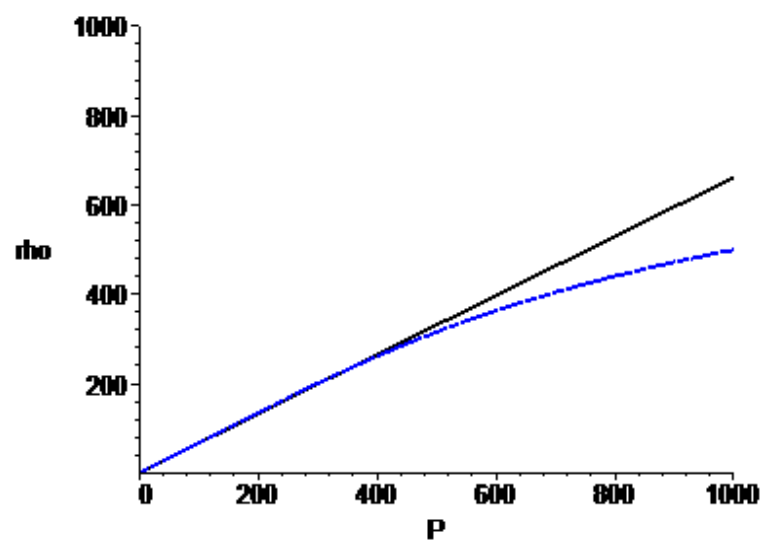




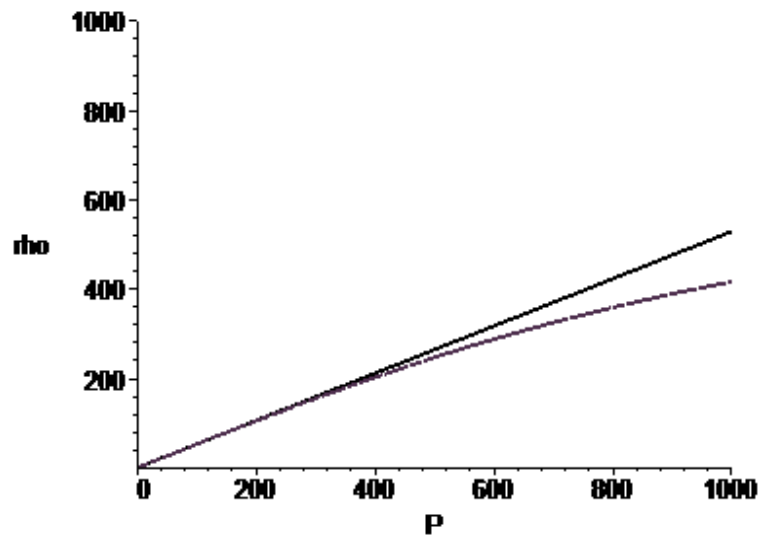
$T = 400\text{ K}$



$T = 600\text{ K}$



$T = 800 \text{ K}$



$T = 1000 \text{ K}$

4 Détermination d'une grandeur pour un gaz réel à partir de la grandeur de référence du gaz parfait associé

Soit $\mathcal{P}_{GR}(T,P)$ la propriété du gaz réel à la température T et à la pression P à déterminer et $\mathcal{P}_{GP}(T_0,P_0)$ la même propriété servant de référence pour le gaz parfait hypothétique associé à la température T_0 et à la pression P_0 , on aura, de manière générale :

$$\mathcal{P}_{GR}(T,P) = \mathcal{P}_{GP}(T,P) + [\mathcal{P}_{GR}(T,P) - \mathcal{P}_{GP}(T,P)]$$

$$\mathcal{P}_{GR}(T,P) = \mathcal{P}_{GP}(T_0,P_0) + [\mathcal{P}_{GP}(T,P_0) - \mathcal{P}_{GP}(T_0,P_0)] + [\mathcal{P}_{GP}(T,P) - \mathcal{P}_{GP}(T,P_0)] + [\mathcal{P}_{GR}(T,P) - \mathcal{P}_{GP}(T,P)]$$

(terme de référence : gaz parfait à (T_0, P_0))

+terme de changement de température pour le gaz parfait

+terme de changement de pression pour le gaz parfait

+terme résiduel à (T, P)

Exemples : pour un gaz pur en système fermé

Grandeur	Référence	Changement de température à P_0 constant	Changement de pression à T constant	Grandeur résiduelle
$U_m =$	$U_{m,GP}(T_0, P_0)$	$+ \int_{T_0}^T C_{V,m,GP}(T') dT'$	$+ 0$	$+ U_{m,RES}(T, P)$
$H_m =$	$H_{m,GP}(T_0, P_0)$	$+ \int_{T_0}^T C_{P,m,GP}(T') dT'$	$+ 0$	$+ H_{m,RES}(T, P)$
$F_m =$	$F_{m,GP}(T_0, P_0)$	$- \int_{T_0}^T (S_{m,GP}(T', P_0) + R) dT'$	$+ RT \ln \frac{P}{P_0}$	$+ F_{m,RES}(T, P)$
$G_m =$	$G_{m,GP}(T_0, P_0)$	$- \int_{T_0}^T S_{m,GP}(T', P_0) dT'$	$+ RT \ln \frac{P}{P_0}$	$+ G_{m,RES}(T, P)$
$S_m =$	$S_{m,GP}(T_0, P_0)$	$+ \int_{T_0}^T C_{P,m,GP}(T') \frac{dT'}{T'}$	$- R \ln \frac{P}{P_0}$	$+ S_{m,RES}(T, P)$

Exercice :

Tracer $C_{Pm,VDW}(T,P)$ en fonction de la pression pour $T=200^\circ\text{C}$ en supposant que le gaz CO_2 se comporte comme un gaz de Van der Waals.

$$C_{Pm,GR}(T,P) = C_{Pm,GP}(T_0,P_0) + [C_{Pm,GP}(T,P_0) - C_{Pm,GP}(T_0,P_0)] \\ + [C_{Pm,GP}(T,P) - C_{Pm,GP}(T,P_0)] + [C_{Pm,GR}(T,P) - C_{Pm,GP}(T,P)]$$

Pour un gaz parfait, $C_{Pm,GP}$ est indépendant de la pression.

$$C_{Pm,GR}(T,P) = C_{Pm,GP}(T_0) + [C_{Pm,GP}(T) - C_{Pm,GP}(T_0)] \\ + [C_{Pm,GP}(T) - C_{Pm,GP}(T)] + [C_{Pm,GR}(T,P) - C_{Pm,GP}(T)]$$

$$C_{Pm,GR}(T,P) = C_{Pm,GP}(T) \\ + [C_{Pm,GR}(T,P) - C_{Pm,GP}(T)]$$

$$C_{Pm,GR}(T,P) = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} + C_{Pm,RES}(T,P)$$

Il reste à déterminer $C_{Pm,RES}(T,P) = C_{Pm,GR}(T,P) - C_{Pm,GP}(T)$

On part de la formule $\frac{\partial C_p(T,P)}{\partial P} = -T \frac{\partial^2 V(T,P)}{\partial T^2}$

Démonstration de la formule précédente :

$$C_p(T,P) = T \frac{\partial S(T,P)}{\partial T} \\ \frac{\partial C_p(T,P)}{\partial P} = T \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S(T,P)}{\partial T} \right) \\ = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S(T,P)}{\partial P} \right)$$

On utilisant l'enthalpie libre :

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\frac{\partial S(T,P)}{\partial P} = -\frac{\partial V(T,P)}{\partial T} \quad (\text{une des relations de Maxwell})$$

Finalement

$$\frac{\partial C_p(T,P)}{\partial P} = -T \frac{\partial^2 V(T,P)}{\partial T^2}$$

C_p pour le gaz parfait est indépendant de la pression :

$$\frac{\partial}{\partial P} [C_{Pm,GR}(T,P) - C_{Pm,GP}(T)] = -T \frac{\partial^2 V_{m,GR}(T,P)}{\partial T^2}$$

Quand P tend vers zéro, le gaz réel tend vers le gaz parfait associé :

$$\lim_{P \rightarrow 0} [C_{Pm,GR}(T,P) - C_{Pm,GP}(T)] = 0$$

On intègre alors à T constant :

$$[C_{Pm,GR}(T,P) - C_{Pm,GP}(T)] = -T \int_0^P \frac{\partial^2 V_{m,GR}(T,P')}{\partial T^2} dP'$$

$$C_{Pm,RES}(T,P) = -T \int_0^P \frac{\partial^2 V_{m,GR}(T,P')}{\partial T^2} dP'$$

On suppose dans cet exercice que le le dioxyde de carbone se comporte comme un gaz de Van der Waals.

On exprime $\frac{\partial^2 V_{m,VDW}(T,P)}{\partial T^2}$:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P = R \frac{V_m^3}{P V_m^3 - a V_m + 2ab} \quad (\text{obtenue en fonction de } P \text{ et de } V_m(T,P))$$

$$\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_P = \frac{\partial}{\partial V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P \times \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P$$

On obtient :

$$-T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_P = 2R^2 a \frac{T V_m^5 (V_m - 3b)}{(P V_m^3 - a V_m + 2ab)^3}$$

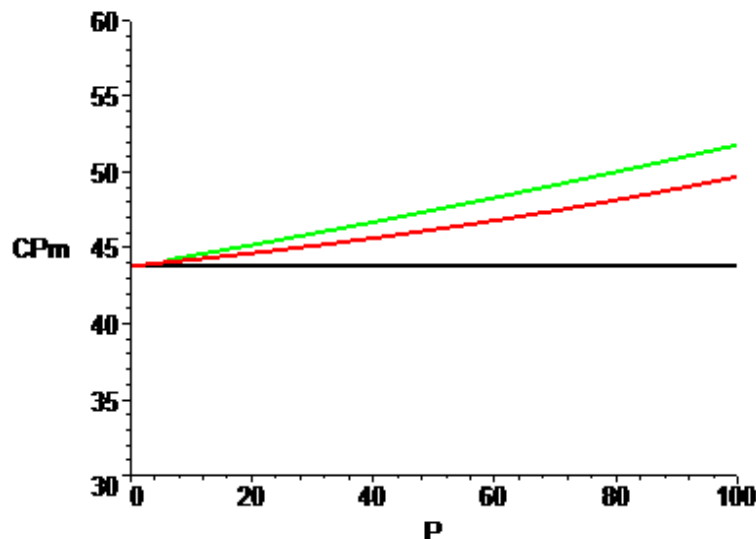
(dont la limite si $P \rightarrow 0$ donc si $V_m \rightarrow \infty$ et $Z \rightarrow 1$ vaut $2 \frac{a}{RT^2}$)

On utilise un logiciel de calcul numérique pour déterminer $V_m(T,P)$ connaissant T pour chaque pression P (ex : avec Maple, on utilise la fonction solve).

On calcule $-T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_P$ à T pour chaque point, connaissant T , P , $V_m(T,P)$ en ce point.

On intègre cette fonction numériquement entre $P=0$ et chaque pression P pour déterminer numériquement $C_{Pm,RES}(T,P)$.

On trace $C_{Pm,VDW}$ ($J \text{ mole}^{-1} K^{-1}$) en fonction de P (de 0 à 100 bar) pour $T=200^\circ C$.



En noir $C_{Pm,GP}$, en rouge $C_{Pm,VDW}$, en vert les valeurs « exactes » $C_{Pm,GR}$ (obtenues à partir du logiciel COOLPACK) pour CO_2 .

5 Détermination des grandeurs résiduelles

a) Pour l'enthalpie molaire

On détermine l'expression de la variation d'enthalpie en fonction de la pression à température constante.

$$dH = T dS + V dP = T \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right) + V dP \quad \text{donc :}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

On utilise une des relations de Maxwell :

$$dG = -S dT + V dP \quad \text{donc :}$$

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

Finalement :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

H_m pour le gaz parfait est indépendant de la pression :

$$\frac{\partial}{\partial P} [H_{m,GR}(T,P) - H_{m,GP}(T)] = V_{m,GR}(T,P) - T \frac{\partial V_{m,GR}(T,P)}{\partial T}$$

Quand P tend vers zéro, le gaz réel tend vers le gaz parfait associé :

$$\lim_{P \rightarrow 0} [H_{m,GR}(T,P) - H_{m,GP}(T)] = 0$$

On intègre à T constant :

$$H_{m,RES}(T,P) = [H_{m,GR}(T,P) - H_{m,GP}(T)] = \int_0^P \left(V_{m,GR}(T,P') - T \frac{\partial V_{m,GR}(T,P')}{\partial T} \right) dP'$$

(Remarque :

en dérivant cette expression par rapport à T , on retrouve :

$$C_{Pm,RES}(T,P) = -T \int_0^P \frac{\partial^2 V_{m,GR}(T,P')}{\partial T^2} dP')$$

On exprime en général ce résultat en fonction du facteur de compressibilité $Z(T,P)$.

$$V_m = Z \frac{RT}{P}$$

$$\frac{\partial V_m}{\partial T} = \frac{\partial Z}{\partial T} \frac{RT}{P} + Z \frac{R}{P}$$

$$[H_{m,GR}(T,P) - H_{m,GP}(T)] = \int_0^P -R \frac{T^2}{P'} \left(\frac{\partial Z(T,P')}{\partial T} \right) dP'$$

$$[H_{m,GR}(T,P) - H_{m,GP}(T)] = -RT^2 \int_0^P \left(\frac{\partial Z(T,P')}{\partial T} \right) \frac{dP'}{P'}$$

Exercice :

Tracer $H_{m,VDW}(T,P)$ en fonction de la pression pour $T=200^\circ\text{C}$ en supposant que le gaz CO_2 se comporte comme un gaz de Van der Waals.

$$H_{m,GR}(T,P) = H_{m,GP}(T_0,P_0) + [H_{m,GP}(T,P_0) - H_{m,GP}(T_0,P_0)] \\ + [H_{m,GP}(T,P) - H_{m,GP}(T,P_0)] + [H_{m,GR}(T,P) - H_{m,GP}(T,P)]$$

Pour un gaz parfait, $H_{m,GP}$ est indépendant de la température.

$$H_{m,GR}(T,P) = H_{m,GP}(T_0) + [H_{m,GP}(T) - H_{m,GP}(T_0)] \\ + [H_{m,GP}(T) - H_{m,GP}(T)] + [H_{m,GR}(T,P) - H_{m,GP}(T)]$$

$$H_{m,GR}(T,P) = H_{m,GP}(T_0) + [H_{m,GP}(T) - H_{m,GP}(T_0)] \\ + [H_{m,GR}(T,P) - H_{m,GP}(T)]$$

On choisit ici pour le gaz parfait associé $T_0=25^\circ\text{C}$

$$H_{m,GR}(T,P) = H_{m,GP}(298,15\text{ K}) + [H_{m,GP}(T) - H_{m,GP}(298,15\text{ K})] \\ + [H_{m,GR}(T,P) - H_{m,GP}(T)]$$

avec:

$$H_{m,GP}(T) - H_{m,GP}(298,15\text{ K}) = A(T - 298,15) + B\left(\frac{T^2}{2} - \frac{298,15^2}{2}\right) + C\left(\frac{T^3}{3} - \frac{298,15^3}{3}\right) \\ + D\left(\frac{T^4}{4} - \frac{298,15^4}{4}\right) - E\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)$$

finalemtent :

$$H_{m,GR}(T) = H_{m,GP}(298,15\text{ K}) + A(T - 298,15) + B\left(\frac{T^2}{2} - \frac{298,15^2}{2}\right) + C\left(\frac{T^3}{3} - \frac{298,15^3}{3}\right) \\ + D\left(\frac{T^4}{4} - \frac{298,15^4}{4}\right) - E\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right) \\ + [H_{m,GR}(T,P) - H_{m,GP}(T)]$$

On a vu précédemment que :

$$H_{m,RES}(T,P) = [H_{m,GR}(T,P) - H_{m,GP}(T)] = \int_0^P \left(V_{m,GR}(T,P') - T \frac{\partial V_{m,GR}(T,P')}{\partial T} \right) dP'$$

Si on suppose que le le dioxyde de carbone se comporte comme un gaz de Van der Waals, on obtient :

$$V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P = V - T R \frac{V_m^3}{(-a V_m + 2ab + V_m^3 P)}$$

(obtenue ici en fonction de P , de T et de $V_m(T,P)$)

(et dont la limite si $P \rightarrow 0$ donc si $V_m \rightarrow \infty$ et $Z \rightarrow 1$ vaut $\frac{(RTb - 2a)}{RT}$)

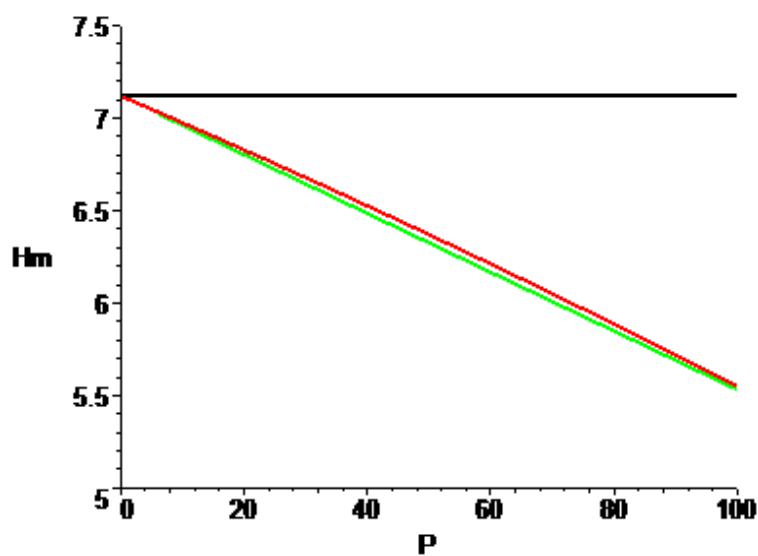
On utilise un logiciel de calcul numérique pour déterminer $V_m(T,P)$ connaissant T pour chaque pression P (ex : avec Maple, on utilise la fonction solve).

On calcule $V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P$ pour chaque point, connaissant T , P , $V_m(T,P)$ en ce point.

On intègre cette fonction numériquement entre $P=0$ et chaque pression P pour déterminer

numériquement $H_{m,RES}(T,P)$.

On trace $H_{m,VDW} - H_{m,GP}(298,15K)$ ($kJ\ mole^{-1}$) en fonction de P (de 0 à 100bar) pour $T=200\ ^\circ C$.



En noir $H_{m,GP} - H_{m,GP}(298,15K)$, en rouge $H_{m,VDW} - H_{m,GP}(298,15K)$, en vert les valeurs « exactes » $H_{m,GR} - H_{m,GP}(298,15K)$ (obtenues à partir du logiciel COOLPACK) pour CO_2 .

b) Pour l'entropie molaire.

On détermine l'expression de la variation d'entropie en fonction de la pression à température constante.

On utilise une des relations de Maxwell :

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{donc :} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{pour le gaz réel :} \quad \left(\frac{\partial S_m}{\partial P} \right)_{T,GR} = - \left(\frac{\partial V_{m,GR}(T,P)}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{pour le gaz parfait :} \quad \left(\frac{\partial S_m}{\partial P} \right)_{T,GP} = - \frac{R}{P}$$

$$\frac{\partial}{\partial P} [S_{m,GR}(T,P) - S_{m,GP}(T,P)] = \frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V_{m,GR}(T,P)}{\partial T} \right)_P$$

Quand P tend vers zéro, le gaz réel tend vers le gaz parfait associé :

$$\lim_{P \rightarrow 0} [S_{m,GR}(T,P) - S_{m,GP}(T,P)] = 0$$

On intègre à T constant :

$$S_{m,RES}(T,P) = [S_{m,GR}(T,P) - S_{m,GP}(T,P)] = \int_0^P \left(\frac{R}{P'} - \frac{\partial V_{m,GR}(T,P')}{\partial T} \right) dP'$$

(Remarque :

en dérivant cette expression par rapport à T , puis en multipliant par T , on retrouve

$$C_{Pm,RES}(T,P) = -T \int_0^P \frac{\partial^2 V_{m,GR}(T,P')}{\partial T^2} dP')$$

En fonction du facteur de compressibilité $Z(T,P)$.

$$V_m = Z \frac{RT}{P}$$

$$\frac{\partial V_m}{\partial T} = \frac{\partial Z}{\partial T} \frac{RT}{P} + Z \frac{R}{P}$$

$$[S_{m,GR}(T,P) - S_{m,GP}(T)] = -R \int_0^P \left((Z(T,P') - 1) + T \frac{\partial Z(T,P')}{\partial T} \right) \frac{dP'}{P'}$$

Exercice :

Tracer $S_{m,VDW}(T,P)$ en fonction de la pression pour $T=200^\circ\text{C}$ en supposant que le gaz CO_2 se comporte comme un gaz de Van der Waals.

$$S_{m,GR}(T,P) = S_{m,GP}(T_0,P_0) + [S_{m,GP}(T,P_0) - S_{m,GP}(T_0,P_0)] \\ + [S_{m,GP}(T,P) - S_{m,GP}(T,P_0)] + [S_{m,GR}(T,P) - S_{m,GP}(T,P)]$$

On choisit ici pour le gaz parfait associé $T_0=25^\circ\text{C}$ et $P_0=1\text{bar}$ (mais on pourrait déterminer la valeur exacte de S_m sans avoir à choisir une valeur de référence, en vertu du troisième principe)

$$S_{m,GR}(T,P) = S_{m,GP}(298,15\text{K},1\text{bar}) + [S_{m,GP}(T,1\text{bar}) - S_{m,GP}(298,15\text{K},1\text{bar})] \\ + [S_{m,GP}(T,P) - S_{m,GP}(T,1\text{bar})] + [S_{m,GR}(T,P) - S_{m,GP}(T,P)]$$

avec:

$$[S_{m,GP}(T,1\text{bar}) - S_{m,GP}(298,15\text{K},1\text{bar})] = A \frac{\ln T}{298,15} + B(T - 298,15) + C \left(\frac{T^2}{2} - \frac{298,15^2}{2} \right) + D \left(\frac{T^3}{3} - \frac{298,15^3}{3} \right) \\ - \frac{E}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298,15^2} \right)$$

et :

$$[S_{m,GP}(T,P) - S_{m,GP}(T,1\text{bar})] = -R \ln \frac{P/\text{bar}}{1/\text{bar}}$$

finalement :

$$S_{m,GR}(T,P) = S_{m,GP}(298,15\text{K},1\text{bar}) \\ + A \frac{\ln T}{298,15} + B(T - 298,15) + C \left(\frac{T^2}{2} - \frac{298,15^2}{2} \right) + D \left(\frac{T^3}{3} - \frac{298,15^3}{3} \right) - \frac{E}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298,15^2} \right) \\ - R \ln \frac{P/\text{bar}}{1/\text{bar}} \\ + [S_{m,GR}(T,P) - S_{m,GP}(T,P)]$$

On a vu précédemment que :

$$S_{m,RES}(T,P) = [S_{m,GR}(T,P) - S_{m,GP}(T,P)] = \int_0^P \left(\frac{R}{P'} - \frac{\partial V_{m,GR}(T,P')}{\partial T} \right) dP'$$

Si on suppose que le le dioxyde de carbone se comporte comme un gaz de Van der Waals, on obtient :

$$\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P = R \frac{V_m^3}{P V_m^3 - a V_m + 2ab}$$

(obtenue en fonction de P et de $V_m(T,P)$)

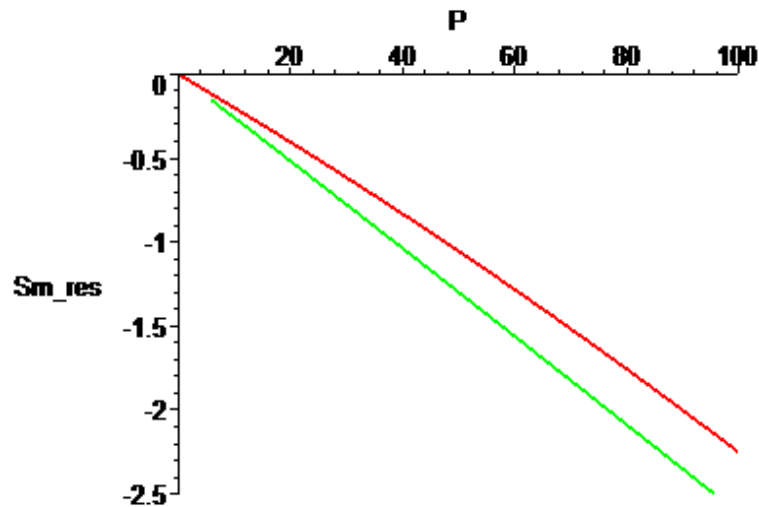
(dont la limite si $P \rightarrow 0$ donc si $V_m \rightarrow \infty$ et $Z \rightarrow 1$ vaut $-\frac{a}{RT^2}$)

On utilise un logiciel de calcul numérique pour déterminer $V_m(T,P)$ connaissant T pour chaque pression P (ex : avec Maple, on utilise la fonction solve).

On calcule $\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P$ à T pour chaque point, connaissant T , P , $V_m(T,P)$ en ce point.

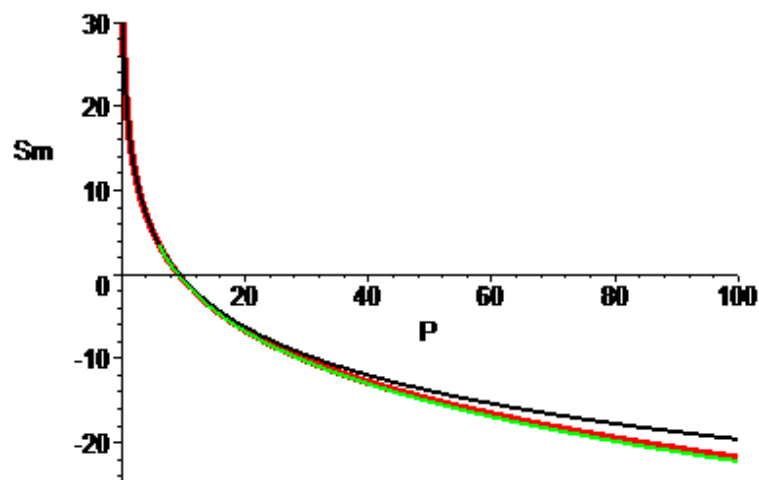
On intègre cette fonction numériquement entre $P=0$ et chaque pression P pour déterminer numériquement $S_{m,RES}(T,P)$.

On trace $S_{m,RES,VDW}$ ($J K^{-1} mole^{-1}$) en fonction de P (de 0 à 100bar) pour $T=200^{\circ}C$.



En rouge $S_{m,VDW,RES}$, en vert les valeurs « exactes » $S_{m,GR,RES}$ (obtenues à partir du logiciel COOLPACK) pour CO_2 .

On trace $S_{m,VDW} - S_{m,GP}(298,15K,1bar)$ ($J K^{-1} mole^{-1}$) en fonction de P (de 0 à 100bar) pour $T=200^{\circ}C$.



En noir $S_{m,GP} - S_{m,GP}(298,15K,1bar)$, en rouge $S_{m,VDW} - S_{m,GP}(298,15K,1bar)$, en vert les valeurs « exactes » $S_{m,GR} - S_{m,GP}(298,15K,1bar)$ (obtenues à partir du logiciel COOLPACK) pour CO_2 .

c) *Pour l'enthalpie libre molaire*

Dans le cas du corps pur, l'enthalpie libre molaire G_m correspond au potentiel chimique μ .

On détermine l'expression de la variation d'enthalpie libre en fonction de la pression à température constante.

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{donc :}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

pour le gaz réel : $\left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_{T,GR} = V_{m,GR}(T,P)$

pour le gaz parfait : $\left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_{T,GP} = R\frac{T}{P}$

$$\frac{\partial}{\partial P}[G_{m,GR}(T,P) - G_{m,GP}(T,P)] = V_{m,GR}(T,P) - R\frac{T}{P}$$

Quand P tend vers zéro, le gaz réel tend vers le gaz parfait associé :

$$\lim_{P \rightarrow 0} [G_{m,GR}(T,P) - G_{m,GP}(T,P)] = 0$$

On intègre à T constant :

$$G_{m,RES}(T,P) = [G_{m,GR}(T,P) - G_{m,GP}(T,P)] = \int_0^P \left(V_{m,GR}(T,P') - RT\frac{1}{P'} \right) dP'$$

En fonction du facteur de compressibilité $Z(T,P)$:

$$V_m = Z\frac{RT}{P}$$

$$G_{m,RES}(T,P) = [G_{m,GR}(T,P) - G_{m,GP}(T,P)] = RT \int_0^P (Z(T,P') - 1) \frac{dP'}{P'}$$

Par la suite, on introduira la notion de fugacité f . Pour le gaz pur, on définira f par :

$$G_{m,RES}(T,P) = \mu_{RES}(T,P) = RT \ln \frac{f(T,P)}{P}$$

Exercice

Tracer $G_{m,VDW}(T,P)$ en fonction de la pression pour $T=200^\circ\text{C}$ en supposant que le gaz CO_2 se comporte comme un gaz de Van der Waals.

$$G_{m,GR}(T,P) = G_{m,GP}(T_0,P_0) + [G_{m,GP}(T,P_0) - G_{m,GP}(T_0,P_0)] \\ + [G_{m,GP}(T,P) - G_{m,GP}(T,P_0)] + [G_{m,GR}(T,P) - G_{m,GP}(T,P)]$$

On choisit pour le gaz parfait associé $T_0=25^\circ\text{C}$ et $P_0=1\text{ bar}$

$$G_{m,GR}(T,P) = G_{m,GP}(298,15\text{ K},1\text{ bar}) + [G_{m,GP}(T,1\text{ bar}) - G_{m,GP}(298,15\text{ K},1\text{ bar})] \\ + [G_{m,GP}(T,P) - G_{m,GP}(T,1\text{ bar})] + [G_{m,GR}(T,P) - G_{m,GP}(T,P)]$$

avec:

$$[G_{m,GP}(T,1\text{ bar}) - G_{m,GP}(298,15\text{ K},1\text{ bar})] = (H_{m,GP}(T) - H_{m,GP}(298,15\text{ K})) - T(S_{m,GP}(T,1\text{ bar}) - S_{m,GP}(298,15\text{ K},1\text{ bar})) \\ - (T - 298,15)S_{m,GP}(298,15\text{ K},1\text{ bar})$$

et :

$$[G_{m,GP}(T,P) - G_{m,GP}(T,1\text{ bar})] = RT \ln \frac{P/\text{bar}}{1/\text{bar}}$$

finalemant :

$$G_{m,GR}(T,P) = G_{m,GP}(298,15\text{ K},1\text{ bar}) \\ + [G_{m,GP}(T,1\text{ bar}) - G_{m,GP}(298,15\text{ K},1\text{ bar})] \\ + RT \ln \frac{P/\text{bar}}{1/\text{bar}} \\ + [G_{m,GR}(T,P) - G_{m,GP}(T,P)]$$

On a vu précédemment que :

$$G_{m,RES}(T,P) = [G_{m,GR}(T,P) - G_{m,GP}(T,P)] = \int_0^P \left(V_{m,GR}(T,P') - RT \frac{1}{P'} \right) dP'$$

On suppose que le le dioxyde de carbone se comporte comme un gaz de Van der Waals.

On utilise un logiciel de calcul numérique pour déterminer $V_m(T,P)$ connaissant T pour chaque pression P (ex : avec Maple, on utilise la fonction solve).

On calcule $V_m - R \frac{T}{P}$ à T pour chaque point, connaissant T , P , $V_m(T,P)$ en ce point.

On intègre cette fonction numériquement entre $P=0$ et chaque pression P pour déterminer numériquement $G_{m,RES}(T,P)$.

(Remarque :

On pourrait éviter l'intégration numérique. On sait en effet intégrer la fonction directement dans le cas VDW.

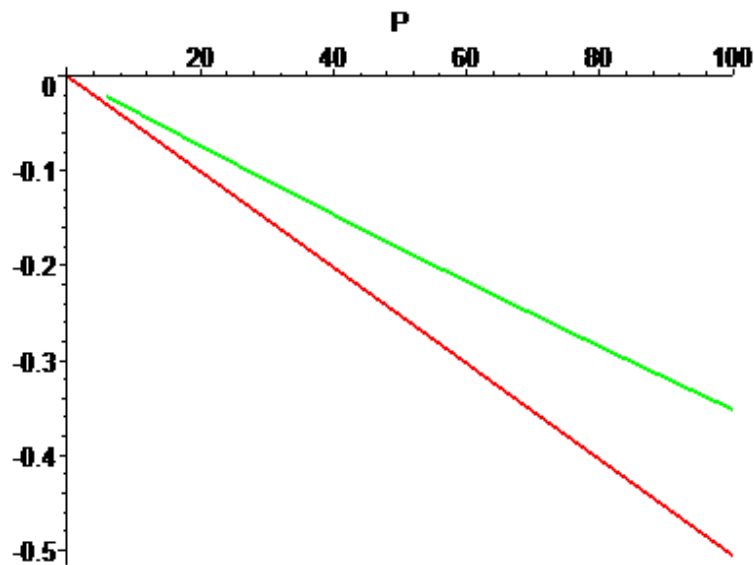
$$G_{m,RES}(T,P) = \mu_{RES}(T,P) = RT \ln \frac{f(T,P)}{P}$$

avec :

$$\ln f(T,P) = \frac{b}{V_m(T,P) - b} - \frac{2a}{RT V_m(T,P)} + \ln \frac{RT}{V_m(T,P) - b}$$

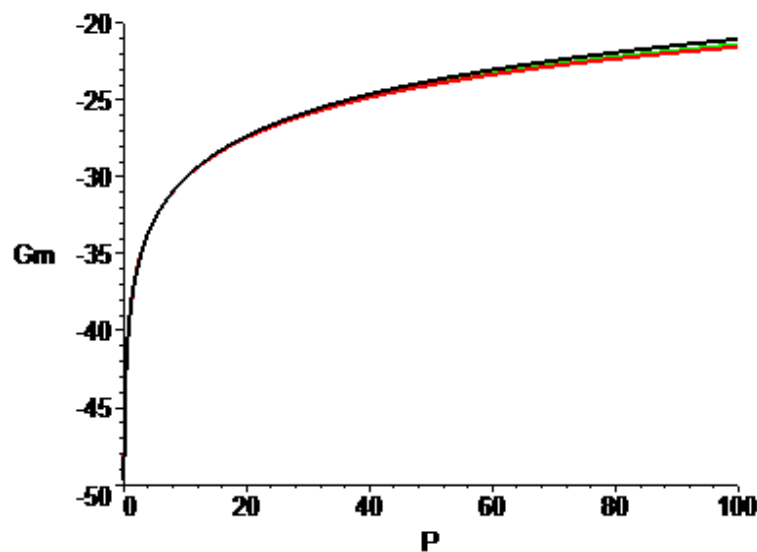
Voir la partie : fugacité).

On trace $G_{m,RES,VDW}$ (kJ mole^{-1}) en fonction de P (de 0 à 100 bar) pour $T=200^\circ\text{C}$.



En rouge $G_{m,VDW,RES}$, en vert les valeurs « exactes » $G_{m,GR,RES}$ (obtenues à partir du logiciel COOLPACK) pour CO_2 .

On trace $G_{m,VDW} - G_{m,GP}(298,15\text{K},1\text{bar})$ (kJ mole^{-1}) en fonction de P (de 0 à 100 bar) pour $T=200^\circ\text{C}$.



En noir $G_{m,GP} - G_{m,GP}(298,15\text{K},1\text{bar})$, en rouge $G_{m,VDW} - G_{m,GP}(298,15\text{K},1\text{bar})$, en vert les valeurs « exactes » $G_{m,GR} - G_{m,GP}(298,15\text{K},1\text{bar})$ (obtenues à partir du logiciel COOLPACK) pour CO_2 .

C. Tables thermodynamiques

1 Etat standard

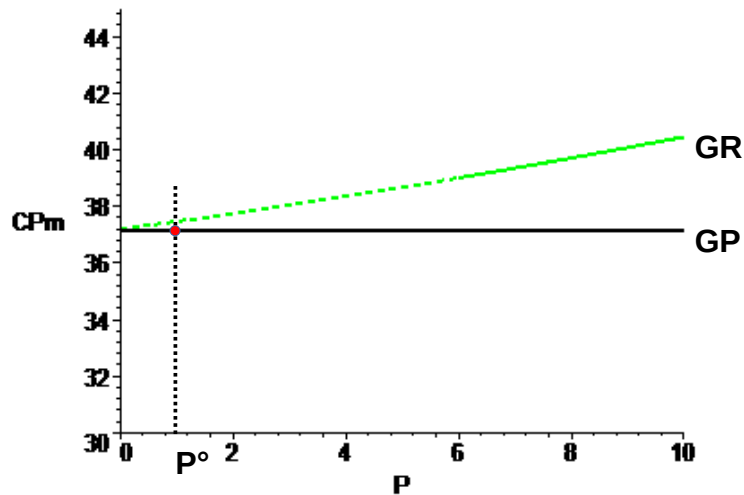
La température choisie pour les tables, utilisées notamment en thermodynamique chimique, n'est pas imposée. On l'appelle ici T_0 . En général, on trouvera des tables de valeurs pour la température $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

On a choisi un état de référence particulier pour un gaz réel à la température T_0 ou **état standard** : il s'agit du **gaz parfait associé**, à la température T_0 et à la pression (ou **pression standard**) $P_0 = P^\circ = 1\text{ bar}$.

2 Extrapolation

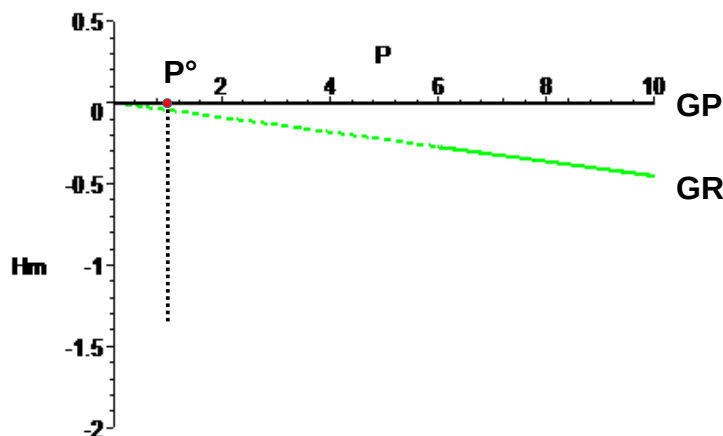
On extrapole les grandeurs pour le gaz réel jusqu'à la pression zéro. La valeur obtenue correspond à la grandeur pour le gaz parfait associé à la pression zéro. L'état standard est le point correspondant à $P^\circ = 1\text{ bar}$ pour ce gaz parfait, à la température choisie.

a) Capacité thermique



$C_{p,m}(\text{CO}_2)$ pour le gaz réel (en vert) et le gaz parfait associé (en noir), ici à 25°C (en $\text{J mole}^{-1}\text{K}^{-1}$).
Le point rouge correspond à l'état standard. Son ordonnée vaut $C_{p,m}^\circ$.

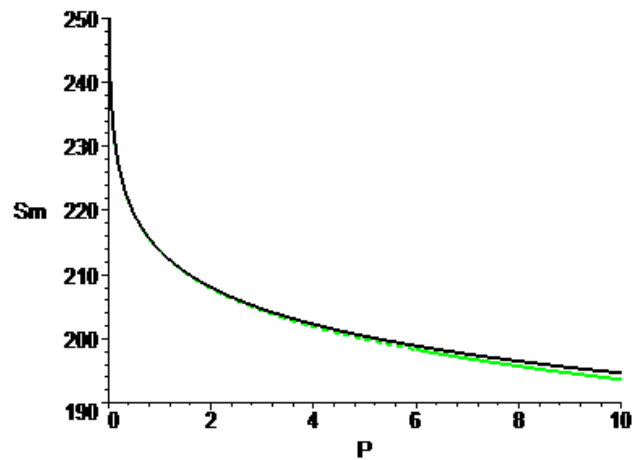
b) Enthalpie



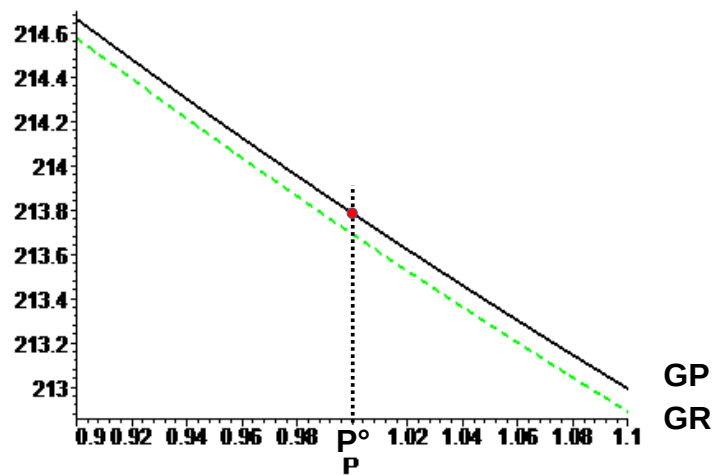
$H_m(\text{CO}_2)$ à 25°C avec pour référence $H_{m,\text{GP}}(298,15\text{K})(\text{CO}_2)$ pour le gaz réel (en vert) et le gaz parfait

associé (en noir) kJ mole^{-1} . Le point rouge correspond à l'état standard.

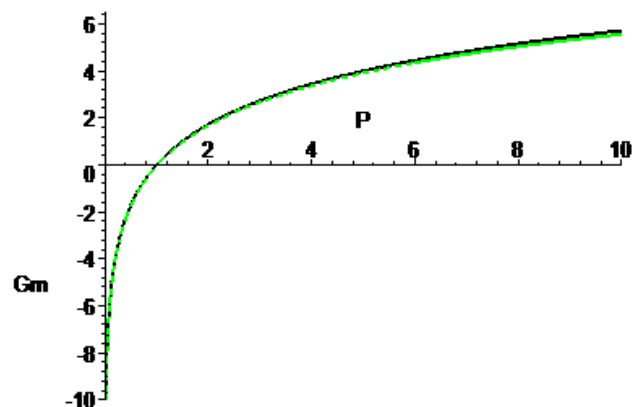
c) Entropie



$S_m(\text{CO}_2)$ à 25°C pour le gaz réel (en vert) et le gaz parfait associé (en noir) en $\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$. (Voir zoom ci-dessous : le point rouge correspond à l'état standard).

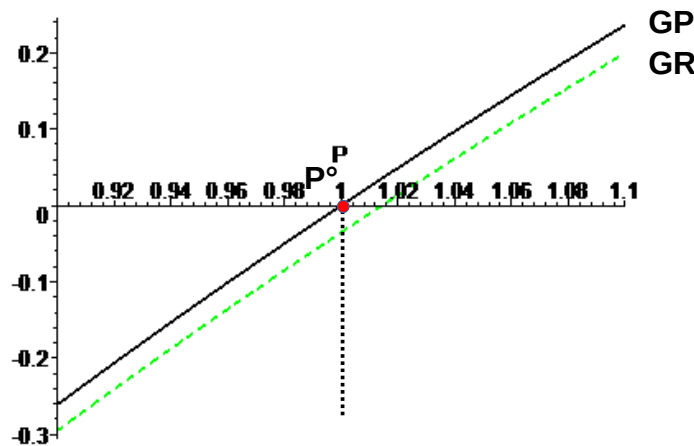


d) Enthalpie libre



$G_m(\text{CO}_2)$ à 25°C avec pour référence $G_{m,\text{GP}}(298,15\text{K},1\text{bar})(\text{CO}_2)$ pour le gaz réel (en vert) et le gaz

parfait associé (en noir) en kJ mole^{-1} . (Voir zoom ci-dessous : le point rouge correspond à l'état standard).



3 Données thermodynamiques dans les tables

On trouve donc dans les tables, pour les gaz (parfaits associés), les valeurs numériques de :

1) $C_{pm}^\circ(298,15\text{K})$

soit : $C_{pm,GP}(T_0, P^\circ) = C_{pm,GP}(T_0) = C_{pm}^\circ(298,15\text{K})$ (C_{pm} est indépendant de la pression pour un gaz parfait).

Le $^\circ$ rappelle ici que l'on considère le gaz parfait associé au gaz réel.

(Remarque :

On peut trouver aussi dans les tables l'expression de $C_{pm}^\circ(T)$ faisant intervenir des coefficients A , B , C ... dont la valeur numérique est donnée).

2) $\Delta_f H^\circ(298,15\text{K})$

soit : $H_{m,GP}(T_0, P^\circ) = H_{m,GP}(T_0) = H_m^\circ(298,15\text{K})$ **mais à une constante près** puisque les énergies sont définies à une constante près).

Le $^\circ$ rappelle ici que l'on considère le gaz parfait associé au gaz réel.

(Remarque : voir THERMOCHIMIE,

la valeur tabulée est donc en fait non pas $H_m^\circ(298,15\text{K})$ mais l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ(298,15)$)

(Remarque :

dans certaines tables, on trouve des valeurs numériques de $H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298,15\text{K})$ dans l'échelle 0 K à 6000 K, par exemple tous les 100 K. Noter que :

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15\text{K}) = \int_{T'=298,15}^{T'=T} C_p^\circ(T') dT'$$

3) $S_{m,GP}(T_0, P^\circ) = S_m^\circ(298,15\text{K})$.

Le $^\circ$ rappelle ici que l'on considère le gaz parfait associé au gaz réel et que la pression est égale à la pression standard P° .

On peut aussi trouver dans certaines tables :

4) $\Delta_f G^\circ(298,15\text{K})$ enthalpie libre standard de formation avec :

$$\Delta_f G^\circ(298,15\text{K}) = \Delta_f H^\circ(298,15\text{K}) - 298,15 \times \Delta_f S^\circ(298,15\text{K}) .$$

(Remarque : voir THERMOCHIMIE,

pour le calcul de l'entropie standard de formation $\Delta_f S^\circ(298,15\text{K})$ à partir des $S_0(298,15\text{K})$)

5) $H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298,15\text{K})$ incrément enthalpique (voir remarque plus haut).

6) $-\left(\frac{G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298,15\text{K})}{T}\right)$ ou « Gibbs energy function » $gef^\circ(T)$ qui varie lentement avec la température.

On a :

$$\begin{aligned} G_m(T, P_0) &= H_m(T, P_0) - T S_m(T, P_0) \\ G_m(T, P_0) - H_m(T_0, P_0) &= (H_m(T, P_0) - H_m(T_0, P_0)) - T S_m(T, P_0) \\ -\left(\frac{G_m(T, P_0) - H_m(T_0, P_0)}{T}\right) &= S_m(T, P_0) - \left(\frac{H_m(T, P_0) - H_m(T_0, P_0)}{T}\right) \end{aligned}$$

Pour une mole de gaz parfait avec $P_0 = P^\circ = 1\text{ bar}$ et $T_0 = 25^\circ\text{C}$, on a donc :

$$\begin{aligned} -\left(\frac{G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298,15\text{K})}{T}\right) &= S_m^\circ(T) - \left(\frac{H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298,15\text{K})}{T}\right) \\ &= S_m^\circ(298,15\text{K}) + \int_{298,15}^T C_{Pm}^\circ(T') \frac{dT'}{T'} - \frac{1}{T} \int_{298,15}^T C_{Pm}^\circ(T') dT' \end{aligned}$$

(Remarque : voir THERMOCHIMIE,

puisque : $G_m^\circ(T) = H_m^\circ(298,15\text{K}) - T \times gef^\circ(T)$

on a : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298,15\text{K}) - T \sum_i \nu_i gef_i^\circ(T)$)

D. Fugacité

On s'intéresse dans la suite au potentiel chimique μ , grandeur importante lorsque les nombres de moles varient. Il joue notamment un rôle essentiel en chimie. Pour un gaz pur, on sait que $G_m = \mu$.

1 Rappel : potentiel chimique pour un gaz parfait pur

$$\mu_{GP}(T, P) = \mu_{GP}(T_0, P_0) + [\mu_{GP}(T, P_0) - \mu_{GP}(T_0, P_0)] + [\mu_{GP}(T, P) - \mu_{GP}(T, P_0)]$$

$$\mu_{GP}(T, P) = \mu_{GP}(T_0, P_0) + [\mu_{GP}(T, P_0) - \mu_{GP}(T_0, P_0)] + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\mu_{GP}(T, P) = \mu_{GP}(T, P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Si on choisit $P_0 = P^\circ = 1\text{ bar}$, on aura :

$\mu_{GP}(T, P) =$	$\mu^\circ(T)$	$+$	$RT \ln \frac{P}{P^\circ}$
--------------------	----------------	-----	----------------------------

$\mu^\circ(T)$ désigne le potentiel chimique dans l'état standard à la température T .

(Remarque :

On retrouve directement l'expression :

$$d\mu(P, T) = V_m dP - S_m dT$$

à T constant :

$$\begin{aligned} d\mu_{GP, T} &= V_{m, GP} dP \\ &= RT \frac{dP}{P} \\ &= RT d(\ln P) \end{aligned}$$

$$\int_{T, P^\circ}^{T, P} d\mu_{GP, T} = \int_{T, P^\circ}^{T, P} RT d \ln P$$

$$\mu_{GP}(T, P) - \mu^\circ(T) = RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad)$$

(Remarque :

Détermination de $\mu^\circ(T)$ en fonction de la température.

On a établi plus haut la formule :

$$[G_{m, GP}(T, 1 \text{ bar}) - G_{m, GP}(298,15 \text{ K}, 1 \text{ bar})] = (H_{m, GP}(T) - H_{m, GP}(298,15 \text{ K})) - T(S_{m, GP}(T, 1 \text{ bar}) - S_{m, GP}(298,15 \text{ K}, 1 \text{ bar})) \dot{=} -$$

On peut donc écrire :

$$\mu^\circ(T) - \mu^\circ(298,15 \text{ K}) = (H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ K})) - T(S^\circ(T) - S_m^\circ(298,15 \text{ K})) - (T - 298,15) S_m^\circ(298,15 \text{ K})$$

$$\mu^\circ(T) - \mu^\circ(298,15 \text{ K}) = \int_{298,15}^T C_{Pm}^\circ(T') dT' - T \int_{298,15}^T C_{Pm}^\circ(T') \frac{dT'}{T'} - (T - 298,15) S_m^\circ(298,15 \text{ K}) \quad)$$

2 Potentiel chimique pour un gaz réel pur : fugacité

$$\mu_{GR}(T, P) = \mu_{GP}(T_0, P_0) + [\mu_{GP}(T, P_0) - \mu_{GP}(T_0, P_0)] + [\mu_{GP}(T, P) - \mu_{GP}(T, P_0)] + [\mu_{GR}(T, P) - \mu_{GP}(T, P)]$$

$$\mu_{GR}(T, P) = \mu_{GP}(T_0, P_0) + [\mu_{GP}(T, P_0) - \mu_{GP}(T_0, P_0)] + RT \ln \frac{P}{P_0} + \mu_{RES}(T, P)$$

$$\mu_{GR}(T, P) = \mu_{GP}(T, P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0} + \mu_{RES}(T, P)$$

Si on choisit $P_0 = P^\circ = 1 \text{ bar}$, on aura :

$$\mu_{GR}(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + \mu_{RES}(T, P)$$

On pose pour le potentiel chimique résiduel :

$$\mu_{RES}(T, P) = RT \ln \varphi(T, P)$$

Finalement :

$$\mu_{GR}(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{f(T, P)}{P^\circ}$$

$f(T, P)$ est la fugacité du gaz réel.

$\varphi(T, P) = \frac{f(T, P)}{P}$ est le coefficient de fugacité.

$$\mu_{RES}(T, P) = RT \ln \frac{f(T, P)}{P} \quad .$$

Pour un gaz réel pur, on introduit la notion de fugacité f qui décrit l'écart de comportement du corps à l'état gazeux réel par rapport au même corps à l'état de gaz parfait pur.

(Remarque :

$$d\mu_{GR,T} = V_{m,GR} dP = RT d(\ln f(T,P))$$

$$d\mu_{GP,T} = V_{m,GP} dP = RT d(\ln P)$$

Pour un gaz parfait, $f(T,P) = P$)

(Remarque :

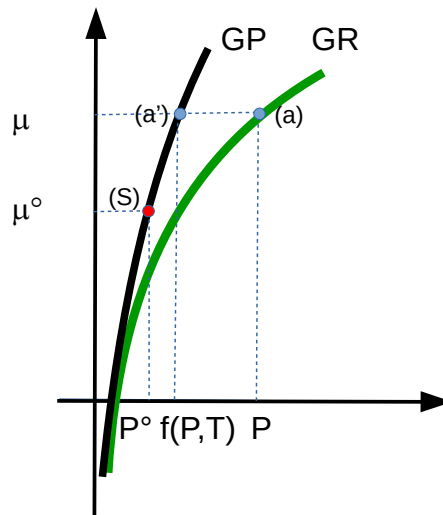
On doit avoir, puisque un gaz réel tend vers un gaz parfait lorsque sa pression tend vers zéro :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \mu_{RES}(P,T) = \lim_{P \rightarrow 0} (\mu_{GR}(P,T) - \mu_{GP}(P,T)) = 0$$

soit :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f(T,P)}{P} = 1 \quad \text{ou} \quad \lim_{P \rightarrow 0} \varphi(T,P) = 1 \quad)$$

La fugacité du gaz réel à (T,P) est égale à la pression f sous laquelle devrait se trouver le gaz parfait associé, à la même température T , pour avoir le même potentiel chimique que le gaz réel. C'est une sorte de « pression corrigée » qui tient notamment compte des interactions entre les molécules du gaz et qui représente la pression à imposer au gaz parfait hypothétique associé au gaz réel pour que son potentiel chimique soit identique au potentiel du gaz réel.



Grappe à température T . La fugacité du gaz réel en (a) , à la pression P , est égale à la pression du gaz parfait associé en (a') ayant le même potentiel chimique. Le point (S) correspond à l'état standard.

Exercice :

Montrer que la fugacité $f(P,T)$ peut s'écrire :

$$\ln \frac{f(P,T)}{P} = \int_{(P'=0,T)}^{(P'=P,T)} (Z(P',T)-1) \frac{dP'}{P'}$$

On a démontré plus haut :

$$G_{m,RES}(T,P) = [G_{m,GR}(T,P) - G_{m,GP}(T,P)] = RT \int_{(P'=0,T)}^{(P'=P,T)} (Z(T,P')-1) \frac{dP'}{P'}$$

soit :

$$\mu_{GR}(T,P) - \mu_{GP}(T,P) = RT \int_{(P'=0,T)}^{(P'=P,T)} (Z(T,P')-1) \frac{dP'}{P'}$$

$$\left(\mu^\circ(T) + RT \ln \frac{f(T,P)}{P^\circ} \right) - \left(\mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \right) = RT \int_{(P'=0,T)}^{(P'=P,T)} (Z(T,P')-1) \frac{dP'}{P'}$$

finalement :

$$\boxed{\ln \frac{f(P,T)}{P} = \int_{(P'=0,T)}^{(P'=P,T)} (Z(P',T)-1) \frac{dP'}{P'}}$$

Exercice :

Déterminer la fugacité d'un gaz réel dont l'équation d'état est donnée par $P(V_m - b) = RT$.

Ici :

$$P(V_m - b) = RT$$

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

$$Z = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

$$\ln \frac{f(P,T)}{P} = \int_{(P'=0,T)}^{(P'=P,T)} (Z(P',T) - 1) \frac{dP'}{P'}$$

À T constant :

$$\ln \frac{f(P)}{P} = \int_{P'=0}^{P'=P} \frac{P' b}{RT} \frac{dP'}{P'}$$

$$\ln \frac{f(P)}{P} = \int_{P'=0}^{P'=P} \frac{b}{RT} dP'$$

$$\ln \frac{f(P)}{P} = \frac{bP}{RT}$$

Finalement :

$$f(P,T) = P \exp\left(\frac{bP}{RT}\right)$$

Exercice :

Déterminer la fugacité d'un gaz de Van der Waals.

$$\ln \frac{f(P,T)}{P} = \int_{(P'=0,T)}^{(P'=P,T)} (Z(P',T)-1) \frac{dP'}{P'}$$

On écrit Z pour un gaz de Van der Waals :

L'équation d'état est :

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

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$P V_m = RT \frac{V_m}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m}$$

$$\boxed{Z(V_m, T) = \frac{V_m}{(V_m - b)} - \frac{a}{RT V_m}}$$

On a obtenu $Z(V_m, T)$ alors que l'intégrale pour le calcul de la fugacité fait intervenir $Z(P, T)$.

On fait alors un changement de variable dans l'intégrale.

$$\ln \frac{f(P,T)}{P} = \int_{(P'=0,T)}^{(P'=P,T)} (Z(P',T)-1) \frac{dP'}{P'}$$

avec

$$Z = \frac{P V_m}{RT}$$

$$P = \frac{R Z T}{V_m}$$

on fait une différentielle logarithmique à T constant :

$$\frac{dP}{P} = \frac{dZ}{Z} - \frac{dV_m}{V_m}$$

L'intégrale devient, en omettant les bornes pour l'instant :

$$\ln \frac{f}{P} = \int (Z' - 1) \frac{dZ'}{Z'} - \int (Z' - 1) \frac{dV_m'}{V_m'}$$

Si on considère la première intégrale, la borne inférieure correspond à P nul. Si P tend vers zéro, le comportement du gaz tend vers celui du gaz parfait et Z tend vers 1. La borne supérieure est égale à Z .

Si on considère la deuxième intégrale, la borne inférieure correspond à P nul. Si P tend vers zéro, le volume molaire du gaz V_m tend vers l'infini. La borne supérieure est égale à V_m .

$$\ln \frac{f}{P} = \int_1^Z (Z' - 1) \frac{dZ'}{Z'} - \int_{\infty}^{V_m} (Z' - 1) \frac{dV_m'}{V_m'}$$

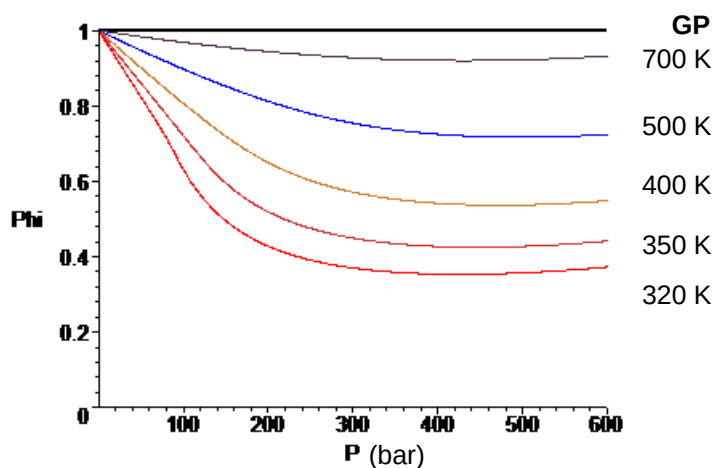
$$\boxed{\ln \frac{f}{P} = (Z - 1 - \ln Z) - \int_{\infty}^{V_m} (Z' - 1) \frac{dV_m'}{V_m'}}$$

Enfin, on reporte l'équation d'état dans l'intégrale (à T constant) :

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{P} &= (Z-1-\ln Z) - \int_{\infty}^{V_m} \left(\frac{V_m'}{(V_m'-b)} - \frac{a}{RTV_m'} - 1 \right) \frac{dV_m'}{V_m'} \\ &= (Z-1-\ln Z) - \int_{\infty}^{V_m} \left(\frac{1}{(V_m'-b)} - \frac{a}{RTV_m'^2} - \frac{1}{V_m'} \right) dV_m' \\ &= (Z-1-\ln Z) - \int_{\infty}^{V_m} \left(\frac{1}{(V_m'-b)} - \frac{1}{V_m'} \right) dV_m' - \frac{a}{RTV_m} \\ &= (Z-1-\ln Z) - \left[\ln \frac{(V_m'-b)}{V_m'} \right]_{\infty}^{V_m} - \frac{a}{RTV_m} \\ &= (Z-1-\ln Z) + \ln \frac{V_m}{(V_m-b)} - \frac{a}{RTV_m} \end{aligned}$$

Après simplifications, on obtient :

$$\ln f(V_m, T) = \frac{b}{V_m-b} - \frac{2a}{RTV_m} + \ln \frac{RT}{V_m-b}$$



Coefficient de fugacité de Van der Waals pour le gaz CO_2

II. Mélanges de gaz

A. Mélange idéal de gaz parfaits

1 Introduction

Soit un gaz A . Si ce gaz est parfait les molécules du gaz A n'ont pas d'interactions entre elles. Soit un gaz B différent de A . Si ce gaz est parfait les molécules du gaz B n'ont pas d'interactions entre elles.

On va considérer un mélange idéal du gaz parfait A et du gaz parfait B . Un mélange est dit idéal si les molécules de A n'ont aucune interaction avec les molécules de B (notamment les deux gaz n'interagissent pas chimiquement entre eux). En quelque sorte les molécules de A et celles de B s'ignorent mutuellement. Chaque gaz parfait se comporte comme s'il était seul.

Les propriétés extensives du mélange de volume V , de température T seront alors obtenues en additionnant les propriétés d'un premier système où les n_1 moles de gaz A sont considérées comme seules dans le volume V à la température T (puisque dans le mélange, les molécules de A ignorent la présence des molécules de B) et les propriétés d'un second système où les n_2 moles de gaz B sont considérées comme seules dans le volume V à la température T (puisque dans le mélange, les molécules de B ignorent la présence des molécules de A). On aura alors pour un mélange idéal, en indiquant par 1 les caractéristiques du gaz A seul à T dans V et par 2 celles du gaz B seul à T dans V :

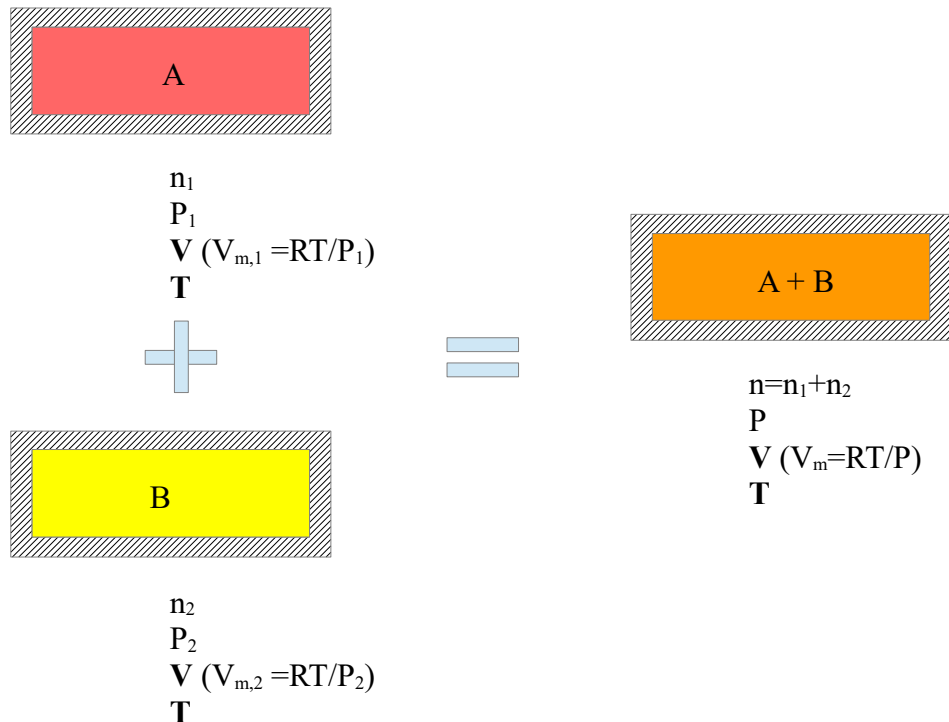
$$U = U_1 + U_2$$

$$H = H_1 + H_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$F = F_1 + F_2$$

$$G = G_1 + G_2$$



2 Pressions partielles

a) Choix de la fonction d'état

Pour démontrer les résultats, on se propose de partir d'une fonction d'état du mélange. Par exemple :

$$U(S, V, n_1, n_2)$$

$$H(S, P, n_1, n_2)$$

$$F(T, V, n_1, n_2)$$

$$G(T, P, n_1, n_2)$$

ou encore :

$$S(U, V, n_1, n_2)$$

Puisque les variables intéressantes sont T et V , on choisit de travailler avec l'énergie libre F .

Pour le mélange de n_1 moles de A et de n_2 moles de B à la température T et dans le volume V , on a $F = F(T, V, n_1, n_2)$.

On écrit l'expression de dF dans le cas général (dn_1 et dn_2 non nuls).

$$dF = -SdT - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

b) Démonstration

Puisque les molécules de A et celles de B s'ignorent, il n'y a donc pas de terme d'interaction. On a pour un mélange idéal :

$$F(T, V, n_1, n_2) = F_1(T, V, n_1) + F_2(T, V, n_2)$$

L'énergie libre du mélange est égale à l'énergie libre de n_1 moles de A seul à la température T et dans le volume V plus l'énergie libre de n_2 moles de B seul à la température T et dans le volume V (sans la présence d'aucun terme supplémentaire). On suppose dans le cas général que dn_1 et dn_2 sont non nuls.

$$dF_1(T, V, n_1) = -S_1(T, V, n_1)dT - P_1(T, V, n_1)dV + \mu_1(T, V, n_1)dn_1$$

$$dF_2(T, V, n_2) = -S_2(T, V, n_2)dT - P_2(T, V, n_2)dV + \mu_2(T, V, n_2)dn_2$$

S_1 , P_1 , μ_1 sont relatifs au gaz A pur dans le volume V à la température T et S_2 , P_2 , μ_2 sont relatifs au gaz B pur dans le volume V à la température T .

On obtient une nouvelle expression pour dF .

$$dF(T, V, n_1, n_2) = dF_1(T, V, n_1) + dF_2(T, V, n_2)$$

$$dF(T, V, n_1, n_2) = -S_1(T, V, n_1)dT - P_1(T, V, n_1)dV + \mu_1(T, V, n_1)dn_1 \\ - S_2(T, V, n_2)dT - P_2(T, V, n_2)dV + \mu_2(T, V, n_2)dn_2$$

En comparant les deux expressions de dF , on déduit que :

$$S(T, V, n_1, n_2) = S_1(T, V, n_1) + S_2(T, V, n_2)$$

$$P(T, V, n_1, n_2) = P_1(T, V, n_1) + P_2(T, V, n_2)$$

$$\mu_1(T, V, n_1, n_2) = \mu_1(T, V, n_1)$$

$$\mu_2(T, V, n_1, n_2) = \mu_2(T, V, n_2)$$

c) Définition de pression partielle

1) P_1 est égal à la pression de n_1 moles de gaz A parfait pur à la température T dans le volume V . C'est la pression de A comme si A était seul à T dans V . On désigne P_1 par le terme de **pression partielle** de A dans le mélange :

$$P_1 = n_1 \frac{RT}{V}$$

2) P_2 est égal à la pression de n_2 moles de gaz B parfait pur à la température T dans le volume V .

C'est la pression de B comme si B était seul à T dans V . On désigne P_2 par le terme de **pression partielle** de B dans le mélange :

$$P_2 = n_2 \frac{RT}{V}$$

3) La pression totale du mélange est égale à la somme des pressions partielles.

$$P(T, V, n_1, n_2) = P_1(T, V, n_1) + P_2(T, V, n_2)$$

$$P = P_1 + P_2$$

$$P = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V}$$

$$P = (n_1 + n_2) \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V}$$

L'équation d'état du mélange idéal est celle d'un gaz parfait unique comportant $n = n_1 + n_2$ moles à T dans V .

Généralisation :

Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles (loi de Dalton).

$$P = \sum_i P_i$$

Une pression partielle s'exprime de deux façons différentes.

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} \quad (1)$$

$$P_i = y_i P \quad (2)$$

y_i désigne la fraction molaire du gaz i dans le mélange telle que :

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

(On utilise encore assez souvent la notation x_i au lieu de y_i pour désigner la fraction molaire d'un gaz dans un mélange)

d) Entropie

1) S_1 est égal à l'entropie de n_1 moles de gaz A parfait pur à la température T dans un volume V donc à la pression P_1 . Il s'agit de l'entropie du gaz A comme si A était seul à T dans V . En supposant $C_{p,m,1}$ constant :

$$S_1 = n_1 C_{p,m,1} \ln T - n_1 R \ln P_1 + K_1$$

On appelle $S_{0,1}$ l'entropie du gaz pur A à P_0 et à T_0 .

$$S_{0,1} = n_1 C_{p,m,1} \ln T_0 - n_1 R \ln P_0 + K_1$$

$$S_1 = S_{0,1} + n_1 C_{p,m,1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - n_1 R \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right)$$

2) De même, S_2 est égal à l'entropie de n_2 moles de gaz B parfait pur à la température T dans un

volume V donc à la pression P_2 . Il s'agit de l'entropie du gaz B comme si B était seul à T dans V . En supposant $C_{Pm,2}$ constant :

$$S_2 = S_{0,2} + n_2 C_{Pm,2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - n_2 R \ln\left(\frac{P_2}{P_0}\right)$$

3) L'entropie d'un mélange idéal de gaz parfaits est la somme des entropies partielles des gaz constituants.

$$S = S_1 + S_2$$

$$S = n_1 C_{Pm,1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - n_1 R \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + n_2 C_{Pm,2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - n_2 R \ln\left(\frac{P_2}{P_0}\right) + S_{0,1} + S_{0,2}$$

$$S = (n_1 C_{Pm,1} + n_2 C_{Pm,2}) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - n_1 R \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) - n_2 R \ln\left(\frac{P_2}{P_0}\right) + (S_{0,1} + S_{0,2})$$

En fonction de la pression P du mélange, on aura :

$$S = (n_1 C_{Pm,1} + n_2 C_{Pm,2}) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - n_1 R \ln\left(\frac{y_1 P}{P_0}\right) - n_2 R \ln\left(\frac{y_2 P}{P_0}\right) + (S_{0,1} + S_{0,2})$$

$$S = (n_1 C_{Pm,1} + n_2 C_{Pm,2}) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - (n_1 + n_2) R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + (S_{0,1} + S_{0,2}) - R(n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2)$$

L'entropie du mélange idéal est celle d'un gaz parfait unique comportant $n = n_1 + n_2$ moles, de capacité thermique à pression constante $C_P = n_1 C_{Pm,1} + n_2 C_{Pm,2}$ à la température T et à la pression P .

$$S = C_P \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S_0$$

avec :

$$C_P = n_1 C_{Pm,1} + n_2 C_{Pm,2}$$

$$n = n_1 + n_2$$

$$S_0 = S_{0,1} + S_{0,2} - R(n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2)$$

Le terme supplémentaire $-R(n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2)$ qui apparaît est en lien avec l'irréversibilité de la formation du mélange à P et T à partir des corps purs. On n'a pas à s'en soucier lorsqu'on étudie l'évolution du mélange en fonction de T et P , le mélange se comportant comme un gaz parfait unique. S_0 disparaît, en effet, lors du calcul d'un ΔS .

e) Potentiels chimiques

1) μ_1 correspond au potentiel chimique du gaz A parfait pur à la température T dans un volume V donc à la pression P_1 . Il s'agit du potentiel chimique du gaz A comme si A était seul à T et à P_1 .

$$\mu_1(T, V, n_1, n_2) = \mu_1(T, P_1)$$

$$\mu_1(T, P_1) = \mu_1(T, P_0) + RT \ln \frac{P_1}{P_0}$$

En fonction de la pression P du mélange, on aura :

$$\mu_1(T, P_1) = \mu_1(T, P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0} + RT \ln y_1$$

2) De même, μ_2 correspond au potentiel chimique du gaz B parfait pur à la température T dans un volume V donc à la pression P_2 . Il s'agit du potentiel chimique du gaz A comme si A était seul à T et à P_2 .

$$\mu_2(T, V, n_1, n_2) = \mu_2(T, P_2)$$

$$\mu_2(T, P_2) = \mu_2(T, P_0) + RT \ln \frac{P_2}{P_0}$$

En fonction de la pression P du mélange, on aura :

$$\mu_2(T, P_2) = \mu_2(T, P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0} + RT \ln y_2$$

f) Fugacité d'un gaz parfait dans un mélange idéal

On a donc :

$$\mu_{i,GP}(T, P, y_i) = \mu_{i,GP}(T_0, P_0) + [\mu_{i,GP}(T, P_0) - \mu_{i,GP}(T_0, P_0)] + [\mu_{i,GP}(T, P) - \mu_{i,GP}(T, P_0)] + [\mu_{i,GP}(T, P, y_i) - \mu_{i,GP}(T, P)]$$

$$\mu_{i,GP}(T, P, y_i) = \mu_{i,GP}(T, P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0} + RT \ln y_i$$

Pour un mélange idéal : $[\mu_{i,GP}(T, P, y_i) - \mu_{i,GP}(T, P)] = RT \ln y_i$

En choisissant $P_0 = P^\circ = 1 \text{ bar}$,

$$\mu_{i,GP}(T, P, y_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + RT \ln y_i$$

$$= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{y_i P}{P^\circ}$$

$$\mu_{i,GP}(T, P, y_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i(P, y_i)}{P^\circ}$$

Pour un gaz parfait dans un mélange idéal, on peut utiliser aussi la notion de fugacité f qui décrit l'écart de comportement du gaz parfait dans le mélange par rapport au gaz parfait pur. La fugacité se confond alors avec la pression partielle.

$$f_i = P_i = y_i P$$

g) Synthèse des résultats

On indice par 1 les caractéristiques du gaz A seul à T dans V et par 2 celles du gaz B seul à T dans V .

En ce qui concerne les grandeurs intensives :

$$P = P_1 + P_2 \quad (\text{démontré plus haut})$$

$$T = T_1$$

$$T = T_2$$

En ce qui concerne les grandeurs extensives :

1) énergie libre

$$F = F_1 + F_2 \quad (\text{départ de la démonstration})$$

2) entropie

$$S = S_1 + S_2 \quad (\text{démontré plus haut})$$

3) énergie interne

$$U_1 = F_1 + T S_1$$

$$U_2 = F_2 + T S_2$$

$$U_1 + U_2 = (F_1 + F_2) + T (S_1 + S_2)$$

$$U_1 + U_2 = F + T S$$

$$U_1 + U_2 = U$$

4) enthalpie

$$H_1 = U_1 + P_1 V$$

$$H_2 = U_2 + P_2 V$$

$$H_1 + H_2 = (U_1 + U_2) + (P_1 + P_2) V$$

$$H_1 + H_2 = U + P V$$

$$H_1 + H_2 = H$$

5) enthalpie libre

$$G_1 = F_1 + P_1 V$$

$$G_2 = F_2 + P_2 V$$

$$G_1 + G_2 = (F_1 + F_2) + (P_1 + P_2) V$$

$$G_1 + G_2 = F + P V$$

$$G_1 + G_2 = G$$

De plus, on a, puisque A se comporte comme un gaz parfait pur à la pression P_1 et que B se comporte comme un gaz parfait pur à la pression P_2 :

$$G_1 = n_1 \mu_1(T, P_1)$$

$$G_2 = n_2 \mu_2(T, P_2)$$

$$G = n_1 \mu_1(T, P_1) + n_2 \mu_2(T, P_2)$$

$$G = n_1 \left(\mu_1(T, P_0) + RT \ln \frac{P_1}{P_0} \right) + n_2 \left(\mu_2(T, P_0) + RT \ln \frac{P_2}{P_0} \right)$$

$$= (n_1 \mu_1(T, P_0) + n_2 \mu_2(T, P_0)) + n_1 RT \ln \frac{P_1}{P_0} + n_2 RT \ln \frac{P_2}{P_0}$$

En fonction de la pression P du mélange, on aura :

$$G = (n_1 \mu_1(T, P_0) + n_2 \mu_2(T, P_0)) + n_1 RT \ln \frac{y_1 P}{P_0} + n_2 RT \ln \frac{y_2 P}{P_0}$$

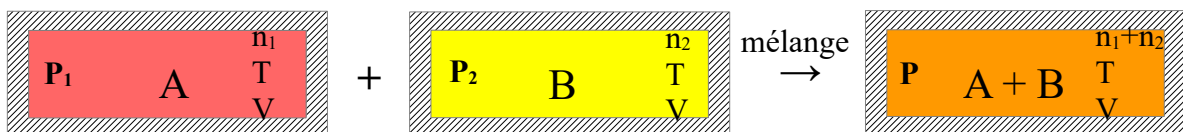
$$G = (n_1 \mu_1(T, P_0) + n_2 \mu_2(T, P_0)) + RT (n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2) + (n_1 + n_2) RT \ln \frac{P}{P_0}$$

$$G = G(T, P_0) + n RT \ln \frac{P}{P_0}$$

L'enthalpie libre du mélange idéal est celle d'un gaz parfait unique comportant $n = n_1 + n_2$ moles à la température T et à la pression P .

3 Réalisation du mélange à T et V constants : expérience de pensée

On veut réaliser l'opération mélange de A et B à T et V constants. Le système envisagé est l'ensemble des n moles de A et B .



a) Expression des variations de U et de S

♦ Premier principe

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$$

avec :

$$U_{\text{initial}} = U_1(n_1, T, P_1) + U_2(n_2, T, P_2) \quad \text{en vertu de l'extensivité de l'énergie interne}$$

$$U_{\text{final}} = U_1(n_1, T, P_1) + U_2(n_2, T, P_2) \quad \text{en vertu de l'idéalité du mélange, puisque } P_1 \text{ est la pression partielle de } A \text{ dans le mélange et } P_2 \text{ la pression partielle de } B \text{ dans le mélange.}$$

Finalement cette opération de mélange doit vérifier :

$$\Delta U = 0$$

(On sait d'ailleurs que l'énergie interne n'est fonction que de T et de n pour un gaz parfait et que le mélange idéal se comporte comme un gaz parfait unique à la température T)

♦ Second principe

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}$$

avec :

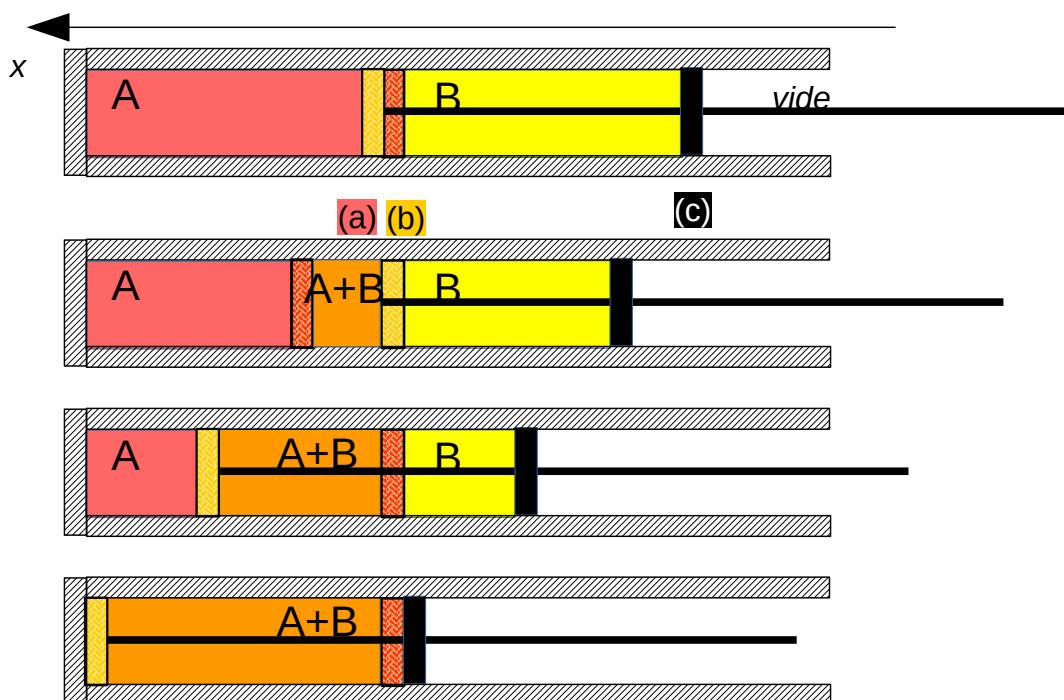
$$S_{\text{initial}} = S_1(n_1, T, P_1) + S_2(n_2, T, P_2) \quad \text{en vertu de l'extensivité de l'entropie}$$

$$S_{\text{final}} = S_1(n_1, T, P_1) + S_2(n_2, T, P_2) \quad \text{en vertu de l'idéalité du mélange.}$$

Finalement cette opération de mélange doit vérifier :

$$\Delta S = 0$$

On peut faire le même type d'analyse pour ΔH , ΔF , ΔG .

b) *Description de l'expérience*

Mélange réversible de deux gaz

Au départ, le gaz A occupe un volume V à la température T et le gaz B occupe un volume V à la température T . Le piston (b) est fixe. Les pistons (a) et (c) sont fixés sur la tige et bougent lorsque

l'on déplace la tige (en gardant donc toujours la même distance entre eux). Le piston (c) est imperméable aux molécules de gaz. Le piston (a) laisse passer les molécules de A mais pas celles de B (on parle de paroi semi-perméable). Le piston (b) laisse passer les molécules de B mais pas celles de A (paroi semi-perméable).

On déplace la partie mobile dans le sens de l'axe x pour contrôler peu à peu la réalisation du mélange.

Le volume final est bien égal au volume initial de chaque gaz.

c) Bilans

♦ Bilan d'énergie

Les pistons mobiles glissent sans frottement. La force exercée sur le piston (a) par le gaz A d'un côté et par le mélange de l'autre côté vaut $-P_1 S \vec{u}_x + P S \vec{u}_x$. La force exercée sur le piston (c) par le gaz B vaut $-P_2 S \vec{u}_x$. La force exercée par les gaz sur la partie mobile du dispositif vaut $P S \vec{u}_x - P_1 S \vec{u}_x - P_2 S \vec{u}_x$. Elle est donc nulle. Réciproquement la force exercée par le vide environnant sur la partie mobile (au niveau de la seconde face du piston (c)) est nulle. La force à exercer pour déplacer la pièce mobile étant nulle, le travail W reçu par le système au cours du déplacement est nul.

D'autre part les parois extérieures du dispositif sont isolantes au niveau thermique. L'énergie thermique Q reçue par le système au cours du déplacement est nulle.

On obtient donc : $\Delta U = W + Q = 0$.

La température reste donc constante.

♦ Bilan d'entropie

Les parois extérieures du dispositif étant athermanes, il n'y a pas d'échange d'entropie $S_e = 0$.

Le déplacement de la partie mobile est effectué infiniment lentement (réversibilité mécanique). Il n'y a pas de gradient de température dans le système puisque A, B et le mélange restent toujours à la même température (réversibilité thermique).

Le mélange en lui-même n'est pas source d'irréversibilité puisque en déplaçant la partie mobile dans le sens contraire à l'axe x , on « démélange » A et B et on retrouve la situation de départ.

Finalement $S_{\text{créé}} = 0$

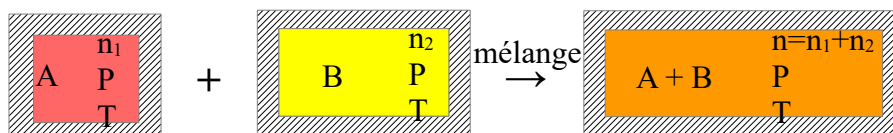
On obtient donc : $\Delta S = S_e + S_{\text{créé}} = 0$.

d) Expérience de pensée

L'opération décrite permet donc de contrôler la réalisation du mélange réversible à T et V constants. En réalité, il ne s'agit que d'une expérience de pensée dans la mesure où la notion de paroi semi-perméable, laissant passer un gaz mais pas les autres, est un concept idéal.

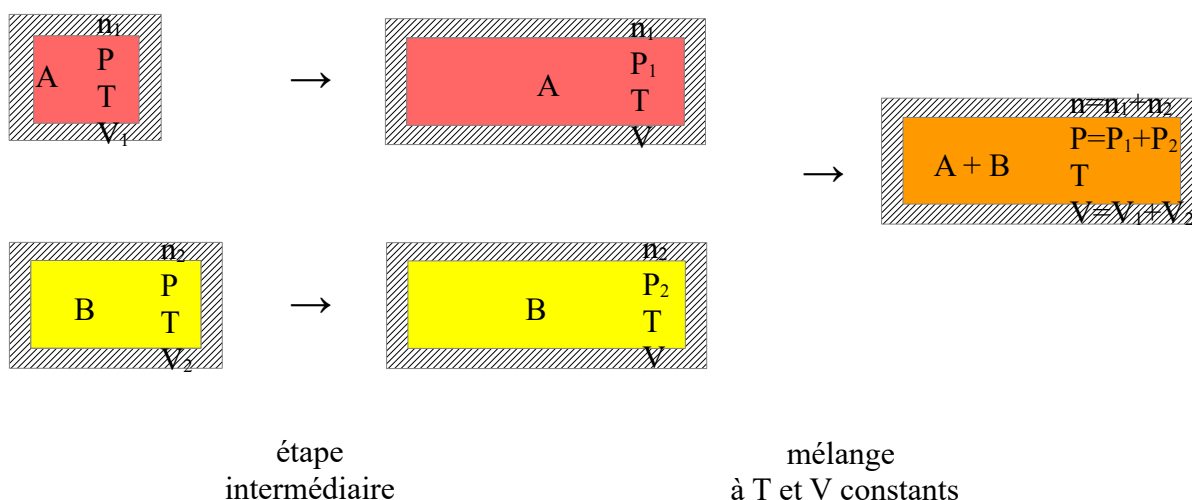
4 Réalisation du mélange à T et P constants

On veut réaliser l'opération mélange de A et B à T et P constants. Le système envisagé est l'ensemble des n moles de A et B.



a) Expression des variations de U et de S

On imagine une étape intermédiaire afin d'utiliser les résultats précédents (mélange à T et V constants).



♦ Premier principe

$$\Delta U = \Delta U_{\text{première étape}} + \Delta U_{\text{mélange à } T \text{ et } V \text{ constants}}$$

avec :

$$\Delta U_{\text{mélange à } T \text{ et } V \text{ constants}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{première étape}} = \Delta U_{1, \text{première étape}} + \Delta U_{2, \text{première étape}} \quad (\text{extensivité})$$

et :

$$\Delta U_{1, \text{première étape}} = 0 \quad (\text{l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de } T \text{ et de } n)$$

$$\Delta U_{2, \text{première étape}} = 0 \quad (\text{l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de } T \text{ et de } n)$$

Finalement cette opération de mélange doit vérifier :

$$\boxed{\Delta U = 0}$$

(On sait d'ailleurs que l'énergie interne n'est fonction que de T et de n pour un gaz parfait et que le mélange idéal se comporte comme un gaz parfait unique à la température T).

♦ Second principe

$$\Delta S = \Delta S_{\text{première étape}} + \Delta S_{\text{mélange à } T \text{ et } V \text{ constants}}$$

avec :

$$\Delta S_{\text{mélange à } T \text{ et } V \text{ constants}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{première étape}} = \Delta S_{1, \text{première étape}} + \Delta S_{2, \text{première étape}} \quad (\text{extensivité})$$

1) Pour calculer $\Delta S_{1, \text{première étape}}$ on dispose notamment de deux méthodes :

-le gaz A passe de l'état n_1, P, T à l'état n_1, P_1, T (P_1 : pression partielle de A dans le mélange final)

$$\Delta S_{1, \text{première étape}} = -n_1 R \ln\left(\frac{P_1}{P}\right)$$

$$\Delta S_{1, \text{première étape}} = -n_1 R \ln y_1$$

-le gaz A passe de l'état n_1, V_1, T à l'état n_1, V, T (V_1 est aussi appelé : volume partiel de A dans le mélange final avec $V_1 = y_1 V$)

$$\Delta S_{1, \text{première étape}} = n_1 R \ln\left(\frac{V}{V_1}\right)$$

$$\Delta S_{1, \text{première étape}} = -n_1 R \ln y_1$$

2) De la même façon pour $\Delta S_{2, \text{première étape}}$ on obtient :

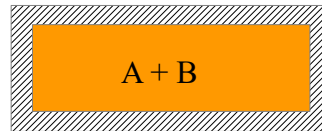
$$\Delta S_{2, \text{première étape}} = -n_2 R \ln y_2$$

Finalement cette opération de mélange doit vérifier :

$$\Delta S_{\text{mélange}} = -R(n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2)$$

On peut faire la même étude pour déterminer ΔH , ΔF , ΔG . La variation de la fonction d'état est obtenue en analysant la première étape puisque la deuxième étape n'entraîne pas de variation.

b) Description de l'expérience



On supprime la cloison en $t=0$

Les deux gaz sont séparés par une cloison que l'on supprime brusquement en $t=0$ afin de laisser le mélange se réaliser. Le gaz A diffuse alors dans le gaz B et le gaz B diffuse dans le gaz A. Ce mélange s'effectue spontanément et n'est pas contrôlable par l'opérateur. La transformation est irréversible.

c) Bilans

◆ Bilan d'énergie

Le travail W reçu par le système est nul (cf : la paroi est indéformable)

L'énergie thermique Q reçue par le système est nulle (cf : la paroi est athermane ou encore la transformation est très rapide).

On obtient donc : $\Delta U = W + Q = 0$.

La température reste donc constante et donc la pression finale est bien égale à la pression initiale.

◆ Bilan d'entropie

Il n'y a pas d'échange d'entropie avec l'extérieur : $S_e = 0$.

On obtient donc :

$$\Delta S_{\text{mélange}} = S_{\text{créé}}$$

$$S_{\text{créé}} = -R(n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2)$$

(la transformation est irréversible).

Exercice :

On appelle $S_{0,1}$ l'entropie du gaz pur A à P_0 et à T_0 .

On appelle $S_{0,2}$ l'entropie du gaz pur B à P_0 et à T_0 .

Écrire l'expression de $S_1(T, P, n_1)$.

Écrire l'expression de $S_2(T, P, n_2)$.

Écrire l'expression de $S(T, P, n_1, n_2)$.

Retrouver $\Delta S_{\text{mélange}}$.

(On suppose $C_{Pm,1}$ et $C_{Pm,2}$ indépendants de la température)

$$S_1(T, P, n_1) = S_{0,1} + n_1 C_{Pm,1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - n_1 R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$S_2(T, P, n_2) = S_{0,2} + n_2 C_{Pm,2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - n_2 R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$S(T, P, n_1, n_2) = S_1(T, P, n_1) + S_2(T, P, n_2)$$

$$= \left(S_{0,1} + n_1 C_{Pm,1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - n_1 R \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) \right) + \left(S_{0,2} + n_2 C_{Pm,2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - n_2 R \ln\left(\frac{P_2}{P_0}\right) \right)$$

$$= (S_{0,1} + S_{0,2}) + (n_1 C_{Pm,1} + n_2 C_{Pm,2}) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - n_1 R \ln\left(\frac{y_1 P}{P_0}\right) - n_2 R \ln\left(\frac{y_2 P}{P_0}\right)$$

$$= (S_{0,1} + S_{0,2}) + (n_1 C_{Pm,1} + n_2 C_{Pm,2}) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - (n_1 R + n_2 R) \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) - R(n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2)$$

$$\Delta S_{\text{mélange}} = S(T, P, n_1, n_2) - (S_1(T, P, n_1) + S_2(T, P, n_2))$$

$$\Delta S_{\text{mélange}} = -R(n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2)$$

Si le gaz A et le gaz B sont identiques

$$S_1(T, P, n_1) = n_1 \left(S_{m,0} + C_{Pm} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right)$$

$$S_2(T, P, n_2) = n_2 \left(S_{m,0} + C_{Pm} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right)$$

$$S(T, P, n_1, n_2) = (n_1 + n_2) \left(S_{m,0} + C_{Pm} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right)$$

$$\Delta S = 0$$

B. Mélange réel de gaz

Pour un gaz réel en mélange, on introduit encore la fugacité qui décrit l'écart de comportement du gaz par rapport au même corps à l'état de gaz parfait pur.

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i(T,P,y_i)}{P_0}$$

1 Cas d'un mélange idéal

On peut décomposer, par exemple, de cette façon :

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_{i,GP}(T_0,P_0) + [\mu_{i,GP}(T,P_0) - \mu_{i,GP}(T_0,P_0)] + [\mu_{i,GP}(T,P) - \mu_{i,GP}(T,P_0)] + [\mu_{i,GR}(T,P) - \mu_{i,GP}(T,P)] + [\mu_{i,GR}(T,P,y_i) - \mu_{i,GR}(T,P)]$$

avec $P_0 = P^\circ = 1 \text{ bar}$:

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_i^\circ(T_0) + [\mu_i^\circ(T) - \mu_i^\circ(T_0)] + [\mu_{i,GP}(T,P) - \mu_i^\circ(T)] + [\mu_{i,GR}(T,P) - \mu_{i,GP}(T,P)] + [\mu_{i,GR}(T,P,y_i) - \mu_{i,GR}(T,P)]$$

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + [\mu_{i,GR}(T,P) - \mu_{i,GP}(T,P)] + [\mu_{i,GR}(T,P,y_i) - \mu_{i,GR}(T,P)]$$

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_{i,GP}(T,P) + RT \ln \varphi_i(T,P) + [\mu_{i,GR}(T,P,y_i) - \mu_{i,GR}(T,P)]$$

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_{i,GR}(T,P) + [\mu_{i,GR}(T,P,y_i) - \mu_{i,GR}(T,P)]$$

On dit que le mélange est idéal si le potentiel chimique de chaque gaz vérifie (règle de Lewis et Randall) :

$$[\mu_{i,GR}(T,P,y_i) - \mu_{i,GR}(T,P) = RT \ln y_i]$$

On a alors :

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + RT \ln \varphi_i(T,P) + RT \ln y_i$$

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{\varphi_i y_i P}{P^\circ}$$

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i(T,P,y_i)}{P^\circ}$$

$$\text{avec } [f_i = \varphi_i(T,P) y_i P]$$

Dans un mélange de gaz réels, si les interactions sont négligeables, on pourra bien sûr souvent considérer que le mélange est idéal. De plus, beaucoup de mélanges dont les molécules ont des tailles et structures similaires sont bien décrits par l'équation du mélange idéal.

2 Mélanges gazeux non idéaux

On peut décomposer, par exemple, de cette façon :

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_{i,GP}(T_0,P_0) + [\mu_{i,GP}(T,P_0) - \mu_{i,GP}(T_0,P_0)] + [\mu_{i,GP}(T,P) - \mu_{i,GP}(T,P_0)] + [\mu_{i,GP}(T,P,y_i) - \mu_{i,GP}(T,P)] + [\mu_{i,GR}(T,P,y_i) - \mu_{i,GP}(T,P,y_i)]$$

avec $P_0 = P^\circ = 1 \text{ bar}$:

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_i^\circ(T_0) + [\mu_i^\circ(T) - \mu_i^\circ(T_0)] + [\mu_{i,GP}(T,P) - \mu_i^\circ(T)] + [\mu_{i,GP}(T,P,y_i, \text{idéal}) - \mu_{i,GP}(T,P)] + [\mu_{i,GR}(T,P,y_i) - \mu_{i,GP}(T,P,y_i, \text{idéal})]$$

$$\begin{aligned}\mu_{i,GR}(T,P,y_i) &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + RT \ln y_i \\ &\quad + [\mu_{i,GR}(T,P,y_i) - \mu_{i,GP}(T,P,y_i, idéal)] \\ \mu_{i,GR}(T,P,y_i) &= \mu_{i,GP}(T,P,y_i, idéal) \\ &\quad + [\mu_{i,GR}(T,P,y_i) - \mu_{i,GP}(T,P,y_i, idéal)]\end{aligned}$$

On pose encore $f_i = \varphi_i y_i P$

$$\mu_{i,GR}(T,P,y_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i(T,P,y_i)}{P^\circ}$$

avec

$$\left[\mu_{i,GR}(T,P,y_i) - \mu_{i,GP}(T,P,y_i, idéal) \right] = RT \ln \varphi_i$$

$$\left(\mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i(T,P,y_i, GR, mélange réel)}{P^\circ} \right) - \left(\mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i(T,P,y_i, GP, mélange idéal)}{P^\circ} \right) = RT \ln \varphi_i$$

On définit donc le coefficient de fugacité φ_i dans le cas général (gaz réel dans mélange réel) par:

$$\left(\mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i(T,P,y_i, GR, mélange réel)}{P^\circ} \right) - \left(\mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i(T,P,y_i, GP, mélange idéal)}{P^\circ} \right) = RT \ln \varphi_i$$

$$\varphi_i = \frac{f_i(T,P,y_i, GR, mélange réel)}{f_i(T,P,y_i, GP, mélange idéal)}$$

$$\varphi_i(T,P,y_i) = \frac{f_i(T,P,y_i)}{y_i P}$$

Le coefficient de fugacité exprime l'écart entre le potentiel chimique du gaz dans un mélange réel et le potentiel chimique de ce même gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits aux mêmes pression, température et composition que le mélange réel.
