

**TRANSFORMATIONS
DE LA MATIÈRE ET DE L'ÉNERGIE**

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION GÉNÉRALE	3
1.1	Objectifs pédagogiques du cours	3
1.2	Concepts fondamentaux de la thermodynamique.....	4
1.3	Utilisation optimale de l'énergie	9
1.4	Références bibliographiques	11
2	SYSTÈMES FERMÉS À TEMPÉRATURE UNIFORME	14
2.1	Énergie interne, enthalpie d'un corps pur.....	14
2.2	Entropie d'un corps pur	18
2.3	Énergie utilisable : fonction de Gouy	20
2.4	Références bibliographiques	21
3	SYSTÈMES FERMÉS À TEMPÉRATURE NON UNIFORME	24
3.1	Introduction.....	24
3.2	Expression des premier et second principes	24
3.3	Application aux transferts de chaleur	27
3.3.1	Introduction	27
3.3.2	Analyse simplifiée des transferts de chaleur par conduction.....	28
3.3.3	Conduction de la chaleur et génération d'entropie	33
3.4	Références bibliographiques	37
4	LES SYSTÈMES OUVERTS	40
4.1	Introduction.....	40
4.2	Expression des premier et second principes	41
4.3	Systèmes ouverts en régime permanent	46

4.4	Énergie utilisable et rendements.....	46
4.4.1	Les machines génératrices de travail	51
4.4.2	Les machines réceptrices de travail	53
4.5	Références bibliographiques	56
5	ÉVOLUTION, ÉQUILIBRE ET STABILITÉ DE LA MATIÈRE	60
5.1	Introduction.....	60
5.2	Critères de stabilité thermodynamique.....	62
5.3	Fluides simples : équation d'état	65
5.3.1	Introduction	65
5.3.2	Établissement des équations d'état des fluides simples.....	69
5.4	Stabilité d'un fluide par rapport à des fluctuations de densité	72
5.5	Potentiel chimique d'un fluide réel pur	79
5.6	Annexe 1 : Etats standard d'un corps pur dans un état d'agrégation	83
5.7	Références bibliographiques	84
6	SURFACES ET INTERFACES.....	87
6.1	Introduction.....	87
6.2	Tension superficielle pour un système unaire monophasé	89
6.2.1	Cas d'un système unaire fluide comprenant une interface plane.....	90
6.2.2	Cas d'un système unaire fluide comprenant une interface courbe	92
6.2.3	Equilibre mécanique à la jonction de trois interfaces	94
6.3	Rôle des interfaces sur l'évolution des systèmes unaires polyphasés.....	96
6.3.1	Construction de la fonction caractéristique	96
6.3.2	Evolution d'un système diphasé avec une interface courbe	98
6.3.3	Conditions d'équilibre d'un système diphasé avec une interface courbe	100
6.3.4	Stabilité de l'équilibre	101
6.3.5	Distribution en taille des embryons sphériques	107
6.4	Références bibliographiques	109

1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Objectifs pédagogiques du cours

L'idée directrice du cours « Transformations de la matière et de l'énergie » est de concourir à faire assimiler la méthode et les principaux résultats de cette discipline souvent abordée mais rarement maîtrisée qu'est la thermodynamique moderne sur des exemples simples mais importants pour l'ingénieur.

Les objectifs pédagogiques sont peu nombreux mais fondamentaux. Ils ont été définis depuis de nombreuses années et sont orientés vers l'acquisition d'une méthode d'analyse des problèmes de transformation de la matière et de l'énergie inspirés directement de problèmes industriels :

- Vérification de l'assimilation des concepts déjà abordés en classes préparatoires
- Découverte et assimilation d'un petit nombre de concepts nouveaux
- Mise en place d'une écriture rigoureuse de ces concepts et application systématique à des problématiques industrielles
- Développement d'un travail en autonomie

Le premier point reprend les deux principes de la thermodynamique pour les systèmes traditionnellement étudiés en classes préparatoires, à savoir les systèmes fermés. C'est ici l'occasion de définir de façon claire les concepts de transformations réelles/virtuelles, de fonctions d'état molaire ou massique et de travail non compensé.

Le second point correspond au cœur du cours. Les concepts suivants seront particulièrement étudiés :

- Systèmes ouverts et applications des principes de la thermodynamique
- Fonctions caractéristiques et fonctions potentielles
- Critères d'évolution et de stabilité de la matière en volume
- Tension superficielle, surfaces et interfaces
- Equilibre et stabilité des systèmes polyphasés

Dans chaque cas, des exercices directement liés à des systèmes industriels seront proposés en travaux dirigés et pour le travail en autonomie. Ces systèmes ont en commun de mettre en jeu de la matière

(sous forme solide, liquide ou gazeuse) et de l'énergie (thermique, chimique, potentiel,...) et leurs transformations respectives. Durant l'étude de ces systèmes, qui touchent beaucoup de domaines ultérieurement repris dans les départements d'enseignement scientifique de l'école, il sera demandé à l'élève de maintenir une écriture précise des formalismes nécessaires à la résolution des problématiques soulevées et de développer un travail en autonomie. Ce travail en autonomie sera utile pour assimiler rapidement les notions présentées en amphithéâtre et aborder efficacement les travaux dirigés.

L'expérience de ces dernières années montre que l'élève a une difficulté pour mettre en œuvre une approche thermodynamique différente de celle qui lui est faite en classes préparatoires ; approche louable mais parfois peu aisée à appliquer dans les cas développés dans le cadre de ce cours. Tout en conservant les grands principes de thermodynamique déjà acquis, nous ne saurions que trop conseiller à chacun de reprendre systématiquement la démarche d'écriture globale des premier et second principes généralisés qui sera développée dans le cours pour mener à bien les exercices proposés.

La réussite de ce module pour un élève de 1^{ère} année est souvent conditionnée par sa volonté de travailler en autonomie pour aller au-delà des séances en présentiel, de faire l'effort de décrire les systèmes comme cela est proposé dans ce présent polycopié, d'être opiniâtre face aux difficultés qui sont finalement peu nombreuses et d'interagir activement en travaux dirigés.

1.2 Concepts fondamentaux de la thermodynamique

L'objet de la thermodynamique est de prévoir l'évolution dynamique¹ de systèmes « complexes » où il existe des interactions entre différents domaines que sont *la mécanique, la thermique, la chimie et l'électromagnétisme*. Ces domaines, traditionnellement cloisonnés, coexistent pourtant fréquemment dans beaucoup de systèmes réels : un frottement entre solides dégage de la chaleur, l'imposition d'un gradient de température entraîne l'apparition d'une tension électrique dans certains matériaux², une réaction d'oxydo-réduction engendre un courant électrique dans une pile en circuit fermé.

La thermodynamique appliquée à des systèmes réels nécessite deux concepts fondamentaux à partir desquels elle a été édifiée : *l'énergie interne* (qui sera notée E dans la suite de cet ouvrage) et *l'entropie S* . Le premier principe qui reprend la notion d'énergie interne en indiquant que sa variation

¹ Et non pas uniquement les états initial et final d'une transformation.

² Matériaux thermoélectriques.

est directement liée aux transferts de l'énergie entre le système et le milieu extérieur (thermique, mécanique, chimique,...) permet de décrire entièrement « la trajectoire »³ du système en évolution à partir du moment où aucun phénomène d'irréversibilité ne se produit. L'expérience de *James Prescott Joule* présentée Figure 1-1 en est l'exemple le plus célèbre :

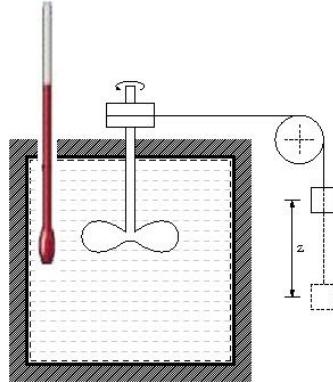


Figure 1-1 : expérience de J.P. Joule⁴ en 1843. Elle consiste à laisser descendre 20 fois deux poids de 13 kg sur une hauteur z de 1,60 m entraînant un agitateur à palettes dans une cuve d'environ 6 dm³. Joule détecta alors une élévation de température de 0,28 °C.

Un agitateur mécanique plongé dans une masse d'eau et mis en mouvement par un poids va permettre d'échauffer cette masse par transfert d'énergie potentielle gravifique en énergie thermique. Il est important de noter à ce stade que le premier principe appliqué à ce système n'interdit pas à l'eau chaude de faire remonter le poids en se refroidissant.

L'expression du second principe fournit une indication précieuse sur le sens d'évolution d'un système sans toutefois permettre de déterminer la vitesse à laquelle il se transforme. Dans l'exemple cité *supra*, la dissipation visqueuse associée à une force de résistance visqueuse de type Stokes conduit à une augmentation de l'entropie de la masse d'eau. Cette augmentation d'entropie est associée au caractère irréversible des transferts de quantité de mouvement de l'agitateur au liquide à travers les couches visqueuses agitées. Ces causes d'irréversibilité imposent le sens d'évolution du système : une fois l'entropie créée⁵, il n'est plus possible de revenir en arrière : nous avons une information sur le sens d'évolution du système. L'entropie est donc la grandeur qui permet d'orienter la flèche du temps.

³ On entend ici par trajectoire l'ensemble des états énergétiques du système en cours d'évolution entre des états extrêmes. La connaissance de ces états ne permet toutefois pas de définir le sens d'évolution, autrement dit de positionner les états initial et final par rapport à ces extrêmes.

⁴ J.P. Joule était un brasseur de Manchester qui maîtrisait parfaitement les technologies de fabrication de la bière.

⁵ On parlera dans la suite de ce polycopié de génération d'entropie d_iS (ou Δ_iS).

Compte tenu de ce qui précède, il est important de différencier les *transformations réelles* des *transformations virtuelles*. On appelle transformation réelle d'un système physique la succession dans le temps sous l'effet de sa structure interne et des conditions externes, des valeurs de ses variables d'état⁶. Dans une transformation élémentaire, on désignera la différentiation des variables d'état par le symbole « d »⁷ si la transformation est réelle. À côté de ces transformations réelles, il est souvent utile de considérer des transformations virtuelles, suite continue d'états repérés par un paramètre sans signification temporelle. Dans ce dernier cas, on utilisera le symbole « δ ». Cette dernière notation sera particulièrement utile lorsque l'on cherchera à établir des conditions de stabilité des équilibres de certains systèmes.

Pour terminer ce paragraphe, il est utile de reprendre les expressions des premier et second principes pour les *systèmes fermés*⁸ qui vont nous intéresser dans les deux chapitres suivants.

Pour une transformation élémentaire réelle d'un système fermé, le premier principe s'écrira :

$$dE + dK = dW + dQ \quad (1.1)$$

où E désigne l'énergie interne du système limité par une frontière $\partial\Omega$ au travers de laquelle ne s'effectuent que des échanges de travail et de chaleur, K son énergie cinétique, W le travail des forces exercées sur le système par les corps étrangers et extérieurs au système et Q la chaleur reçue de l'extérieur.

Le recensement des échanges d'énergie du système avec l'extérieur implique que l'on sache mesurer ou calculer les quantités de chacune des formes d'énergie : chaleur, travail mécanique d'expansion d'un gaz, travail des forces de gravité, puissance électrique,... Il est donc essentiel de connaître précisément le fonctionnement du système étudié.

Dans un système défini par n variables d'état α_i , il est possible de montrer que les différents termes de l'équation (1.1) peuvent être exprimés par des formes simples. Voyons quelques exemples caractéristiques pour chacun de ces termes.

⁶ À l'exclusion de toute autre donnée.

⁷ Soit $d = \left(\frac{d}{dt} \right) dt$. Voir à ce propos l'ouvrage de F. Fer cité en référence en fin de chapitre.

⁸ Système n'échangeant pas de matière à travers sa frontière (notée $\partial\Omega$ par la suite) qui le délimite.

- La variation d'énergie cinétique dK est de la forme :

$$dK = -dJ = -\sum_{i=1}^n J_i d\alpha_i \quad (1.2)$$

où J est le travail des forces d'inertie et J_i les coefficients dits « actions d'inertie » qui sont des fonctions des variables d'état α_i et de leurs dérivées temporelles premières et secondes.

- Le travail des forces exercées sur le système à sa frontière ou à distance par les corps étrangers dans une transformation élémentaire $d\alpha_i$ est de la forme :

$$dW = \sum_{i=1}^n A_i d\alpha_i \quad (1.3)$$

où A_i désigne l'action extérieure relative à la variable α_i . Si les forces de contact appliquées à la frontière se réduisent à des forces de pression et si la pression extérieure est uniforme, le travail correspondant peut s'exprimer grâce à la variable d'état « volume » :

$$dW = -p_{ext} dV \quad (1.4)$$

L'action extérieure A_i étant l'opposé de la pression extérieure p_{ext} exercée sur le système.

- La quantité de chaleur absorbée par le système fermé défini par les n variables d'état α_i dans une transformation élémentaire $d\alpha_i$ est de la forme :

$$dQ = \sum_{i=1}^n \chi_i d\alpha_i \quad (1.5)$$

où χ_i est appelé coefficient calorifique (ou calorimétrique) associé à la variable d'état α_i . Il est important de noter que ces coefficients dépendent des dérivés $d\alpha_i/dt$ dans certaines transformations irréversibles (écoulements visqueux, frottements,...). Ils ne sont donc pas une propriété intrinsèque du système mais dépendent de la transformation. Il existe bien sûr des coefficients calorifiques d'équilibre qui sont des expressions particulières des valeurs de χ_i quand le système subit des transformations réversibles. Lorsque la température figure explicitement parmi les variables d'état α_i , l'expression (1.5) peut être explicitée comme suit :

$$dQ = \sum_{i=1}^{n-1} \chi_i d\alpha_i + CdT \quad (1.6)$$

où C est la capacité thermique du système dont la température T est considérée comme uniforme.

Pour terminer la présentation du premier principe, il est utile de se rappeler que l'énergie interne E et l'énergie cinétique K sont des ***fonctions d'état*** qui ne dépendent que de variables d'état (pression, température,...) et ne sont pas fonction de la nature du chemin pour aller d'un état initial à un état final. Au contraire, les quantités W et Q ne sont pas des fonctions d'état mais des ***fonctions de passage*** qui ont la dimension d'une énergie mais dépendent du chemin suivi⁹ et ne peuvent absolument pas être exprimées comme des fonctions de variables d'état.

Lorsqu'un système fermé échange de la chaleur ainsi que du travail sous des formes diverses avec l'extérieur lors d'une transformation infinitésimale, la variation globale de son entropie se compose de deux termes :

$$dS = d_e S + d_i S \quad (1.7)$$

Le terme $d_e S$ est relatif aux échanges de chaleur du système avec l'**extérieur** (d'où l'indice « e ») de sorte que son signe peut être positif (apport) ou négatif (perte). Le terme $d_i S$ est associée à des phénomènes **internes** (d'où l'indice « i ») ; il est strictement positif dès que le système comporte une quelconque irréversibilité et nul quand il n'y en a aucune. Ce dernier terme est appelé ***génération d'entropie***.

Dans toute transformation réelle d'un **système fermé et uniforme en température**, on peut préciser le contenu de la relation précédente :

$$dS = \frac{dQ}{T} + d_i S \quad (1.8)$$

où T est la température du système. Par ailleurs, la quantité $d_i S$ peut être reliée à une grandeur notée $d\Pi$, ayant la dimension d'un travail. Cette grandeur est attachée aux phénomènes internes du système et est strictement positive dès que la transformation est irréversible. La grandeur $d\Pi$ est appelée ***travail non compensé*** et peut être écrite comme suit :

⁹ Autrement dit et si l'on se réfère à l'équation (1.1), dW et dQ ne désignent pas les accroissements élémentaires de fonctions W et Q , mais témoignent seulement du fait que l'on a affaire à des différentielles du 1^{er} ordre qui ne sont pas forcément des différentielles totales exactes. Au contraire, dE ou dK sont des différentielles totales exactes.

$$d_i S = \frac{d\Pi}{T} \quad (1.9)$$

S'ensuit une expression du second principe en système fermé de température uniforme T appelée aussi **égalité de Clausius** :

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{d\Pi}{T} \quad (1.10)$$

Les principaux phénomènes physiques à l'origine de ce travail non compensé et de cette génération d'entropie sont connus. Dans le cas des systèmes à température uniforme, on peut citer :

- Frottements mécaniques entre solides
- Frottements visqueux en mécanique des fluides
- Diffusion chimique dans un gradient de potentiel chimique
- Avancement d'une réaction chimique en présence d'une affinité
- Effet Joule électrique

Dans le cas général, il est possible de réduire l'énergie dissipée du fait des irréversibilités lors des transformations d'un système en les réalisant le plus lentement possible. On sait en effet que pour la plupart des phénomènes dissipatifs, la vitesse de création d'entropie est proportionnelle au carré de la vitesse à laquelle est opérée la transformation. Bien qu'il ne soit jamais possible d'annuler rigoureusement ces frottements dans une transformation réelle, il existe des classes de systèmes dans lesquels ces frottements se font moins sentir¹⁰. Il n'est donc pas irréaliste d'imaginer des transformations idéales, appelée ***transformations réversibles***, au cours desquelles aucun frottement ne se manifesterait. Ces transformations sont telles que $d_i S = 0$.

1.3 Utilisation optimale de l'énergie

Lorsque l'on utilise la thermodynamique dans le cas des machines et réacteurs, se pose assez rapidement la question du rendement, autrement dit : comment se procurer de façon optimale les quantités d'énergie nécessaires au fonctionnement de ces machines ou quelle énergie peut-on espérer récupérer ?

¹⁰ Exemples des supraconducteurs pour les solides (effet Joule négligeable) ou des gaz pour les fluides (frottement visqueux faible).

Lorsqu'on parle de rendement, la première idée qui vient à l'esprit est de se référer au **rendement thermique de Carnot**. En pratique, cette notion n'est pas toujours pertinente car elle ne s'applique en effet qu'à certains cycles thermiques où les conditions suivantes sont réunies :

- Le cycle thermodynamique opère sur un système fermé
- On ne tient pas compte de la façon dont l'énergie thermique a été produite
- Le fluide constituant le système ne subit aucune réaction chimique
- Le système est en contact avec deux sources de chaleur à deux températures différentes et constantes.

Si le cycle réalisé dans certaines machines se rapproche de ces conditions, au contraire, dans toutes les machines à combustion interne, les conditions sont tout autres. Ces machines ne sont pas cycliques, au sens thermodynamique du terme, puisqu'elles ne disposent que d'une seule source ou réservoir thermique¹¹ et d'une certaine énergie chimique sous forme de carburant et d'air. Ces conditions sont radicalement différentes de celles du cycle de Carnot.

Afin de mieux définir ces notions de rendement dans la suite du polycopié, il est utile de définir la notion **d'énergie utilisable**, fonction thermodynamique dont la variation fournira la valeur maximale **de l'effet mécanique utile**.

On appelle effet mécanique utile de la transformation d'un système physique la quantité :

$$-W + \Delta K \quad (1.11)$$

où W est le travail des forces externes agissant sur le système et ΔK la variation de son énergie cinétique durant la transformation. L'introduction de ces quantités est justifiée par des considérations techniques évidentes dans le cas où elle est positive : elle représente alors l'énergie mécanique qu'est susceptible de fournir une machine génératrice¹². Quand ΔK est positif, c'est que le système a acquis un supplément d'énergie cinétique. Dans un certain nombre de cas, le terme ΔK est négligeable devant W ; l'effet mécanique utile se réduit alors à $-W$. Dans d'autres cas comme des turbines par exemple, l'effet mécanique utile à considérer est la quantité suivante :

¹¹ Généralement l'atmosphère à température ambiante T_0 .

¹² En effet, quand $W < 0$, $-W$ représente le travail fourni par le système au milieu extérieur.

$$-W' + \Delta K \quad (1.12)$$

où W' est le travail des forces externes agissant sur le système à l'exclusion du travail des forces de pression extérieures associé aux échanges de matière du système avec son environnement¹³.

Il est intéressant de pouvoir mettre directement en relation l'effet mécanique utile d'une transformation avec la variation algébrique d'une fonction thermodynamique, plus particulièrement une fonction d'état du système. C'est généralement irréalisable puisque W (ou W') dépend de tous les états intermédiaires de la transformation. On peut cependant définir, pour certaines classes de transformations une fonction énergie utilisable dont la variation fournit la limite supérieure de l'effet mécanique utile. Cette fonction sera précisée dans les chapitres suivants lorsque les conditions de son établissement seront réunies.

1.4 Références bibliographiques

F. Fer - « *Thermodynamique macroscopique – Tome 1* » - Gordon & Breach, Paris 1970.

G. Lesoult « *Transformations de la matière et de l'énergie* » - polycopié FICM1A ENSMN 2009-2010.

G. Lesoult – Traité des Matériaux Volume 5, « Thermodynamique des matériaux - *De l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures* » - Presses Polytechniques et Universitaires Romandes – Lausanne 2010

¹³ Cet aspect sera précisé dans le chapitre IV traitant des systèmes ouverts.

Exercice(s) d'assimilation

Une des premières expériences historiques ayant permis la mise en évidence de la relation entre travail mécanique et chaleur est l'expérience de Joule de 1843.

Le dispositif expérimental présenté Figure 1-1 page 5 est le suivant : dans une cuve remplie d'eau que Joule a précautionneusement isolée thermiquement, d'une capacité de 6 dm^3 , un agitateur mécanique est mis en mouvement via la descente de poids reliés à une poulie. Dans le cadre de l'expérience, J.P Joule fit descendre 20 fois de suite deux poids de chacun 13kg sur une hauteur de 1,60m. Un thermomètre plongé dans la cuve lui permit de constater que la mise en mouvement de l'agitateur mécanique entraîna une légère élévation de la température au sein de la cuve par rapport à la température initiale de 20°C .

1. En appliquant l'un des principes fondamentaux de la thermodynamique à un système fermé judicieusement choisi, calculer la valeur de l'élévation de température attendue au sein de la cuve ΔT .
2. Lors de son expérience, J.P Joule trouva une élévation de $0,28^\circ\text{C}$. Cela correspond-il au résultat trouvé précédemment ? Si non, quels peuvent être les paramètres à prendre en compte pour expliquer la différence ?
3. En toute rigueur, d'après le 1^{er} principe, rien n'empêche aux poids de remonter à leur position initiale en suivant le chemin inverse de l'évolution du système, par refroidissement de la masse d'eau. Expliquer pourquoi ce phénomène n'est pas envisageable.
4. Calculer la génération d'entropie $\Delta_i S$ dans le système défini à la première question. À la lumière de ce résultat, commenter la réponse fournie question 3. Préciser les phénomènes physiques à l'origine de cette génération d'entropie.
5. Sur la base du résultat précédent, calculer le travail non compensé Π associé à l'expérience de Joule.

Données :

Capacité thermique massique de l'eau : $c_p(\text{eau}) = 4180 \text{ J/(kg.K)}$

Accélération de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$

Piste de résolution et valeurs numériques:

Considérer que la dilatation de l'eau est négligeable pour les variations de T observées

Considérer que le système est adiabatique et fermé

La relation entre les deux fonctions d'état E et S est fournie figure 5-2

$\Delta_i S$ de l'ordre d'une vingtaine de J.K^{-1}

Π est évalué en considérant une approximation simple sur la température du système

Notes personnelles

2 SYSTÈMES FERMÉS À TEMPÉRATURE UNIFORME

2.1 Énergie interne, enthalpie d'un corps pur

L'énergie interne E est une grandeur d'état : le système, à un instant donné, a une énergie interne indépendamment de son histoire. On peut considérer la grandeur E comme une fonction de tout ou partie de l'ensemble des variables d'état du système.

Pour un système fermé constitué de n moles d'un corps pur, la fonction d'état E dépend d'un certain nombre de variables d'état indépendantes qui peuvent se réduire à deux si l'on exclut l'effet des forces qui s'exercent à distance comme les forces électriques, magnétiques ou de pesanteur,. Si l'on choisit comme variables la température T et le volume V par exemple, il est possible de construire la fonction E telle que :

$$E = E(T, V) \quad (2.1)$$

Cette relation peut être différenciée selon (2.2) :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.2)$$

avec $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_v$ la capacité thermique à volume constant et $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = l - p$ où l est un coefficient calorimétrique particulier¹⁴ et p la pression du système.

L'énergie interne est une grandeur extensive¹⁵. C'est aussi une grandeur additive : l'énergie interne d'un système est la somme des énergies internes des parties de ce système. En particulier pour un corps pur, l'énergie interne est proportionnelle à la quantité de matière de ce corps :

$$E = n \cdot E_m = m \cdot e \quad (2.3)$$

où E_m est l'**énergie interne molaire**¹⁶, e l'**énergie interne massique**¹⁷ et m la masse du corps.

¹⁴ $l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$

¹⁵ L'énergie interne est fonction de l'extension du système, de ses dimensions.

¹⁶ $E_m = \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{p,T}$

¹⁷ $e = \left(\frac{\partial E}{\partial m} \right)_{p,T}$

Dans des conditions isobares pour un système fermé simple, telles que l'on puisse négliger la contribution de l'énergie cinétique ($dK=0$) et que le seul travail à considérer est le travail des forces d'expansion volumique ($dW = -p_{ext}.dV$), le premier principe établi en (1.1) se réduit à :

$$dQ = dE + p_{ext}.dV \quad (2.4)$$

Si on considère que le système est à l'équilibre mécanique, alors la pression p dans le système est à tout moment égale à la pression extérieure p_{ext} (considérée comme constante) d'où :

$$dQ = dE + p.dV = dH \quad (2.5)$$

où **H** est l'**enthalpie**. Cette fonction d'état est très utile pour établir des bilans énergétiques dans les conditions pratiques où fonctionnent la plupart des machines et réacteurs. Un système de volume V , ayant une énergie interne E , dans lequel règne la pression p , a pour enthalpie :

$$H = E + p.V \quad (2.6)$$

De la même façon que pour l'énergie interne, on peut définir pour un corps pur, **les enthalpies molaire H_m et massique h** :

$$H = n.H_m = m.h \quad (2.7)$$

Comme pour l'énergie interne, si l'on choisit comme variables la température T et la pression p par exemple, il est possible de construire la fonction H telle que :

$$H = H(T, p) \quad (2.8)$$

et de façon analogue à (2.2) :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.9)$$

avec $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$ la capacité thermique à pression constante et $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = k + V$ où k est un

coefficient calorimétrique particulier¹⁸ et V le volume du corps. Pour les solides ou les fluides condensés, le second terme de la relation (2.9) est très faible devant le premier. Ainsi à titre d'exemple

¹⁸ $k = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

pour l'eau liquide à $T = 300$ K, $\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = 1,68 \cdot 10^{-5}$ J.mole $^{-1}$.Pa $^{-1}$ alors que $\left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p = C_{p,m} = 75,3$

J.mole $^{-1}$.K $^{-1}$ à la pression atmosphérique.

L'enthalpie, comme l'énergie interne, ne sont déterminées qu'à une constante additive près. On les trouve tabulées en fonction de la température sous forme de différence par rapport à un état de référence arbitraire, souvent $H(T = 298,15$ K) pour l'enthalpie.

Température K	Enthalpie standard molaire $H_m - H_m^0$ (298,15 K)							
	O2	N2	C	CO	CO2	H2	H2O	SO2
0	-8.683	-8.670	-1.051	-8.671	-9.364	-8.467	-9.904	-10.552
100	-5.779	-5.768	-0.991	-5.769	-6.456	-5.468	-6.615	-7.217
200	-2.868	-2.857	-0.665	-2.858	-3.414	-2.774	-3.282	-3.736
298,15	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
300	0.054	0.054	0.016	0.054	0.069	0.053	0.062	0.074
400	3.025	2.971	1.039	2.976	4.003	2.959	3.452	4.250
500	6.084	5.911	2.365	5.931	8.305	5.882	6.925	8.758
600	9.244	8.894	3.943	8.942	12.907	8.811	10.501	13.544
700	12.499	11.937	5.716	12.023	17.754	11.749	14.192	18.548
800	15.835	15.046	7.637	15.177	22.806	14.702	18.002	23.721
900	19.241	18.223	9.672	18.401	28.030	17.676	21.938	29.023
1000	22.703	21.463	11.795	21.690	33.397	20.680	26.000	34.428
1100	26.212	24.760	13.989	25.035	38.884	23.719	30.191	39.914
1200	29.761	28.109	16.240	28.430	44.473	26.797	34.506	45.464
1300	33.344	31.503	18.539	31.868	50.148	29.918	38.942	51.069
1400	36.957	34.936	20.879	35.343	55.896	33.082	43.493	56.718
1500	40.599	38.405	23.253	38.850	61.705	36.290	48.151	62.404
1600	44.266	41.904	25.658	42.385	67.569	39.541	52.908	68.123
1700	47.958	45.429	28.090	45.945	73.480	42.835	57.758	73.870
1800	51.673	48.978	30.547	49.526	79.431	46.169	62.693	79.642
1900	55.413	52.548	33.026	53.136	85.419	49.541	67.706	85.436
2000	59.175	56.137	35.525	56.744	91.439	52.951	72.790	91.250
2100	62.961	59.742	38.044	60.376	97.488	56.397	77.941	97.081
2200	66.769	63.361	40.581	64.021	103.562	59.876	83.153	102.929
2300	70.600	66.995	43.134	67.683	109.660	63.387	88.421	108.792
2400	74.453	70.640	45.704	71.324	115.779	66.928	93.741	114.669
2500	78.328	74.296	48.289	74.985	121.917	70.498	99.108	120.559
2600	82.224	77.963	50.889	78.673	128.073	74.096	104.520	126.462
2700	86.141	81.639	53.503	82.369	134.246	77.720	109.973	132.376
2800	90.079	85.323	56.131	86.074	140.433	81.369	115.464	138.302
2900	94.036	89.015	58.773	89.786	146.636	85.043	120.990	144.238
3000	98.013	92.715	61.427	93.504	152.852	88.740	126.549	150.184

Figure 2-1 : quelques valeurs d'enthalpie standard molaire $H_m(T)$ pour quelques composés¹⁹.

À titre d'exemple, la Figure 2-1 reporte des valeurs tabulées de H_m (J/mole) de quelques composés sous leur forme la plus stable à différentes températures. L'enthalpie de référence H_m^0 est prise à $T = 298,15$ K.

¹⁹ Chase, M.W. Jr., Davies, C.A., Downey, J.R., Frurip D.J., McDonald, R.A., JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, Part 1 (Al-Co) and Part H (Cr-Zr), J. Phys. Chem. Ref. Data 14, Supplement No. 1, 1985.

La relation montre également que H varie en fonction de la pression et cela d'autant plus que $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ est élevé. Pour les phases condensées, les termes V et $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ sont faibles ce qui signifie que

H varie peu avec p . Pour les gaz au contraire, V et $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ sont élevés et par conséquent la variation

de H avec p devient significative. La Figure 2-2 illustre ce comportement pour l'eau dans ses deux états principaux : la phase liquide (en bas à gauche) et la phase gazeuse (en haut à droite).

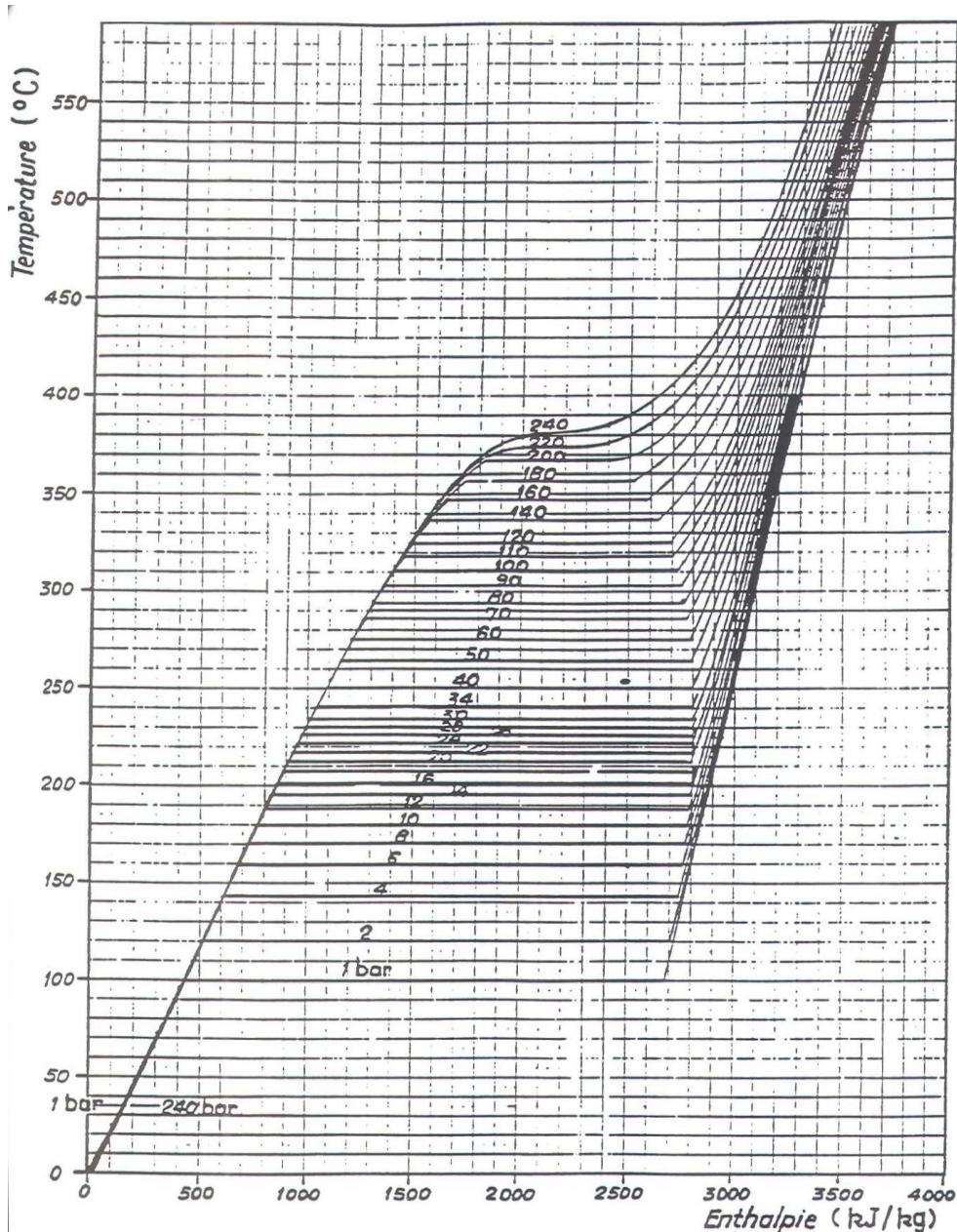


Figure 2-2 : diagramme enthalpie massique-température de l'eau pour différentes pressions.

Le réseau de courbes tracées correspond à des isobares, entre 1 et 240 bar. Les segments horizontaux correspondent à l'état diphasé liquide-vapeur de l'eau puisque les isobares se confondent avec les isothermes dans la région définie par l'ensemble de ces segments.

2.2 Entropie d'un corps pur

Au même titre que l'énergie interne et l'enthalpie, l'entropie est une grandeur d'état extensive et additive. De plus, l'entropie possède une justification physique telle, à l'échelle microscopique, qu'il est possible de lui affecter une valeur absolue et non plus relative comme pour les énergies. Cette valeur absolue est calculée, pour les corps purs, à partir des mesures des capacités thermiques à basse température et, dans l'hypothèse du troisième principe, en fixant à zéro la valeur de l'entropie de tout système porté au zéro absolu, dans son état le plus stable.

L'expression de dS par rapport à des variations de température et de pression s'écrit :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.10)$$

ce que l'on peut transformer pour un corps pur homogène comme suit :

$$dS = \left(\frac{C_p}{T} \right) dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (2.11)$$

La Figure 2-3 présente l'évolution de l'entropie de l'eau liquide et vapeur en fonction de T :

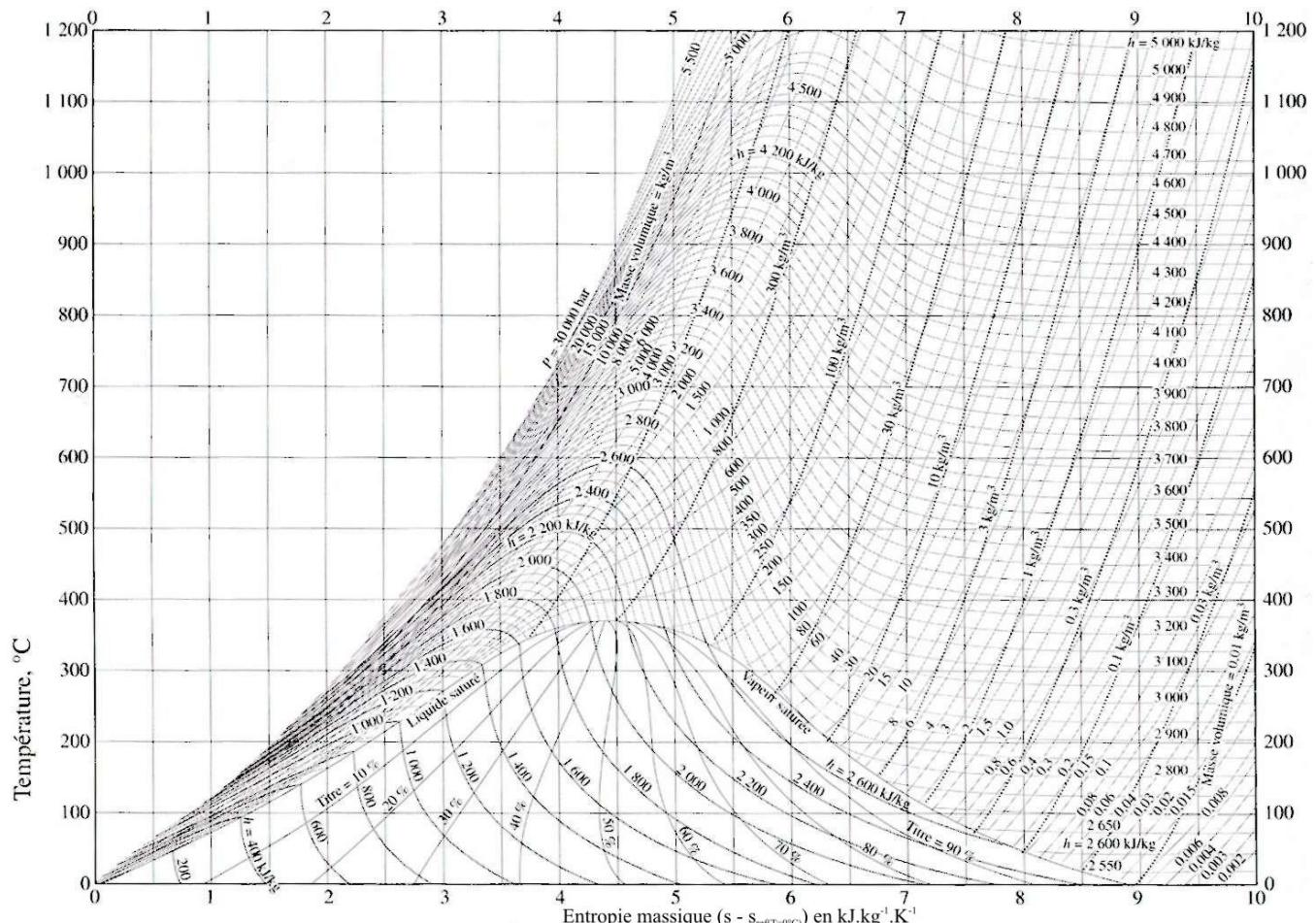


Figure 2-3 : diagramme température-entropie massique relatif à l'eau (d'après J.Ph Perez cité en référence).

Le système est diphasé (liquide + vapeur) sous la « cloche » définie par les courbes « liquide saturé » et « vapeur saturée ». À gauche de cette cloche, le liquide est comprimé et on peut assimiler son entropie à l'entropie du liquide saturé. Sachant que pour un liquide le second terme de l'expression (2.11) est très faible, l'évolution de l'entropie en fonction de la température est donnée en première approximation (C_p constant) par la relation (2.12) :

$$S_T = C_p \ln \left[\frac{T}{T_{ref}} \right] + S_{T_{ref}} \quad (2.12)$$

La figure 2-3 précédente a été tracée pour l'état de référence $T_{ref} = 273 K$. De ce fait, l'entropie de l'eau liquide en fonction de la température est directement donnée par (2.13) :

$$S_T - S_{ref(T=0^\circ C)} = C_p \ln \left[\frac{T}{273} \right] \quad (2.13)$$

Les isobares sont également représentées sur la figure, y compris sous la courbe de saturation où elles se superposent aux isothermes horizontales. Pour l'eau à l'état vapeur, le second terme de l'expression (2.11) n'est évidemment plus négligeable et l'entropie à température constante dépend fortement de la pression. On peut enfin noter que les isenthalpes représentées aussi sur la Figure 2-3 sont pratiquement horizontales dans le domaine des grandes entropies quand le système correspond à de la vapeur sèche sous faible pression. C'est une conséquence du fait que l'eau à l'état vapeur sous faible pression se comporte pratiquement comme un gaz parfait.

Que ce soit pour l'enthalpie, l'entropie ou toute autre fonction d'état thermodynamique extensive A, la valeur totale A_t pour un mélange diphasé liquide/vapeur en équilibre et à température constante T, correspond à la combinaison linéaire des valeurs de A pour le liquide saturé A_{liq}^{sat} et la vapeur saturée A_{vap}^{sat} à cette même température modulée par les fractions des deux phases correspondantes X_{liq} et X_{vap} :

$$A_t = X_{liq} \cdot A_{liq}^{sat} + X_{vap} \cdot A_{vap}^{sat} \quad (2.14)$$

Sachant que $X_{liq} + X_{vap} = 1$, on peut déterminer la fraction de la phases liquide (ou vapeur) connaissant les valeurs de la fonction A dans le mélange (A_t), pour le liquide saturé (A_{liq}^{sat}) et la vapeur saturée (A_{vap}^{sat}). Il s'agit de la règle des leviers appliquée à la fonction A :

$$X_{liq} = \frac{A_{vap}^{sat} - A_t}{A_{vap}^{sat} - A_{liq}^{sat}} \quad (2.15)$$

2.3 Énergie utilisable : fonction de Gouy

Comme évoqué dans le paragraphe 1.3, on peut chercher à construire une fonction Energie utilisable lors d'une transformation monotherme²⁰ d'un système fermé.

D'après le 2^{ème} principe, on peut démontrer que dans une transformation réelle monotherme, la variation d'entropie dS du système est bornée par la quantité de chaleur globale qu'il reçoit selon l'inégalité suivante :

$$dS > \frac{dQ}{T_0} \quad (2.16)$$

Le signe d'inégalité doit être remplacé par le signe d'égalité si la transformation est réversible et si la température du système est égale à T_0 sur toute sa frontière.

Dans une transformation monotherme d'un système fermé, il est intéressant d'introduire la fonction suivante Λ , appelée fonction de *Gouy* :

$$\Lambda = E - T_0 S \quad (2.17)$$

À partir de cette fonction, de l'inégalité (2.16), de l'écriture du 1^{er} principe relation (1.1) et de l'expression de l'effet mécanique utile donnée en (1.11), on peut facilement montrer que la variation de la fonction de *Gouy* pour une machine génératrice de travail (comme une turbine par exemple) fournit la borne supérieure de l'effet mécanique utile selon (2.18) :

$$-\Delta\Lambda \geq -W + \Delta K \quad (2.18)$$

Autrement dit, cette machine ne pourra pas fournir un travail supérieur à $-\Delta\Lambda$. S'il s'agit d'une machine réceptrice (un compresseur par exemple), le même type de raisonnement conduit à l'inégalité suivante :

$$\Delta\Lambda \leq W - \Delta K \quad (2.19)$$

La fonction de *Gouy* Λ est bien la fonction « énergie utilisable » cherchée pour ces conditions de fonctionnement monotherme d'un système fermé. Il est remarquable de noter que la variation de

²⁰ Une transformation est dite monotherme si, pendant toute la transformation, le système ne peut échanger de chaleur qu'avec une seule source de température uniforme T_0 . Cela ne préjuge en rien de la température au sein du système qui peut être différente de T_0 . Cette source de chaleur est souvent appelée « réservoir »

cette fonction n'est plus propre au système mais intègre les conditions extérieures à celui-ci via la température T_0 . À ce titre, ce n'est plus une fonction d'état au sens strict. Toutefois, comme la température du réservoir T_0 est généralement supposée constante, la fonction de *Gouy* est parfois présentée comme une combinaison linéaire de fonctions d'état²¹.

D'une façon générale, la variation de la fonction de *Gouy* correspond à l'énergie totale récupérable d'un système en cours d'évolution dans des conditions réversibles jusqu'à un point appelé « point mort » qui correspond aux conditions thermodynamiques du milieu extérieur. Autrement dit, aucune énergie ne peut être récupérée dans un système au point mort. Les variables associées à cet état sont généralement repérées par l'indice « 0 » : p_0 , T_0 , h_0 , s_0 , etc... À moins qu'il en soit décidé autrement, on considère généralement que la température et la pression au point mort sont respectivement $T_0 = 298 \text{ K}$ et $p_0 = 1 \text{ atm}$.

Une autre façon d'appréhender cette fonction est d'énoncer que s'il existe une quelconque irréversibilité dans la transformation du système et/ou si son état final ne correspond pas au point mort, la quantité d'énergie réellement récupérée pour une machine génératrice de travail est nécessairement inférieure à la variation en valeur absolue de la fonction de *Gouy* (équation 2.18).

Ce type d'approche est particulièrement développé dans le cas des systèmes ouverts monothermes, comme nous le verrons dans la chapitre IV avec la fonction exergie.

2.4 Références bibliographiques

G. Lesoult polycopié FICM1A « *Transformations de la matière et de l'énergie* » - ENSMN 2009-2010

J. Ph. Pérez, A.M. Romulus « *Thermodynamique, fondements et applications* » - Edition Masson Paris 1993

R. Gicquel « *Systèmes énergétiques* » Tome 1 « *Méthodologie d'analyse, bases de thermodynamique, composants Thermoptim* » - Presses des Mines ParisTech – Paris 2009.

²¹ Voir à ce propos, l'ouvrage de R. Gicquel cité en référence de ce présent chapitre

Exercice(s) d'assimilation

- On considère une mole de gaz parfait monoatomique, sous $p_1 = 300 \text{ kPa}$; elle occupe un volume initial V_1 . Cette mole est contenue dans un cylindre par un piston idéal (sans poids ni frottement) et est en équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur à $T_0 = 273 \text{ K}$.

1 - Considérer les transformations suivantes qui amènent le gaz à la pression $p_2 = 200 \text{ kPa}$:

- a) isotherme contre $p_{\text{ext}} = 200 \text{ kPa}$.
- b) isotherme contre $p_{\text{ext}} = 0 \text{ kPa}$.
- c) isotherme et réversible.
- d) adiabatique et réversible.
- e) adiabatique contre $p_{\text{ext}} = 0 \text{ kPa}$.

Calculer V_2 , T_2 , Q , W , ΔE , ΔH , ΔS et $\Delta \Lambda$ dans chaque cas.

Quelques résultats numériques :

$T_2 (\text{K})$: a)273, b)273, c)273, d)235, e)273

$\Delta E (\text{J/mole})$: a)0, b)0, c)0, d)-537, e)0

$\Delta \Lambda (\text{J/mole})$: a)-920, b)-920, c)-920, d)-537, e)-920

2 - Considérer les transformations suivantes qui amènent le gaz à la même température que la quatrième transformation d), à partir du même état initial :

- f) isochore.
- g) contre $p_{\text{ext}} = 0 \text{ kPa}$ au même volume final que la quatrième transformation d).

Calculer W et Q dans chaque cas (on donne $C_v=1,5.R$)

Quelques résultats numériques :

$Q (\text{J/mole})$: f)-470, g)-474

- On étudie la solidification de l'acier (Fe) ou de l'aluminium (Al) coulés dans un moule en sable (m) mauvais conducteur de la chaleur dont la température de surface externe reste constante à $T_0 = 300 \text{ K}$. On admet que la coulée du métal se réalise sans surchauffe (à la température de fusion du métal T_F) et que l'ensemble du moule en sable est à la température T_0 juste avant l'opération de coulée. On admet qu'au cours du temps pendant la solidification, la densité de flux de chaleur ψ récupérée par le moule à l'interface moule/métal est de la forme :

$$\Psi = (T_F - T_0) \sqrt{\frac{k^m \cdot \rho^m \cdot c_p^m}{\pi \cdot t}}$$

Si on imagine que la solidification du métal se déroule par progression d'une interface liquide/solide plane parallèle aux grandes faces du moule (distantes l'une de l'autre de E) et dans une

direction normale à ces faces, établir la relation entre l'épaisseur solidifiée e et le temps de solidification t . En déduire la relation entre le temps de solidification complète t_{sc} et l'épaisseur totale E du métal solidifié. Estimer t_{sc} pour des plaques d'acier et d'aluminium d'épaisseur $E = 5 \text{ cm}$.

$$k^m = 60,6 \cdot 10^{-2} \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \rho^m = 1500 \text{ kg.m}^{-3} \quad c_p^m = 1130 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad T_F(\text{Fe}) = 1809 \text{ K} \quad T_F(\text{Al}) = 933 \text{ K}$$
$$\Delta H_F(\text{Fe}) = 1,93 \cdot 10^9 \text{ J.m}^{-3} \quad \Delta H_F(\text{Al}) = 0,95 \cdot 10^9 \text{ J.m}^{-3}$$

Quelques résultats numériques :

$$t_{sc}(s) : \text{acier} : 780, \text{ aluminium} : 1075$$

Notes personnelles

3 SYSTÈMES FERMÉS À TEMPÉRATURE NON UNIFORME

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, les systèmes considérés étaient homogènes, c'est-à-dire tels que toutes les variables d'état, pression, volume, etc., y étaient uniformes et en particulier la température. Il est très rare qu'un système réel, même simple, reste parfaitement homogène à tout point de vue pendant une transformation. À titre d'exemple, la Figure 3-1 montre les différences de températures existant à la surface d'une tasse d'eau chaude.



Figure 3-1 : différences de températures à la surface d'une tasse d'eau chaude visualisées par des niveaux de gris (les niveaux foncés correspondent aux températures les plus basses)

Les systèmes réels peuvent être souvent considérés comme un ensemble composite de milieux continus hétérogènes. Chacun de ces milieux doit être considéré comme une **phase au sens thermodynamique** du terme, c'est-à-dire que l'on doit définir celle-ci comme un élément de matière assez petit pour qu'il puisse être considéré comme homogène en volume massique, en composition chimique, en température, en pression, etc... Mais la phase ainsi définie doit être assez étendue pour renfermer un très grand nombre de molécules ou d'atomes afin que les variables d'état, associés à cette phase, conservent leur signification. Les systèmes ainsi composés de plusieurs phases seront appelés par la suite des systèmes polyphasés.

3.2 Expression des premier et second principes

En passant de l'étude des phases homogènes à celle d'un volume de matière hétérogène noté Ω , rien ne change formellement du point de vue du premier principe établi en (1.1). Ce principe appliqué au domaine Ω doit être écrit, par unité de temps :

$$\frac{dE}{dt} + \frac{dK}{dt} = \frac{dW}{dt} + \frac{dQ}{dt} \quad (3.1)$$

On calcule chacun des termes de cette relation en tenant explicitement compte du caractère *a priori* hétérogène de la matière et en négligeant les actions des forces électromagnétiques ou magnétiques :

$$\frac{dE}{dt} + \frac{dK}{dt} = \frac{d}{dt} \iiint_{\Omega_t} \rho \left[e + \frac{v^2}{2} \right] dV \quad (3.2)$$

où dV désigne l'élément différentiel de volume, ρ la masse volumique de l'élément de volume dV , e l'énergie interne massique et v la vitesse de déplacement. En se rappelant que l'on étudie un système fermé, la conservation de la masse²² permet d'écrire :

$$\frac{dE}{dt} + \frac{dK}{dt} = \iiint_{\Omega_t} \rho \frac{d}{dt} \left[e + \frac{v^2}{2} \right] dV \quad (3.3)$$

D'autre part, à partir de la loi locale d'évolution de la quantité de mouvement²³, on peut montrer que :

$$\frac{dW}{dt} - \frac{dK}{dt} = \iint_{\partial\Omega_t} \vec{T}(\vec{x}, \vec{n}, t) \cdot \vec{v} \cdot dA \quad (3.4)$$

où $\vec{T}(\vec{x}, \vec{n}, t)$ est le vecteur contrainte et \vec{n} la normale unitaire sortante à Ω_t au point \vec{x} centré sur l'élément de surface dA . \vec{v} est le vecteur vitesse du point considéré²⁴. En faisant apparaître le tenseur des contraintes de Cauchy défini par $\bar{\bar{\sigma}}(\vec{x}, t)$ ²⁵, la relation (3.4) devient :

$$\frac{dW}{dt} - \frac{dK}{dt} = \iint_{\partial\Omega_t} (\bar{\bar{\sigma}}(\vec{x}, t) \cdot \vec{v}) \cdot \vec{n} \cdot dA \quad (3.5)$$

L'application de la formule d'Ostrogradsky permet finalement d'obtenir l'intégrale de volume :

²² Voir à ce propos le paragraphe 3.1.2 du polycopié d'E. Plaut (tome 1) ou le chapitre II de l'ouvrage de F. Fer tous deux cités en références de ce présent chapitre.

²³ Voir à ce propos le chapitre II de l'ouvrage de F. Fer cité en référence de ce présent chapitre.

²⁴ Ce terme comprend de façon « cachée » les forces s'exerçant à distance, c'est-à-dire les forces électromagnétiques ou de gravité.

²⁵ Voir à ce propos le paragraphe 3.1.4 du polycopié d'E. Plaut (tome 1) cité en référence de ce présent chapitre.

$$\frac{dW}{dt} - \frac{dK}{dt} = \iiint_{\Omega_t} \operatorname{div}(\bar{\bar{\sigma}}(\vec{x}, t) \cdot \vec{v}) dV \quad (3.6)$$

On peut développer le terme de divergence en faisant apparaître la partie déviatrice τ_{kl} du tenseur des contraintes, encore appelée tenseur des contraintes visqueuses, ainsi que sa partie isotrope, c'est-à-dire la pression hydrostatique p :

$$\operatorname{div}(\bar{\bar{\sigma}}(\vec{x}, t) \cdot \vec{v}) = \sum_{kl} \tau_{kl} \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_l} \right) - p \sum_k \frac{\partial v_k}{x_k} \quad (3.7)$$

ce qui finalement s'écrit :

$$\operatorname{div}(\bar{\bar{\sigma}}(\vec{x}, t) \cdot \vec{v}) = \sum_{kl} \tau_{kl} \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_l} \right) - p \cdot \operatorname{div}(\vec{v}) \quad (3.8)$$

Selon la loi de conservation de la masse²², nous savons que :

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div}(\vec{v}) \quad (3.9)$$

Sachant que $V=m.v$ avec v le volume massique de la phase, la relation (3.8) s'exprime finalement par :

$$\operatorname{div}(\bar{\bar{\sigma}}(\vec{x}, t) \cdot \vec{v}) = \sum_{kl} \tau_{kl} \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_l} \right) - p \cdot \rho \cdot \frac{dv}{dt} \quad (3.10)$$

Pour exprimer (dQ/dt) , on peut utiliser la propriété d'additivité des quantités de chaleur. La quantité de chaleur absorbée par un domaine Ω_t du système par unité de temps s'écrit donc :

$$\frac{dQ}{dt} = \iiint_{\Omega_t} \rho \frac{dq}{dt} dV \quad (3.11)$$

Avec (dq/dt) la quantité de chaleur absorbée par l'élément de volume dV par unité de temps rapportée à l'unité de masse. En combinant les relations (3.11), (3.10), (3.6) et (3.3), la relation (3.1) s'exprime alors par :

$$\iiint_{\Omega_t} \rho \frac{de}{dt} dV = \iiint_{\Omega_t} \left[\sum_{kl} \tau_{kl} \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_l} \right) - p \cdot \rho \cdot \frac{dv}{dt} \right] dV + \iiint_{\Omega_t} \rho \frac{dq}{dt} dV \quad (3.12)$$

On peut écrire cette relation au niveau local en regroupant les termes relatifs à l'énergie interne massique e et au volume massique v :

$$\rho \left[\frac{de}{dt} + p \cdot \frac{dv}{dt} \right] = \sum_{kl} \tau_{kl} \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_l} \right) + \rho \frac{dq}{dt} \quad (3.13)$$

soit en faisant apparaître l'enthalpie massique h et sous réserve que la pression p du système soit constante :

$$\rho \frac{dh}{dt} = \sum_{kl} \tau_{kl} \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_l} \right) + \rho \frac{dq}{dt} \quad (3.14)$$

Il arrive souvent que le travail des forces de frottement visqueux soit négligeable devant la quantité de chaleur échangée. Dans ce cas, le premier principe prend la forme locale simple suivante :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dq}{dt} = c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.15)$$

où c_p est la capacité thermique massique à pression constante.

3.3 Application aux transferts de chaleur

3.3.1 Introduction

Nous allons nous limiter dans ce qui suit à la propagation de la chaleur par conduction. Les phénomènes de transfert dus au rayonnement²⁶ sont assez complexes. Il en est de même pour la transmission de la chaleur par convection entre un fluide et un solide²⁷.

Il est important de considérer l'absorption ou le dégagement de chaleur subi par un corps comme la conséquence de ses interactions avec les autres corps. Autrement dit, la chaleur reçue par un corps provient nécessairement de la chaleur dégagée par un ou des autres corps, et vice-versa.

²⁶ C'est un mode de propagation à distance par l'intermédiaire d'un champ électromagnétique de courte longueur d'onde. Le support de cette propagation est par conséquent le photon. Néanmoins « l'énergie » du photon ne pourra pas être directement corrélée aux notions macroscopiques d'énergie développées dans ce polycopié.

²⁷ C'est un mode de propagation par contiguïté, où les deux milieux sont séparés par une surface de discontinuité de la température, en tout cas à l'échelle des systèmes physiques étudiés dans ce polycopié.

Cette notion d'échange peut être aisément quantifiée sur un ensemble discret. Il est ensuite facile d'étendre le résultat à un ensemble continu par un passage à la limite.

Désignons par C_j ($j = 1 \text{ à } n$) les corps en question ; ici le mot « corps » pouvant désigner aussi bien un corps matériel proprement dit qu'un contact entre deux tels corps. La relation entre la quantité de chaleur absorbée Q_j et les transferts de chaleur Q_{ij} s'écrit :

$$Q_j = \sum_{i \neq j} Q_{ij} \quad (3.16)$$

où Q_{ij} désigne la quantité de chaleur absorbée par C_j en provenance de C_i . La conservation de l'énergie permet en outre d'écrire :

$$Q_{ji} = -Q_{ij} \quad (3.17)$$

Ajoutons pour finir qu'il peut évidemment arriver que, pour des couples de corps C_i et C_j qui ne sont pas en relation thermique, on ait $Q_{ji} = Q_{ij} = 0$. Développons à présent ces concepts au mode de transfert par conduction.

3.3.2 Analyse simplifiée des transferts de chaleur par conduction

C'est un mode de propagation de la chaleur par **continuité**²⁸ dans un milieu où la température varie de façon continue. Ce milieu est supposé tel qu'il existe en tout point P du milieu un vecteur $\vec{\Psi}$ bien déterminé, fonction des variables d'état du milieu en P et en son voisinage, appelé **densité de flux thermique**²⁹ et possédant la propriété suivante :

Soit dA un élément d'aire tracé dans le milieu et centré sur P et \vec{n} la normale unitaire orientée dans un sens donné quelconque. Désignons par ① la région adjacente à dA d'où part \vec{n} et par ② la région adjacente où elle aboutit. La quantité de chaleur dQ que le milieu situé coté ① transmet à la partie du milieu côté ②, à travers dA et pendant le temps dt , a pour expression :

$$dQ = -\vec{\Psi} \cdot \vec{n} \cdot dA \cdot dt \quad (3.18)$$

²⁸ À bien distinguer du mode de propagation par **contiguïté** introduit *supra* dans le cas des transferts de chaleur par convection.

²⁹ Appelée également densité de flux de chaleur.

Si on reprend la relation (3.11) et en intégrant sur l'ensemble du système Ω_t de surface $\partial\Omega_t$, on obtient :

$$\frac{dQ}{dt} = \iiint_{\Omega_t} \rho \frac{dq}{dt} dV = - \iint_{\partial\Omega_t} \vec{\Psi} \cdot \vec{n} dA = \iiint_{\Omega_t} -\operatorname{div}(\vec{\Psi}) dV \quad (3.19)$$

Les première et troisième³⁰ intégrales de volume de la relation (3.19) montrent que la quantité de chaleur absorbée par unité de masse et de temps au niveau local s'écrit :

$$\rho \frac{dq}{dt} = -\operatorname{div}(\vec{\Psi}) \quad (3.20)$$

Tout se passe comme si l'unité de volume du milieu absorbe, par unité de temps, la quantité de chaleur $-\operatorname{div}(\vec{\Psi})$. Si on considère que la conduction de la chaleur est isotrope dans le milieu, la densité de flux de chaleur s'exprime selon la **loi de Fourier** :

$$\vec{\Psi} = -k \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(T) \quad (3.21)$$

avec k la conductivité thermique isotrope du milieu. La Figure 3-2 fournit quelques valeurs de conductivité thermique pour des milieux considérés comme isotrope :

Substance	Température (°C)	k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Acier	20	50
Cuivre	20	390
Aluminium	20	234
Diamant (type IIa)	20	2000
Alumine	20	30
Verre (silice)	20	1,2

Figure 3-2 : quelques valeurs de conductivité thermique pour des matériaux isotropes.

En combinant les relations (3.20) et (3.21), on obtient :

$$\rho \frac{dq}{dt} = -\operatorname{div}(-k \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(T)) \quad (3.22)$$

³⁰ Intégrale de volume obtenue en appliquant la formule d'Ostrogradsky à l'intégrale de surface de la relation (3.19).

$$\rho \frac{dq}{dt} = k \cdot \operatorname{div}(\vec{\operatorname{grad}}(T)) + \vec{\operatorname{grad}}(k) \cdot \vec{\operatorname{grad}}(T) \quad (3.23)$$

$$\rho \frac{dq}{dt} = k \cdot \operatorname{div}(\vec{\operatorname{grad}}(T)) + \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right) \vec{\operatorname{grad}}(T) \cdot \vec{\operatorname{grad}}(T) \quad (3.24)$$

Si on considère que la conductivité thermique ne dépend pas de la température alors l'expression se réduit à (3.25) :

$$\rho \frac{dq}{dt} = k \cdot \operatorname{div}(\vec{\operatorname{grad}}(T)) \quad (3.25)$$

Soit en considérant la relation (3.15) :

$$\rho \cdot c_p \frac{dT}{dt} = k \cdot \operatorname{div}(\vec{\operatorname{grad}}(T)) \quad (3.26)$$

ce qui s'exprime en faisant apparaître la **diffusivité thermique** $D_T = (k/\rho c_p)$:

$$\frac{dT}{dt} = D_T \cdot \operatorname{div}(\vec{\operatorname{grad}}(T)) \quad (3.27)$$

Intéressons-nous au cas particulier du **choc thermique conductif** illustré sur la Figure 3-3 :

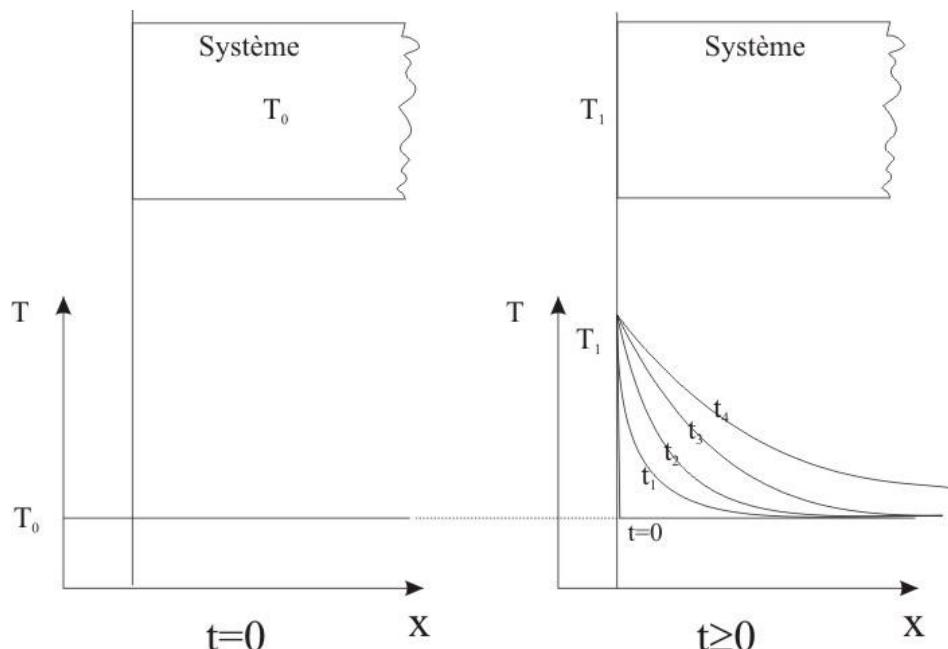


Figure 3-3 : évolution du profil de température dans un matériau soumis à un choc thermique conductif en surface ($x=0$) de la valeur initiale T_0 à la valeur T_1 .

Le système est considéré comme d'étendue semi-infinie présentant une face plane initialement à la température T_0 (schéma de gauche sur la Figure 3-3). Cette surface est ensuite portée

instantanément à une température différente T_1 restant constante tout au long du processus de transfert de chaleur. Sous réserve que l'on puisse considérer que la diffusivité thermique est indépendante de la température, l'observation selon une direction normale au plan de contact (modèle unidirectionnel) du profil de température en fonction de la distance et du temps est proche du schéma ci-dessus (schéma de droite sur la Figure 3-3).

Ces évolutions $T(x,t)$ peuvent être explicitées en reprenant l'équation dans un modèle unidirectionnel :

$$\frac{dT}{dt} = D_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) \quad (3.28)$$

En réalisant un changement de variable adéquat ($u = \frac{x}{\sqrt{4D_T t}}$), l'équation (3.28) peut être

réécrite selon (3.29) :

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial u^2} \right) + 2u \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right) = 0 \quad (3.29)$$

L'équation différentielle de second ordre sans second membre (3.29) se résout aisément en considérant les conditions limites suivantes :

$$\text{Pour } x=0, \quad u=0 \quad \text{et} \quad T=T_1 \quad \forall t$$

$$\text{Pour } x \rightarrow \infty \quad u \rightarrow \infty \quad \text{et} \quad T=T_0 \quad \forall t$$

On trouve alors³¹ :

$$dT = \frac{2(T_0 - T_1)}{\sqrt{\pi}} \exp[-u^2] du \quad (3.30)$$

Soit en intégrant entre $T_1(x=0)$ et $T(x,t)$:

$$\int_{T_1}^T dT = \frac{2(T_0 - T_1)}{\sqrt{\pi}} e^{-\int_{u=0}^{u=\frac{x}{\sqrt{4D_T t}}} \exp[-u^2] du} \quad (3.31)$$

³¹ On fait apparaître l'intégrale de Gauss qui s'exprime par : $\int_{u=0}^{\infty} \exp[-u^2] du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

En faisant apparaître la fonction d'erreur $\text{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp[-u^2] du$, la relation (3.31) devient finalement :

$$\frac{T - T_1}{T_0 - T_1} = \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_T t}}\right) \quad (3.32)$$

La fonction d'erreur est une intégrale définie dont quelques valeurs numériques sont tabulées

Figure 3-4:

z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$
0.00	0.000 000	0.50	0.520 500	1.00	0.842 701	1.50	0.966 105
0.01	0.011 283	0.51	0.529 244	1.01	0.846 810	1.51	0.967 277
0.02	0.022 565	0.52	0.537 899	1.02	0.850 838	1.52	0.968 413
0.03	0.033 841	0.53	0.546 464	1.03	0.854 784	1.53	0.969 516
0.04	0.045 111	0.54	0.554 939	1.04	0.858 650	1.54	0.970 586
0.05	0.056 372	0.55	0.563 323	1.05	0.862 436	1.55	0.971 623
0.06	0.067 622	0.56	0.571 616	1.06	0.866 144	1.56	0.972 628
0.07	0.078 858	0.57	0.579 816	1.07	0.869 773	1.57	0.973 603
0.08	0.090 078	0.58	0.587 923	1.08	0.873 326	1.58	0.974 547
0.09	0.101 281	0.59	0.595 936	1.09	0.876 803	1.59	0.975 462
0.10	0.112 463	0.60	0.603 856	1.10	0.880 205	1.60	0.976 348
0.11	0.123 623	0.61	0.611 681	1.11	0.883 533	1.61	0.977 207
0.12	0.134 758	0.62	0.619 411	1.12	0.886 788	1.62	0.978 038
0.13	0.145 867	0.63	0.627 046	1.13	0.889 971	1.63	0.978 843
0.14	0.156 947	0.64	0.634 586	1.14	0.893 082	1.64	0.979 622
0.15	0.167 996	0.65	0.642 029	1.15	0.896 124	1.65	0.980 376
0.16	0.179 012	0.66	0.649 377	1.16	0.899 096	1.66	0.981 105
0.17	0.189 992	0.67	0.656 628	1.17	0.902 000	1.67	0.981 810
0.18	0.200 936	0.68	0.663 782	1.18	0.904 837	1.68	0.982 493
0.19	0.211 840	0.69	0.670 840	1.19	0.907 608	1.69	0.983 153
0.20	0.222 703	0.70	0.677 801	1.20	0.910 314	1.70	0.983 790
0.21	0.233 522	0.71	0.684 666	1.21	0.912 956	1.71	0.984 407
0.22	0.244 296	0.72	0.691 433	1.22	0.915 534	1.72	0.985 003
0.23	0.255 023	0.73	0.698 104	1.23	0.918 050	1.73	0.985 578
0.24	0.265 700	0.74	0.704 678	1.24	0.920 505	1.74	0.986 135
0.25	0.276 326	0.75	0.711 156	1.25	0.922 900	1.75	0.986 672
0.26	0.286 900	0.76	0.717 537	1.26	0.925 236	1.76	0.987 190
0.27	0.297 418	0.77	0.723 822	1.27	0.927 514	1.77	0.987 691
0.28	0.307 880	0.78	0.730 010	1.28	0.929 734	1.78	0.988 174
0.29	0.318 283	0.79	0.736 103	1.29	0.931 899	1.79	0.988 641
0.30	0.328 627	0.80	0.742 101	1.30	0.934 008	1.80	0.989 091
0.31	0.338 908	0.81	0.748 003	1.31	0.936 063	1.81	0.989 525
0.32	0.349 126	0.82	0.753 811	1.32	0.938 065	1.82	0.989 943
0.33	0.359 279	0.83	0.759 524	1.33	0.940 015	1.83	0.990 347
0.34	0.369 365	0.84	0.765 143	1.34	0.941 914	1.84	0.990 736
0.35	0.379 382	0.85	0.770 668	1.35	0.943 762	1.85	0.991 111
0.36	0.389 330	0.86	0.776 100	1.36	0.945 561	1.86	0.991 472
0.37	0.399 206	0.87	0.781 440	1.37	0.947 312	1.87	0.991 821
0.38	0.409 009	0.88	0.786 687	1.38	0.949 016	1.88	0.992 156
0.39	0.418 739	0.89	0.791 843	1.39	0.950 673	1.89	0.992 479
0.40	0.428 392	0.90	0.796 908	1.40	0.952 285	1.90	0.992 790
0.41	0.437 969	0.91	0.801 883	1.41	0.953 852	1.91	0.993 090
0.42	0.447 468	0.92	0.806 768	1.42	0.955 376	1.92	0.993 378
0.43	0.456 887	0.93	0.811 564	1.43	0.956 857	1.93	0.993 656
0.44	0.466 225	0.94	0.816 271	1.44	0.958 297	1.94	0.993 923
0.45	0.475 482	0.95	0.820 891	1.45	0.959 695	1.95	0.994 179
0.46	0.484 655	0.96	0.825 424	1.46	0.961 054	1.96	0.994 426
0.47	0.493 745	0.97	0.829 870	1.47	0.962 373	1.97	0.994 664
0.48	0.502 750	0.98	0.834 232	1.48	0.963 654	1.98	0.994 892
0.49	0.511 668	0.99	0.838 508	1.49	0.964 898	1.99	0.995 111

Figure 3-4 : quelques valeurs tabulées de la fonction « erf ».

En reprenant la relation (3.21) selon le modèle unidirectionnel ci-dessus et en extrayant T de la relation (3.32), la densité de flux de chaleur s'exprime par :

$$\Psi = -k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) = -k \frac{\partial}{\partial x} \left[T_1 + (T_0 - T_1) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_T t}} \right) \right] \quad (3.33)$$

$$\Psi = k(T_1 - T_0) \frac{\partial \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_T t}} \right)}{\partial x} \quad (3.34)$$

On peut montrer³² que la dérivée de la fonction $\operatorname{erf}(x)$ par rapport à x s'exprime par :

$$\frac{\partial \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_T t}} \right)}{\partial x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\exp \left(\frac{-x^2}{4D_T t} \right)}{\sqrt{4D_T t}} \quad (3.35)$$

En substituant (3.35) dans (3.34) on obtient :

$$\Psi = k(T_1 - T_0) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp \left(\frac{-x^2}{4D_T t} \right)}{\sqrt{4D_T t}} \quad (3.36)$$

Si on exprime la densité de flux de chaleur à la surface du matériau soumis au choc thermique, alors $x = 0$ d'où :

$$\Psi = \frac{k(T_1 - T_0)}{\sqrt{\pi D_T t}} = (T_1 - T_0) \sqrt{\frac{k \cdot \rho \cdot c_p}{\pi \cdot t}} \quad (3.37)$$

3.3.3 Conduction de la chaleur et génération d'entropie

Il est à présent possible d'expliquer le calcul de génération d'entropie lors de transferts de chaleur par conduction qui est une mesure de l'irréversibilité de ces processus. Nous considérerons dans ce paragraphe uniquement le cas simple où la conduction de la chaleur est la seule cause de génération d'entropie dans le système au cours de la transformation.

³² On utilise à cet effet la propriété mathématique suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_{a(x)}^{b(x)} f(z) dz = \int_{a(x)}^{b(x)} \frac{\partial f(z)}{\partial x} dz + \frac{\partial b(x)}{\partial x} f(z = b(x)) - \frac{\partial a(x)}{\partial x} f(z = a(x))$$

On considère un mur d'épaisseur e constitué d'un matériau de conductivité thermique k . Les températures régnant de part et d'autre du mur sont imposées : T_i du côté intérieur et T_e du côté extérieur. Initialement, $T_i = T_e$ et le mur est en équilibre thermique. À un moment donné, la température intérieure T_i est brusquement élevée et maintenue indéfiniment à la température finale $T_i > T_e$. La température du mur s'élève progressivement, d'abord près de la paroi chauffée, puis plus en profondeur. Afin de se rapprocher du cas évoqué dans le paragraphe 1.2, on découpe par la pensée le mur en n couches parallèles, indiquées j , d'épaisseur suffisamment faible pour pouvoir être considérée chacune à température uniforme T_j . De part et d'autre du mur, on a en particulier $T_1 = T_i$ et $T_n = T_e$ comme représenté sur la Figure 3-5 :

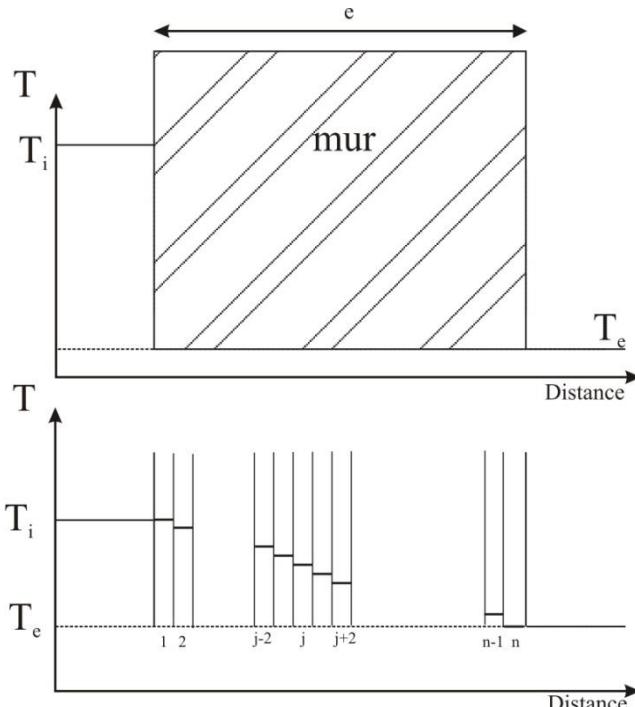


Figure 3-5 : découpage du mur en n tranches de température uniforme.

Pour chacune des tranches, aucun phénomène dissipatif autre que la conduction de la chaleur n'entrant en jeu, le travail non compensé au sens où il est introduit les relations (1.9) et (1.10) est nul dans chacune des tranches élémentaires j :

$$d\Pi_j = 0 \quad (3.38)$$

L'expression du second principe applicable à la tranche j s'exprime par :

$$dS_j = \frac{dQ_j}{T_j} \quad (3.39)$$

où dQ_j désigne la chaleur absorbée par la tranche j à la température T_j . Cette quantité est nécessairement issue des échanges de chaleur avec les deux couches élémentaires adjacentes ($j-1$) et

$(j+1)$. Si l'on note $d_{a,b}Q$ la chaleur absorbée par la tranche b en provenance de la tranche a , on peut écrire :

$$dQ_j = d_{j-1,j}Q - d_{j,j+1}Q \quad (3.40)$$

La relation (3.39) devient donc :

$$dS_j = \frac{d_{j-1,j}Q}{T_j} - \frac{d_{j,j+1}Q}{T_j} \quad (3.41)$$

Il est donc aisé d'exprimer toutes les contributions élémentaires dS_j pour les n tranches :

$$dS_1 = \frac{d_{i,1}Q}{T_1} - \frac{d_{1,2}Q}{T_1} \quad (3.42)$$

$$dS_2 = \frac{d_{1,2}Q}{T_2} - \frac{d_{2,3}Q}{T_2} \quad (3.43)$$

-
-
-
-

$$dS_{j-1} = \frac{d_{j-2,j-1}Q}{T_{j-1}} - \frac{d_{j-1,j}Q}{T_{j-1}} \quad (3.44)$$

$$dS_j = \frac{d_{j-1,j}Q}{T_j} - \frac{d_{j,j+1}Q}{T_j} \quad (3.45)$$

$$dS_{j+1} = \frac{d_{j,j+1}Q}{T_{j+1}} - \frac{d_{j+1,j+2}Q}{T_{j+1}} \quad (3.46)$$

-
-
-
-

$$dS_{n-1} = \frac{d_{n-2,n-1}Q}{T_{n-1}} - \frac{d_{n-1,n}Q}{T_{n-1}} \quad (3.47)$$

$$dS_n = \frac{d_{n-1,n}Q}{T_n} - \frac{d_{n,e}Q}{T_n} \quad (3.48)$$

En faisant la somme de toutes les contributions élémentaires et en regroupant les termes relatifs aux échanges avec l'extérieur, on obtient :

$$dS = \sum_{j=1}^n dS_j = \frac{d_{i,1}Q}{T_1} - \frac{d_{n,e}Q}{T_n} + \sum_{j=1}^{n-1} d_{j,j+1}Q \left[\frac{1}{T_{j+1}} - \frac{1}{T_j} \right] \quad (3.49)$$

En comparant avec l'expression générale de dS donnée en (1.7), on identifie la contribution à la variation d'entropie liée aux échanges avec l'extérieur (transferts aux parois du mur) et la contribution liée aux seuls phénomènes dissipatifs se produisant à l'intérieur du système (le mur) :

$$d_e S = \frac{d_{i,1}Q}{T_1} - \frac{d_{n,e}Q}{T_n} \quad (3.50)$$

$$d_i S = \sum_{j=1}^{n-1} d_{j,j+1}Q \left[\frac{1}{T_{j+1}} - \frac{1}{T_j} \right] \quad (3.51)$$

La chaleur absorbée par la tranche $(j+1)$ provenant de la tranche (j) étant par définition positive et $T_{j+1} < T_j$ par construction, la somme de la relation (3.51) est nécessairement positive : la génération d'entropie est donc bien toujours positive. En combinant les relations (3.20) et (3.51) tout en introduisant le gradient de température $\left(\frac{dT}{dz} \right)_j dz = - \left[\frac{1}{T_{j+1}} - \frac{1}{T_j} \right] (T_{j+1} - T_j)$, on obtient l'expression générale :

$$\rho.\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{\Psi} \cdot \overrightarrow{grad}(T) \quad (3.52)$$

où σ désigne la génération locale d'entropie par unité de temps et par unité de masse. En utilisant la loi de Fourier (3.21), on arrive finalement à la relation :

$$\rho.\sigma = \frac{k}{T^2} (\overrightarrow{grad}(T))^2 \quad (3.53)$$

Ce résultat montre que la génération d'entropie associée à la conduction de la chaleur peut être exprimée comme le produit d'un flux de chaleur par le gradient de température à travers lequel il circule. C'est un résultat très général quel que soit le phénomène dissipatif en cause. L'expression

(3.53) montre en outre que l'augmentation d'entropie, mesurant l'irréversibilité des transformations d'un système, est bien attachée à la matière de celui-ci (dépend de sa conductivité thermique k) et non à son environnement, encore moins à « l'Univers ».

La généralisation dans le cas d'un système quelconque à température non homogène de volume Ω et de surface de contrôle $\partial\Omega$ traversé par une densité de flux de chaleur Ψ permet d'écrire la variation totale d'entropie liée aux échanges de chaleur du système avec le milieu extérieur sous la forme d'une intégrale de surface :

$$\frac{d_e S}{dt} = \iint_{\partial\Omega} -\frac{\vec{\Psi} \cdot \vec{n}}{T_{frontiere}} . dA \quad (3.54)$$

où \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la frontière orienté vers l'extérieur du système et $T_{frontiere}$ la température locale côté système à sa frontière. De façon corollaire et sur la base de la relation (3.52), on peut établir la génération totale d'entropie interne au système sous la forme d'une intégrale de volume :

$$\frac{d_i S}{dt} = \iiint_{\Omega} \vec{\Psi} \cdot \overrightarrow{grad} \left(\frac{1}{T} \right) . dV \quad (3.55)$$

Il est important de noter que cette relation fournit l'expression de la génération entropie totale (sur l'ensemble du système) contrairement à la génération d'entropie massique locale σ exprimée selon (3.52).

3.4 Références bibliographiques

F. Fer « *Thermodynamique macroscopique – Tome 1* » - Gordon & Breach Paris 1970.

G. Lesoult « *Transformations de la matière et de l'énergie* » - polycopié TCS24 FICM1A ENSMN 2009-2010.

E. Plaut « *Mécanique des milieux continus solides et fluides* » - Tome 1 – TCS14 FICM1A ENSMN 2010-2011

Exercice(s) d'assimilation

➤ Transfert de chaleur en fonderie

Parmi les procédés les plus économiques de fabrication de produits finis à usage courant, on trouve la fonderie pour les produits métallurgiques ou le moulage pour le verre et les matières plastiques. Dans le principe, il s'agit de verser (ou d'injecter) la matière à mettre en forme à l'état liquide dans une empreinte et à refroidir le liquide jusqu'à solidification. On veut produire des pièces dont on admettra que la forme est assimilable à celle d'une plaque de grande surface et d'épaisseur $E = 4 \text{ cm}$. On choisit un procédé de coulée sous pression en moule métallique en acier refroidi par circulation d'eau à 20°C . Pour produire une plaque d'aluminium d'épaisseur E , on injecte le métal liquide sous pression dans une lingotière constituée de deux plaques d'acier refroidies par circulation d'eau à 20°C placées à une distance D de la surface au contact du métal à solidifier. Le coefficient de transfert thermique entre l'eau et le moule conduit à une variation de température de 30°C . Côté métal, on considérera que la résistance de contact moule/métal se traduit par une discontinuité de température de 120°C . On admettra que le profil de température dans le moule métallique est stationnaire du début à la fin de la solidification de la plaque, que le métal est pur et que l'aluminium liquide est coulé dans le moule sans surchauffe, c'est-à-dire à la température de fusion, T_f .

1 - Calculer la génération d'entropie Δ_iS du système composite "métal-moule" entre le début et la fin de la solidification de 1 kg d'aluminium. Calculer ensuite la variation d'entropie Δ_eS liée aux échanges de chaleur du même système.

2 - Calculer la génération d'entropie Δ_iS' dans le moule métallique entre le début et la fin de la solidification de la plaque en considérant le moule indéformable.

3 - Calculer la génération d'entropie Δ_iS'' dans le métal pendant sa solidification.

On donne :

$$T_f(\text{Al}) = 933 \text{ K} \quad \rho(\text{Al}) = 2548 \text{ kg/m}^3 \quad \Delta H_{\text{fusion}}(\text{Al}) = 950 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3 \quad k(\text{moule}) = 50 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$$

Quelques pistes de résolution et résultats numériques :

1 - Bien définir le système et ses interactions avec le milieu extérieur puis exprimer correctement d_iS/dt et d_eS/dt . Se rappeler que le système est en régime stationnaire.

$$\Delta_iS = 754 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}, \Delta_eS = -1154,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}.$$

2 – simplifier le second principe en considérant le régime stationnaire du moule. Bien analyser tous les transferts de chaleur se produisant avec le moule. $\Delta_eS = -695,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

3 – mêmes conseils que la question 4. $\Delta_eS = -399,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Notes personnelles

4 LES SYSTÈMES OUVERTS

4.1 Introduction

Un système ouvert est un système qui peut échanger de la matière avec l'extérieur. Il peut s'agir par exemple d'un turboréacteur dans lequel les échanges de matière avec l'extérieur s'effectuent par une tubulure d'admission et une tubulure d'échappement :

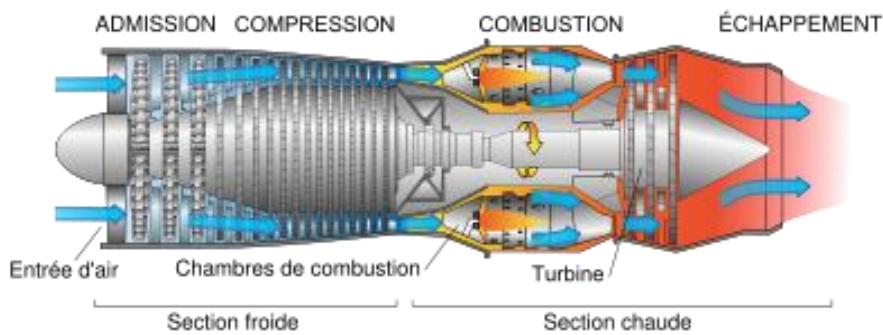


Figure 4-1 : flux à l'entrée (admission) et à la sortie (échappement) d'un turboréacteur simple corps et simple flux.

Pour établir des bilans d'énergie et d'entropie relatifs à un tel turboréacteur, il est nécessaire de définir une surface fixe $\partial\Omega$ appelée parfois surface de contrôle³³, qui délimite le volume occupé par le système (ce volume est appelé volume de contrôle Ω) à l'intérieur de la machine à tout instant, et à travers laquelle se font les échanges de chaleur, de travail et de matière. Dans d'autres cas par nature, la frontière à considérer est mobile. Ainsi, dans le cas d'un cristal en cours de croissance par exemple, l'interface cristal/liquide constitue la frontière naturelle, parfaitement définie du système ouvert « cristal » (Figure 4-2):



Figure 4-2 : cristal de glace en cours de croissance.

³³ Symbolisme déjà défini dans le chapitre I.

Il est évident que cette frontière se déplace en raison de la croissance du cristal. L'étude thermodynamique complète d'un tel système doit prendre en compte la cinématique propre de la frontière mobile. L'ensemble « liquide+cristal » constitue un système fermé localement ouvert. Nous nous bornerons ici à étudier les systèmes ouverts qui, pour être simples, n'en sont pas moins fort importants : les systèmes ouverts chimiquement inertes constitués d'un seul corps pur.

4.2 Expression des premier et second principes

Intuitivement, s'il entre des quantités de matière dm^i dans un système, les bilans d'énergie interne et d'entropie de ce système doivent inclure les flux correspondants attachés aux flux de matière, à savoir des flux d'énergie proportionnels à l'énergie interne massique e^i et des flux d'entropie proportionnels à l'entropie massique s^i . Ici, l'indice supérieur i se rapporte à la portion de la surface $\partial\Omega$ à travers laquelle s'effectue l'échange de matière dm^i . Pour une masse entrante, on compte $dm^i > 0$ et pour une masse sortante, $dm^i < 0$.

Plus généralement, aux échanges de matière sont associés non seulement des échanges d'énergie interne et d'entropie mais aussi des échanges d'énergie cinétique dK_{mat} . Au total, les quantités élémentaires d'énergie et d'entropie échangées en même temps que la matière, dE_{mat} et dS_{mat} sont égales respectivement à :

$$d(E_{mat} + K_{mat}) = \sum_i \left(e + \frac{\vec{v}^2}{2} \right)^i . dm^i \quad (4.1)$$

$$dS_{mat} = \sum_i s^i . dm^i \quad (4.2)$$

où \sum_i désigne la sommation sur l'ensemble des portions $\partial\Omega$ à travers lesquelles sont effectués les échanges de matière. e et s représentent respectivement l'énergie interne massique et l'entropie massique. \vec{v} est le vecteur-vitesse de la portion de matière échangée dm^i . En conséquence, le premier principe en système ouvert s'écrit :

$$dE + dK = dW + dQ + d(E_{mat} + K_{mat}) = dW + dQ + \sum_i \left(e + \frac{\vec{v}^2}{2} \right)^i . dm^i \quad (4.3)$$

Il est utile de préciser que la variation dE exprimée ici n'est plus rattachée à une matière intangible comme dans le cas d'un système fermé³⁴ (voir relation 1.1) mais seulement au contenu, matériel mais fugace et changeant, d'un volume dont la seule définition tient dans la connaissance précise des contours de sa frontière perméable. À ce stade, il est utile de faire apparaître le **travail d'écoulement** (ou de **transvasement**) dans le travail total dW . En effet, il représente le travail des forces extérieures de pression associé aux échanges de matière. On peut le définir simplement en schématisant un volume de matière V susceptible d'entrer dans le volume de contrôle Ω définissant le système ouvert :

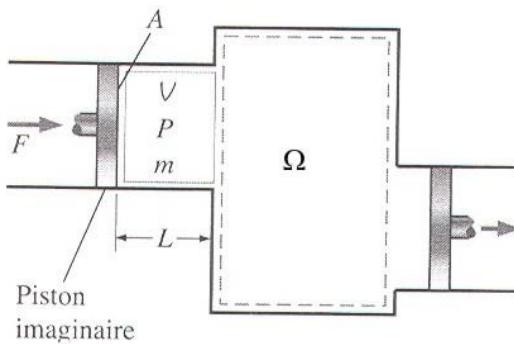


Figure 4-3 : schéma de principe de détermination du travail d'écoulement d'après Y.A. Cengel.

Pour entrer dans le volume de contrôle, l'élément de fluide compte sur la poussée du fluide en amont ; celle-ci étant représentée par le cylindre imaginaire soumis à la force F . Cette force est donnée par la relation :

$$F = p.A \quad (4.4)$$

où p est la pression et A la section de passage. Cette poussée agit sur une distance L , de sorte que le travail d'écoulement s'exprime par :

$$W_{ecoul} = F \cdot L = p \cdot A \cdot L = p \cdot V \quad (4.5)$$

soit en ramenant ce travail par unité de masse de fluide :

$$W_{ecoul} = p \cdot v \cdot m \quad (4.6)$$

³⁴ La variation dE dans ce cas est toujours associée à la même matière puisque le système est imperméable aux échanges de ce type.

où v est le volume massique de fluide considéré³⁵. On peut donc facilement exprimer dW en faisant apparaître dW_{ecoul} et en considérant l'ensemble des i portions de $\partial\Omega$ à travers lesquelles sont effectués les échanges de matière :

$$dW = dW'' + dW_{ecoul} = dW'' + \sum_i p^i \cdot v^i \cdot dm^i \quad (4.7)$$

Du travail dW'' , on peut extraire le travail dW_g associé à la force de gravité \vec{f} qui peut prendre une valeur significative dans certains cas (écoulement d'eau dans un barrage hydraulique par exemple). On écrit alors :

$$dW = dW' + dW_g + dW_{ecoul} = dW' + dt \iiint_{\Omega} \rho \cdot \vec{f} \cdot \vec{v} \cdot dV + \sum_i p^i \cdot v^i \cdot dm^i \quad (4.8)$$

où dW' est le travail des forces extérieures agissant à distance sur le système autres que la gravité. Soit en combinant avec la relation (4.3) :

$$dE + dK = dW' + \sum_i p^i \cdot v^i \cdot dm^i + dt \iiint_{\Omega} \rho \cdot \vec{f} \cdot \vec{v} \cdot dV + dQ + \sum_i \left(e + \frac{\vec{v}^2}{2} \right)^i \cdot dm^i \quad (4.9)$$

On fait ici apparaître l'enthalpie massique $h^i = e^i + p^i \cdot v^i$:

$$dE + dK = dW' + dQ + \sum_i \left(h + \frac{\vec{v}^2}{2} \right)^i \cdot dm^i + dt \iiint_{\Omega} \rho \cdot \vec{f} \cdot \vec{v} \cdot dV \quad (4.10)$$

On développe le dernier terme du membre de droite de (4.10) en faisant apparaître l'altitude z du point considéré dans le système :

$$\iiint_{\Omega} \rho \cdot \vec{f} \cdot \vec{v} \cdot dV = - \iiint_{\Omega} \rho \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(g \cdot z) \cdot \vec{v} \cdot dV \quad (4.11)$$

On transforme le terme de droite de (4.11) en faisant apparaître la divergence du vecteur vitesse :

$$- \iiint_{\Omega} \rho \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(g \cdot z) \cdot \vec{v} \cdot dV = - \iiint_{\Omega} \rho \cdot \text{div}(g \cdot z \cdot \vec{v}) \cdot dV + \iiint_{\Omega} \rho \cdot g \cdot z \cdot \text{div}(\vec{v}) \cdot dV \quad (4.12)$$

³⁵ Cette relation s'applique bien entendu à toute portion de fluide arrivant ou sortant du volume de contrôle.

En exprimant la conservation de la masse dans un repère Eulérien, grâce à une relation équivalente à (3.9), on arrive à la relation (4.13) :

$$-\iiint_{\Omega} \rho \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(g.z) \cdot \vec{v} \cdot dV = -\iiint_{\Omega} \rho \cdot \text{div}(g.z \cdot \vec{v}) \cdot dV - \iiint_{\Omega} g.z \cdot \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot dV \quad (4.13)$$

La première intégrale de volume du second membre de (4.13) peut être transformée en intégrale de surface via la formule intégrale de la divergence³⁶ :

$$-\iiint_{\Omega} \rho \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(g.z) \cdot \vec{v} \cdot dV = -\iint_{\partial\Omega} \rho \cdot g.z \cdot \vec{v} \cdot \vec{n} \cdot dA - \iiint_{\Omega} g.z \cdot \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot dV \quad (4.14)$$

Si l'on combine les équations (4.14), (4.10) et (4.11) on obtient :

$$dE + dK + dt \iiint_{\Omega} g.z \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot dV = dW' + dQ + \sum_i \left(h + \frac{\vec{v}^2}{2} \right)^i \cdot dm^i - dt \iint_{\partial\Omega} \rho \cdot g.z \cdot \vec{v} \cdot \vec{n} \cdot dA \quad (4.15)$$

Sachant que généralement les transferts de matière ne se font qu'à travers un nombre fini de passages indicés i , l'intégrale de surface du membre de droite de (4.15) peut être remplacée par une somme sur les i passages :

$$dE + dK + dt \iiint_{\Omega} g.z \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot dV = dW' + dQ + \sum_i \left(h + \frac{\vec{v}^2}{2} \right)^i \cdot dm^i - \sum_i g.z^i \cdot \rho \cdot \vec{v}^i \cdot \vec{n} \cdot A^i \cdot dt \quad (4.16)$$

Soit finalement en faisant apparaître le flux massique $dm^i/dt = -\rho \cdot \vec{v}^i \cdot \vec{n} \cdot A^i$ et en regroupant les termes en \sum_i :

$$dE + dK + dt \iiint_{\Omega} g.z \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot dV = dW' + dQ + \sum_i \left(h + \frac{\vec{v}^2}{2} + gz \right)^i \cdot dm^i \quad (4.17)$$

où dm^i est compté positivement lorsque la matière entre dans le système ($\vec{v} \cdot \vec{n} < 0$) et est compté négativement quand la matière sort ($\vec{v} \cdot \vec{n} > 0$)³⁷.

³⁶ Voir à ce propos le § B.4.3 du polycopié d'E. Plaut (tome 1) cité en référence de ce présent chapitre.

³⁷ La convention adoptée pour \vec{n} est celle des physiciens (vecteur normal unitaire sortant). Voir à ce propos l'annexe B du polycopié d'E. Plaut (tome 1) cité en référence de ce présent chapitre

Comme dans le cas du premier principe, l'expression du second principe en système ouvert dérive des systèmes fermés (voir relation (1.7)) à laquelle on doit ajouter une quantité élémentaire d'entropie dS_{mat} échangée en même temps que la matière (voir relation (4.2)) :

$$dS = d_e S + d_i S + dS_{mat} = d_e S + d_i S + \sum_i s^i \cdot dm^i \quad (4.18)$$

Comme développé dans le paragraphe 3.3.3 pour un système à température non uniforme et ici modélisé comme n' composantes de température T_j (j de 1 à n'), la variation d'entropie $d_e S$ associée aux échanges de chaleur entre les j composantes et le milieu extérieur e s'exprime par :

$$d_e S = \sum_{j=1}^{n'} \frac{d_{e,j} Q}{T_j} \quad (4.19)$$

où $d_{e,j} Q$ désigne la quantité de chaleur absorbée par la composante j de la part des corps extérieurs au système et T_j la température de la composante j du système. De la même façon et en considérant que la création d'entropie $d_i S$ comprend à la fois des phénomènes associés à un travail non compensé $d\Pi$ (écoulement visqueux, frottements, diffusion chimique,...) et à une création due à des transferts de chaleur internes au système (voir relation (3.51)), on peut écrire :

$$d_i S = \sum_{j=1}^{n'} \frac{d\Pi_j}{T_j} + \sum_{j=1}^{n'-1} d_{j,j+1} Q \left[\frac{1}{T_{j+1}} - \frac{1}{T_j} \right] \quad (4.20)$$

Souvent, les échanges de chaleur entre le système et l'extérieur correspondent à des transferts de chaleur purement conductifs à l'intérieur du système. Il est alors utile de faire apparaître les composants du système situés à sa frontière, les seuls à échanger de la chaleur avec le milieu extérieur. Le terme externe de la variation d'entropie associé aux échanges de chaleur peut alors être écrit comme une intégrale de surface le long de la frontière $\partial\Omega$ comme suit :

$$d_e S = -dt \iint_{\partial\Omega} \frac{\vec{\Psi}}{T_{frontiere}} \cdot \vec{n} \cdot dA \quad (4.21)$$

où $\vec{\Psi}$ désigne le vecteur densité de flux de chaleur conductif en chaque point du système situé à sa frontière, $T_{frontiere}$ la température locale côté système à sa frontière où se déroulent les échanges de chaleur et \vec{n} le vecteur unitaire normal à la frontière et orienté vers l'extérieur du système. Il vient donc finalement pour l'expression du second principe :

$$dS = -dt \iint_{\partial\Omega} \frac{\vec{\Psi}}{T_{frontiere}} \cdot \vec{n} \cdot dA + d_i S + \sum_i s^i \cdot dm^i \quad (4.22)$$

4.3 Systèmes ouverts en régime permanent

Dans des systèmes qui échangent chaleur, travail et matière avec l'extérieur en régime permanent, les grandeurs d'état qui caractérisent le système en tout point sont stationnaires au cours du temps, quelle que soit la période de temps analysée : rien n'est accumulé dans le système. En particulier il vient : $dE/dt=0$, $dK/dt = 0$, $\partial\rho/\partial t = 0$ et $dS/dt = 0$.

L'expression du premier principe établie relation (4.17) s'écrit alors :

$$\frac{dW'}{dt} + \frac{dQ}{dt} + \sum_i \left(h + \frac{\vec{v}^2}{2} + gz \right)^i \cdot \frac{dm^i}{dt} = 0 \quad (4.23)$$

Si on explicite le sens des échanges de matière et que l'on note m^e les masses qui entrent en les considérant positives et m^s les masses qui sortent en les considérant également positives, l'expression (4.23) se réécrit :

$$\sum_s \left(h + \frac{\vec{v}^2}{2} + gz \right)^s \cdot \frac{dm^s}{dt} = \frac{dW'}{dt} + \frac{dQ}{dt} + \sum_e \left(h + \frac{\vec{v}^2}{2} + gz \right)^e \cdot \frac{dm^e}{dt} \quad (4.24)$$

En utilisant les mêmes conventions, l'expression (4.18) du second principe pour un système ouvert en régime permanent s'écrit :

$$\sum_s s^s \cdot \frac{dm^s}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} + \sum_e s^e \cdot \frac{dm^e}{dt} \quad (4.25)$$

Dans cette expression $d_i S/dt$ désigne la vitesse de génération d'entropie au sein du système et liée aux sources d'irréversibilité (frottements,...).

4.4 Énergie utilisable et rendements

Nous prendrons ici le cas très fréquent des systèmes monothermes ouverts en régime permanent comme les moteurs à combustion ou les centrales de production d'énergie. Dans tous ces cas, les transformations qui s'y déroulent peuvent être qualifiées de monothermes quand elles sont effectuées

au contact d'une seule source de chaleur constituée par le milieu environnant. De fait, la température de ce milieu peut être considérée comme uniforme et constante.

Comme dans le cas des systèmes fermés monothermes traités dans le chapitre 2 où l'on avait introduit la fonction de *Gouy*, on peut définir pour certains systèmes ouverts fonctionnant en régime permanent une fonction énergie utilisable appelée fonction ***exergie*** qui s'écrit sous sa forme générale³⁸ en grandeur massique selon (4.26) :

$$ex = h - T_0 \cdot s + \frac{\vec{v}^2}{2} + gz \quad (4.26)$$

où T_0 est la température du milieu extérieur. Les deux derniers termes sont les contributions énergie cinétique (v étant la vitesse) et énergie potentielle (avec g l'accélération de la pesanteur et z la hauteur du système). Ces contributions sont toutes les deux entièrement récupérables et ne dépendent pas du milieu extérieur. Comme dans le cas de la fonction de *Gouy*, l'exergie d'un système ouvert monotherme dépend de l'état de l'environnement (via T_0) qui se comporte comme un réservoir infini à température et pression constantes. L'exergie est la quantité d'énergie mécanisable (récupérable) qu'il est possible d'obtenir avec de la matière qui est portée, dans la transformation réversible mise en œuvre, à l'équilibre thermodynamique avec les composants naturels de l'environnement avec lesquels elle interagit et uniquement avec ceux-ci (système au point mort)³⁹. L'état de déséquilibre d'un fluide par rapport au point mort peut se marquer de deux manières différentes :

- Sa température par rapport à la température du point mort
- Les pressions partielles de ses constituants peuvent être différentes de ces mêmes constituants au sein du point mort, ce qui revient à dire que la pression totale du fluide et/ou sa composition peuvent être distinctes de celles du point mort.

L'équilibre de température est à considérer dans toutes les configurations des systèmes dans lesquels le fluide évolue. Quant à l'équilibre de composition, il ne doit être pris en compte que si le fluide peut entrer en contact direct avec le point mort. Enfin l'équilibre de pression n'est pas à prendre en compte si le fluide est confiné dans un système à parois fixes.

³⁸ On exclut dans l'expression de l'exergie, les contributions englobant les phénomènes nucléaires, électriques, magnétiques et de tension superficielle.

³⁹ Voir à ce propos, le chapitre 6 de l'ouvrage de M. Feidt cité en référence de ce présent chapitre

Si l'on reprend l'expression du 1^{er} principe établi en (4.24) dans le cas simple d'une seule entrée (symbole e) et d'une seule sortie (symbole s) et si l'on définit le débit massique par $\dot{m} = dm/dt$, on peut écrire :

$$\frac{1}{\dot{m}} \frac{dW'}{dt} - \left[\frac{\vec{v}^s{}^2}{2} - \frac{\vec{v}^e{}^2}{2} \right] - g(z^s - z^e) = h^s - h^e - \frac{1}{\dot{m}} \frac{dQ}{dt} \quad (4.27)$$

Si on développe la différence d'exergie à partir de l'expression (4.26) :

$$ex^s - ex^e = (h^s - h^e) - T_0(s^s - s^e) + \frac{1}{2}(\vec{v}^s{}^2 - \vec{v}^e{}^2) + g(z^s - z^e)$$

On peut ensuite exprimer le travail mécanique utile massique selon :

$$\frac{1}{\dot{m}} \frac{dW'}{dt} = ex^s - ex^e + T_0(s^s - s^e) - \frac{1}{\dot{m}} \frac{dQ}{dt} \quad (4.28)$$

Pour évaluer le signe des deux derniers termes du membre de droite de (4.28), il est utile de reprendre (4.25) en faisant apparaître le fait que le système réel crée de l'entropie et par conséquent que $d_iS/dt \geq 0$:

$$\frac{d_iS}{dt} = -\frac{d_eS}{dt} - (s^e - s^s)\dot{m} \geq 0 \quad (4.29)$$

Soit en faisant apparaître les échanges de chaleur :

$$\frac{d_eS}{dt} = \iint_{\partial\Omega} -\frac{\vec{\Psi} \cdot \vec{n}}{T_{frontiere}} \cdot dA \leq (s^s - s^e)\dot{m} \quad (4.30)$$

où $T_{frontiere}$ est la **température du système à sa frontière** qui échange de la chaleur dQ/dt avec le milieu extérieur. Nous savons par le second principe que la chaleur circule toujours des corps chauds vers les corps froids, ce qui se traduit par la relation (4.31) :

$$-\iint_{\partial\Omega} \left(\frac{1}{T_{frontiere}} - \frac{1}{T_0} \right) \cdot \vec{\Psi} \cdot \vec{n} \cdot dA \geq 0 \quad (4.31)$$

En tenant compte de ce résultat, on peut donc réécrire (4.30) comme suit :

$$\frac{1}{T_0} \frac{dQ}{dt} \leq \frac{d_eS}{dt} \leq (s^s - s^e)\dot{m} \quad (4.32)$$

$$T_0(s^s - s^e) - \frac{1}{\dot{m}} \frac{dQ}{dt} \geq 0 \quad (4.33)$$

Par conséquent l'expression (4.28) peut s'écrire :

$$\frac{1}{\dot{m}} \frac{dW'}{dt} \geq ex^s - ex^e \quad (4.34)$$

Cette expression est utile pour l'étude du fonctionnement d'une machine réceptrice (comme un compresseur par exemple) pour laquelle dW'/dt est positif : le travail mécanique utile reçu par la machine est toujours supérieur à l'augmentation de la fonction « énergie utilisable » caractérisée par Δex . Ceci est illustré par la Figure 4-4 où w_{irr} est le travail mécanique utile. Dans ce sens l'état final du système (état 2) possède de ce fait une exergie plus grande que la ressource exergétique initiale : il y a eu création d'exergie.

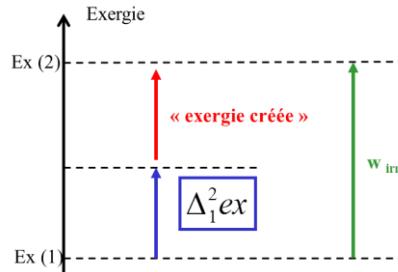


Figure 4-4 : principe de création d'exergie dans une machine réceptrice de travail

En prenant l'opposé de la relation (4.34), on fait apparaître la relation (4.35) plutôt adaptée aux machines génératrices de travail (comme une turbine par exemple) :

$$-\frac{1}{\dot{m}} \frac{dW'}{dt} \leq -(ex^s - ex^e) \quad (4.35)$$

On note alors que l'énergie mécanique utile fournie par la machine (terme de gauche qui est positif) est en pratique (hors conditions réversibles) toujours inférieure à la diminution de la fonction « énergie utilisable » caractérisée par $-\Delta ex$.

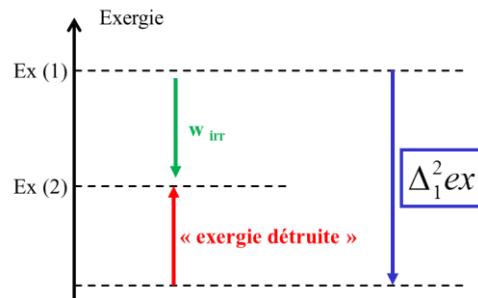


Figure 4-5 : principe de destruction d'exergie dans une machine génératrice de travail

Ceci est illustré par la Figure 4-5 où w_{irr} est le travail mécanique utile. Dans ce sens l'état final du système (état 2) possède de ce fait une exergie plus faible que la ressource exergétique initiale : il y a eu destruction d'exergie.

Contrairement à l'énergie, l'exergie n'est pas conservée ; elle peut donc être créée dans le cas d'une machine réceptrice de travail ou détruite et par conséquent irrécupérable dans le cas d'une machine génératrice de travail. Cette destruction d'exergie représente une perte irrécupérable d'énergie noble qui aurait pu fournir un travail. La différence entre l'énergie utilisable et l'effet mécanique utile correspond au travail dégradé W'_{deg} qui ne pourra plus être récupéré. Exprimons ce travail dégradé dans une machine génératrice de travail fonctionnant dans des conditions monothermes et en régime permanent :

$$-\left(\frac{dW'_{deg}}{dt}\right) = -\left(\frac{dW'_{rev}}{dt}\right) + \left(\frac{dW'}{dt}\right) \quad (4.36)$$

où W'_{rev} est le travail fourni dans des conditions de fonctionnement réversible de la machine et W' le travail mécanique utile. Nous pouvons exprimer chacun des termes du second membre sachant que le travail fourni par la machine fonctionnant dans des conditions réversibles correspond strictement à la variation d'exergie ΔEx (égalité des deux membres de la relation (4.35)) :

$$-\frac{dW'_{rev}}{dt} = -\frac{d(Ex^s - Ex^e)}{dt} = -\frac{d(Ex)}{dt} \quad (4.37)$$

De la même façon, en utilisant la relation (4.28) en unités volumiques, on peut exprimer la puissance mécanique utile fournie par la machine :

$$\frac{dW'}{dt} = \frac{d(Ex)}{dt} + T_0 \frac{d(S)}{dt} - \frac{dQ}{dt} \quad (4.38)$$

La combinaison des relations (4.37) et (4.38) permet d'exprimer la puissance dégradée :

$$-\left(\frac{dW'_{deg}}{dt}\right) = T_0 \frac{d(S)}{dt} - \frac{dQ}{dt} \quad (4.39)$$

Il est intéressant à ce stade de faire apparaître la génération d'entropie dS/dt que l'on peut exprimer à partir des relations (4.21) et (4.29) :

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} + \frac{d(S)}{dt} = \iint_{\partial\Omega} \frac{\bar{\Psi}}{T_{frontiere}} \cdot \vec{n} \cdot dA + \frac{d(S)}{dt} \quad (4.40)$$

Si l'on admet que la température à la frontière du système est homogène et très proche de la température du réservoir T_0 , l'intégrale de surface précédente se réduit à $(1/T_0)dQ/dt$ d'où :

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T_0} \frac{dQ}{dt} + \frac{d(S)}{dt} \quad (4.41)$$

En combinant les relations (4.39) et (4.41), on fait apparaître une expression très simple de la puissance mécanique dégradée :

$$-\left(\frac{dW'_{deg}}{dt} \right) = T_0 \cdot \frac{d_i S}{dt} \quad (4.42)$$

Ce résultat correspond au théorème de *Gouy-Stodula* qui stipule que la puissance mécanique dégradée non récupérable pour une machine génératrice de travail fonctionnant dans des conditions réelles, est directement liée à la génération d'entropie interne au système et aux conditions du milieu extérieur (en l'occurrence sa température T_0)⁴⁰.

Pour terminer ce chapitre, nous allons préciser la notion de rendement, qui dépasse ici le cadre des systèmes ouverts mais qu'il est pertinent de reprendre après avoir introduit la notion d'effet mécanique utile. Séparons les différentes machines possibles en deux grandes catégories : les machines génératrices de travail (turbine, turboréacteur, centrale thermique,...), les machines réceptrices de travail (réfrigérateur, compresseur, pompe à chaleur,...)

4.4.1 Les machines génératrices de travail

Dans le cas des machines génératrices de travail fonctionnant en condition monotherme (en relation avec un réservoir à température constante), on peut définir le rendement exergétique η_{ex} comme étant le rapport de l'effet mécanique utile produit grâce à la transformation d'une quantité déterminée de matière à la variation d'exergie de cette même quantité de matière :

$$\eta_{ex} = \frac{(-W')}{-\Delta Ex} \quad (4.43)$$

⁴⁰ Voir à ce propos, le chapitre 6 de l'ouvrage de M. Feidt cité en référence de ce présent chapitre

Ce rendement a comme limite supérieure l'unité. Conformément à la Figure 4-5, l'effet mécanique utile (-W') correspond à l'exergie réellement utilisée (appelée exergie utile) qui est plus faible que $\Delta_r^2 Ex$ correspondant à la ressource exergétique (ou exergie investie). La relation 4.43 peut donc s'écrire sous une forme plus générale :

$$\eta_{ex} = \frac{\text{Exergie_utilisée}}{\text{Ressource_exergétique}} \quad (4.44)$$

Dans le cas plus spécifique des machines comportant une combustion (de carburant par exemple), le rendement exergétique pourra s'écrire en première approximation :

$$\eta_{comb} \approx \frac{(-W')}{\Delta_r H^0} \quad (4.45)$$

où $\Delta_r H^0$ est l'enthalpie de réaction standard de la combustion. La limite supérieure de ce rendement n'est pas nécessairement égale à l'unité puisque la contribution entropique de l'exergie est négligée au dénominateur. En toute rigueur, cette limite supérieure est donnée par :

$$(\eta_{comb})_{\max} = \frac{\Delta_r Ex}{\Delta_r H^0} \approx 1 - \frac{T_0 \cdot \Delta_r S^0}{\Delta_r H^0} \quad (4.46)$$

Suivant que l'entropie de réaction standard $\Delta_r S^0$ est négative, positive ou nulle, le rendement de combustion maximal sera donc inférieur, supérieur ou égal à 1.

Dans le cas d'une machine génératrice de travail à deux sources de chaleur (ditherme), le rendement énergétique réel η_R est égal au rapport de l'effet mécanique utile sur l'énergie thermique que doit fournir la source chaude, soit :

$$\eta_R = -\frac{W}{Q} \quad (4.47)$$

où W représente le travail fourni par le système et Q la chaleur fournie au système par la source chaude. Dans les installations thermiques où le fluide décrit un cycle entre deux sources de chaleur à températures différentes, le rendement maximal, correspondant à un fonctionnement dans des conditions réversibles, est fixé par le rendement du cycle de Carnot η_C :

$$\eta_C = 1 - \frac{T_{SF}}{T_{SC}} \quad (4.48)$$

où T_{SF} et T_{SC} sont les températures de la source froide et de la source chaude respectivement. On peut alors définir l'efficacité ρ du cycle considéré comme le rapport des deux rendements :

$$\rho = \frac{\eta_R}{\eta_C} \quad (4.49)$$

Ce qui permet d'obtenir une valeur comprise entre 0 et 1. Elle rend compte des écarts à la réversibilité. Le rendement exergétique est plus délicat à expliciter car les températures des sources chaude et froide ne correspondent pas à la température T_0 du point mort a priori. Par extension des systèmes monothermes, le rendement exergétique des systèmes dithermes générateurs de travail est défini de la même façon en admettant que la température de la source froide correspond à celle du point mort. Les relations 4.43 et 4.44 peuvent donc être utilisées de la même façon.

Pour terminer ce paragraphe, définissons le rendement isentropique d'une turbine qui constitue généralement la zone génératrice de travail de la machine complète. Ce rendement caractérise l'efficacité de la détente du fluide qui se produit dans la turbine, le rendement isentropique η_{is} s'exprime par le rapport du travail réellement produit W' sur le travail qui serait obtenu si la turbine fonctionnait de façon isentropique :

$$\eta_{is} = \frac{-W'}{-W'_{is}} \quad (4.50)$$

En considérant cette détente comme adiabatique, ce rendement est directement donné par le rapport des variations d'enthalpie du fluide entre l'entrée et la sortie de la turbine :

$$\eta_{is} = \frac{-\Delta H'}{-\Delta H'_{is}} \quad (4.51)$$

Il s'agit donc du rapport de l'effet mécanique utile réellement produit à celui qui aurait été obtenu si la transformation avait été isentropique, c'est-à-dire adiabatique et réversible entre le même état initial et la même pression finale.

4.4.2 Les machines réceptrices de travail

Certaines machines réceptrices de travail servent à provoquer « l'écoulement » de la chaleur depuis une source froide vers une source chaude. Selon que la zone d'intérêt est la source froide ou la source chaude, on a affaire soit à une machine frigorifique (MF) soit à une pompe à chaleur (PC)

respectivement. Dans ces conditions, le rendement réel, appelé plutôt **coefficient de performance COP**, est égal au rapport de la « chaleur utile »⁴¹ Q_U sur le travail à fournir à la machine W, soit :

$$COP = \frac{Q_U}{W} \quad (4.52)$$

Dans le cas d'une machine frigorifique, Q_U correspond à la quantité de chaleur effectivement extraite de la zone intéressante, à savoir la source froide (Q_{SF}) alors que pour une pompe à chaleur, Q_U correspond plutôt à la chaleur effectivement apportée à la source chaude (Q_{SC}). En appliquant le premier principe à ces deux types de machines, on trouve aisément leur COP⁴² :

$$COP_{MF} = \frac{1}{\frac{-Q_{SC}}{Q_{SF}} - 1} \quad (4.53)$$

$$COP_{PC} = \frac{1}{1 - \frac{Q_{SF}}{-Q_{SC}}} \quad (4.54)$$

Il est important de noter que le coefficient de performance d'une machine frigorifique donnée en (4.53) peut être plus grand que l'unité⁴³, c'est-à-dire que la chaleur extraite de la zone froide peut être plus grande que le travail reçu. L'examen des deux relations précédentes montre que l'on a :

$$COP_{PC} = COP_{MF} + 1 \quad (4.55)$$

Ce qui implique que le coefficient de performance d'une pompe à chaleur est toujours supérieur à l'unité.

Dans le cas des machines réceptrices de travail fonctionnant en condition ditherme (en relation avec deux sources de chaleur), on peut définir le rendement exergétique η_{ex} comme le corollaire de la relation (4.44) en faisant apparaître l'exergie utilisée (autrement dit le travail consommé) et la ressource exergétique ; cette dernière étant plus faible que le travail consommé et correspond à la variation exergétique $\Delta_i^2 Ex$ (voir Figure 4-4) :

⁴¹ Quantité considérée ici toujours positive.

⁴² Q_{SF} et Q_{SC} étant ici définies en valeur algébrique

⁴³ C'est la raison pour laquelle on définit un coefficient de performance et non un rendement classique.

$$\eta_{ex} = \frac{\text{Ressource-exergétique}}{\text{Exergie utilisée}} = \frac{\Delta_i^2 Ex}{W'} \quad (4.56)$$

L'exergie utilisée peut être une partie seulement de l'énergie apportée selon la « qualité⁴⁴ » de celle-ci. Ainsi si on fournit au système uniquement un travail (comme W' dans la relation 4.56), l'intégralité de ce travail correspond à de l'exergie. A contrario, si l'on apporte une certaine quantité d'énergie sous la forme de chaleur, seule une partie de celle-ci correspondra à un apport d'exergie. Cette part variable d'exergie Ex_{in} pour une quantité d'énergie E_{in} est quantifiée par l'indice exergétique donné par la relation (4.57) :

$$\rho_{ex} = \frac{Ex_{in}}{E_{in}} \quad (4.57)$$

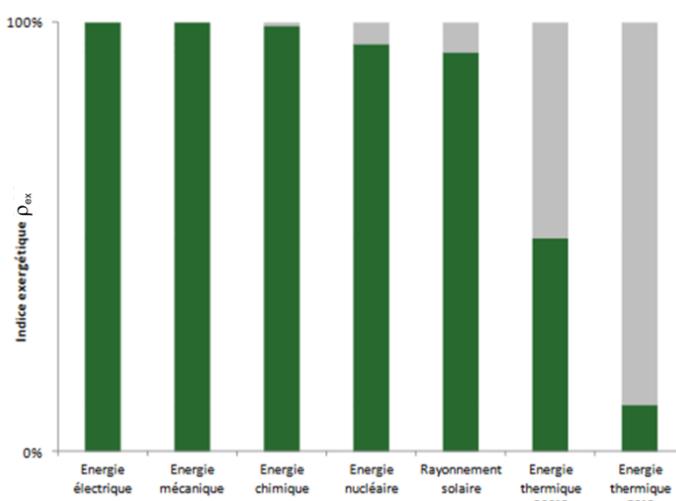


Figure 4-6 : Indice exergétique en fonction des différentes formes de l'énergie et pour une température du point mort $T_0=15^\circ\text{C}$ (d'après Facts & Figures - 2013)

On note ainsi qu'un radiateur électrique dégrade complètement une énergie de haute qualité en chaleur alors qu'une source de chaleur à basse température ne conduit pas à une dégradation importante d'énergie noble.

Pour terminer ce paragraphe, définissons également le rendement isentropique d'un compresseur qui constitue généralement la zone réceptrice de travail de la machine complète. Ce

⁴⁴ La qualité est relative à la part de cette énergie qui est mécanisable, donc récupérable sous la forme de travail

rendement caractérise l'efficacité de la compression du fluide qui se produit dans le compresseur. En considérant cette compression comme adiabatique, le rendement isentropique η_{is} s'exprime par :

$$\eta_{is} = \frac{W'_{is}}{W'} = \frac{\Delta H_{is}}{\Delta H_{real}} \quad (4.58)$$

Il s'agit donc du rapport de l'énergie mécanique fournie, nécessaire pour amener le fluide du même état initial à la même pression finale que la compression réelle, mais à entropie constante à l'énergie mécanique réellement fournie.

4.5 Références bibliographiques

Y.A. Cengel, M.A. Boles, M. Lacroix « *Thermodynamique, une approche pragmatique* »,
Chenelière McGraw-Hill – Canada 2008

E. Plaut « *Mécanique des milieux continus solides et fluides* » - Tome 1 – TCS14 FICM1A ENSMN
2010-2011.

M. Feidt « *Thermodynamique et optimisation énergétique de systèmes et procédés* » - Edition
Lavoisier collection Tech & Doc 1996 Paris

J. Martin et P. Wauter « *Installations thermiques motrices ; analyse énergétique et exergétique* »,
Presse Universitaire de Louvain – Belgique 2011.

Exercice(s) d'assimilation

➤ Energie thermique d'eaux usées

Afin d'apprécier l'intérêt de la mise en œuvre d'une installation de récupération d'énergie à partir d'eaux usées rejetées dans une rivière à $T_0 = 15^\circ\text{C}$, on se propose de déterminer le flux d'exergie détruite dEx/dt quand on rejette sans aucune exploitation un débit massique d'eau $\dot{m} = \frac{dm}{dt} = 100 \text{ kg/s}$ initialement à la température $T = 40^\circ\text{C}$.

Résultat numérique :

dEx/dt : de l'ordre d'un demi-mégawatt (en valeur absolue)

➤ Exergie d'une éolienne

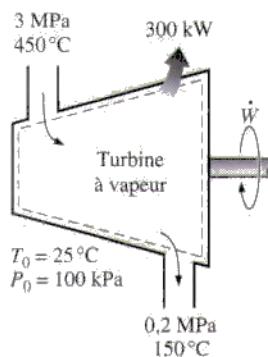
Soit une éolienne dont le diamètre du rotor est de 12 m. Elle est érigée dans un endroit où la vitesse moyenne du vent est connue et de 10 m/s. Calculez la puissance mécanique maximale utilisable sachant que l'air est considéré à température et pression constantes $T_0 = 25^\circ\text{C}$ et $p_0 = 101 \text{ kPa}$.

$M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mole}^{-1}$ (considéré comme un gaz parfait)

Résultat numérique :

dEx/dt : de l'ordre quelques dizaines de kilowatt

➤ Turbine à vapeur d'eau



Un écoulement de vapeur d'eau dont le débit massique $\dot{m} = 8 \text{ kg/s}$ s'engage dans une turbine à 3MPa et à 450°C et en ressort à 0,2 MPa et à 150°C. Les conditions du milieu extérieur sont de 100 kPa et 25°C. La vapeur transmet 300 kW de puissance thermique au milieu extérieur. Les variations d'énergie cinétique et potentielle sont considérées comme négligeables.

- 1- Déterminer la puissance produite par la turbine
- 2- Déterminer la puissance maximale que pourrait produire la turbine

3- En déduire son rendement exergétique η

T °C	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
$P = 0,01 \text{ MPa} (45,81^\circ\text{C})^*$					$P = 0,05 \text{ MPa} (81,32^\circ\text{C})$					$P = 0,10 \text{ MPa} (99,61^\circ\text{C})$		
Sat. ^t	14,670	2 437,2	2 583,9	8,1488	3,2403	2 483,2	2 645,2	7,5931	1,6941	2 505,6	2 675,0	7,3589
50	14,867	2 443,3	2 592,0	8,1741								
100	17,196	2 515,5	2 687,5	8,4489	3,4187	2 511,5	2 682,4	7,6953	1,6959	2 506,2	2 675,8	7,3611
150	19,513	2 587,9	2 783,0	8,6893	3,8897	2 585,7	2 780,2	7,9413	1,9367	2 582,9	2 776,6	7,6148
200	21,826	2 661,4	2 879,6	8,9049	4,3562	2 660,0	2 877,8	8,1592	2,1724	2 658,2	2 875,5	7,8356
250	24,136	2 736,1	2 977,5	9,1015	4,8206	2 735,1	2 976,2	8,3568	2,4062	2 733,9	2 974,5	8,0346
300	26,446	2 812,3	3 076,7	9,2827	5,2841	2 811,6	3 075,8	8,5387	2,6389	2 810,7	3 074,5	8,2172
400	31,063	2 969,3	3 280,0	9,6094	6,2094	2 968,9	3 279,3	8,8659	3,1027	2 968,3	3 278,6	8,5452
500	35,680	3 132,9	3 489,7	9,8998	7,1338	3 132,6	3 489,3	9,1566	3,5655	3 132,2	3 488,7	8,8362
600	40,296	3 303,3	3 706,3	10,1631	8,0577	3 303,1	3 706,0	9,4201	4,0279	3 302,8	3 705,6	9,0999
700	44,911	3 480,8	3 929,9	10,4056	8,9813	3 480,6	3 929,7	9,6626	4,4900	3 480,4	3 929,4	9,3424
800	49,527	3 665,4	4 160,6	10,6312	9,9047	3 665,2	4 160,4	9,8883	4,9519	3 665,0	4 160,2	9,5682
900	54,143	3 856,9	4 398,3	10,8429	10,8280	3 856,8	4 398,2	10,1000	5,4137	3 856,7	4 398,0	9,7800
1 000	58,758	4 055,3	4 642,8	11,0429	11,7513	4 055,2	4 642,7	10,3000	5,8755	4 055,0	4 642,6	9,9800
1 100	63,373	4 260,0	4 893,8	11,2326	12,6745	4 259,9	4 893,7	10,4897	6,3372	4 259,8	4 893,6	10,1698
1 200	67,989	4 470,9	5 150,8	11,4132	13,5977	4 470,8	5 150,7	10,6704	6,7988	4 470,7	5 150,6	10,3504
1 300	72,604	4 687,4	5 413,4	11,5857	14,5209	4 687,3	5 413,3	10,8429	7,2605	4 687,2	5 413,3	10,5229
$P = 0,20 \text{ MPa} (120,21^\circ\text{C})$					$P = 0,30 \text{ MPa} (133,52^\circ\text{C})$					$P = 0,40 \text{ MPa} (143,61^\circ\text{C})$		
Sat.	0,88578	2 529,1	2 706,3	7,1270	0,60582	2 543,2	2 724,9	6,9917	0,46242	2 553,1	2 738,1	6,8955
150	0,95986	2 577,1	2 769,1	7,2810	0,63402	2 571,0	2 761,2	7,0792	0,47088	2 564,4	2 752,8	6,9306
200	1,08049	2 654,6	2 870,7	7,5081	0,71643	2 651,0	2 865,9	7,3132	0,53434	2 647,2	2 860,9	7,1723
250	1,19890	2 731,4	2 971,2	7,7100	0,79645	2 728,9	2 967,9	7,5180	0,59520	2 726,4	2 964,5	7,3804
300	1,31623	2 808,8	3 072,1	7,8941	0,87535	2 807,0	3 069,6	7,7037	0,65489	2 805,1	3 067,1	7,5677
400	1,54934	2 967,2	3 277,0	8,2236	1,03155	2 966,0	3 275,5	8,0347	0,77265	2 964,9	3 273,9	7,9003
500	1,78142	3 131,4	3 487,7	8,5153	1,18672	3 130,6	3 486,6	8,3271	0,88936	3 129,8	3 485,5	8,1933
600	2,01302	3 302,2	3 704,8	8,7793	1,34139	3 301,6	3 704,0	8,5915	1,00558	3 301,0	3 703,3	8,4580
700	2,24434	3 479,9	3 928,8	9,0221	1,49580	3 479,5	3 928,2	8,8345	1,12152	3 479,0	3 927,6	8,7012
800	2,47550	3 664,7	4 159,8	9,2479	1,65004	3 664,3	4 159,3	9,0605	1,23730	3 663,9	4 158,9	8,9274
900	2,70656	3 856,3	4 397,7	9,4598	1,80417	3 856,0	4 397,3	9,2725	1,35298	3 855,7	4 396,9	9,1394
1 000	2,93755	4 054,8	4 642,3	9,6599	1,95824	4 054,5	4 642,0	9,4726	1,46859	4 054,3	4 641,7	9,3396
1 100	3,16848	4 259,6	4 893,3	9,8497	2,11226	4 259,4	4 893,1	9,6624	1,58414	4 259,2	4 892,9	9,5295
1 200	3,39938	4 470,5	5 150,4	10,0304	2,26624	4 470,3	5 150,2	9,8431	1,69966	4 470,2	5 150,0	9,7102
1 300	3,63026	4 687,1	5 413,1	10,2029	2,42019	4 686,9	5 413,0	10,0157	1,81516	4 686,7	5 412,8	9,8828
$P = 2,50 \text{ MPa} (223,95^\circ\text{C})$					$P = 3,00 \text{ MPa} (233,85^\circ\text{C})$					$P = 3,50 \text{ MPa} (242,56^\circ\text{C})$		
Sat.	0,07995	2 602,1	2 801,9	6,2558	0,06667	2 603,2	2 803,2	6,1856	0,05706	2 603,0	2 802,7	6,1244
225	0,08026	2 604,8	2 805,5	6,2629								
250	0,08705	2 663,3	2 880,9	6,4107	0,07063	2 644,7	2 856,5	6,2893	0,05876	2 624,0	2 829,7	6,1764
300	0,09894	2 762,2	3 009,6	6,6459	0,08118	2 750,8	2 994,3	6,5412	0,06845	2 738,8	2 978,4	6,4484
350	0,10979	2 852,5	3 127,0	6,8424	0,09056	2 844,4	3 116,1	6,7450	0,07680	2 836,0	3 104,9	6,6601
400	0,12012	2 939,8	3 240,1	7,0170	0,09938	2 933,6	3 231,7	6,9235	0,08456	2 927,2	3 223,2	6,8428
450	0,13015	3 026,2	3 351 ^f	7,1768	0,10789	3 021,2	3 344,9	7,0856	0,09198	3 016,1	3 338,1	7,0074
500	0,13999	3 112,8	3 462,8	7,3254	0,11620	3 108,6	3 457,2	7,2359	0,09919	3 104,5	3 451,7	7,1593
600	0,15931	3 288,5	3 686,8	7,5979	0,13245	3 285,5	3 682,8	7,5103	0,11325	3 282,5	3 678,9	7,4357
700	0,17835	3 469,3	3 915,2	7,8455	0,14841	3 467,0	3 912,2	7,7590	0,12702	3 464,7	3 909,3	7,6855
800	0,19722	3 656,2	4 149,2	8,0744	0,16420	3 654,3	4 146,9	7,9885	0,14061	3 652,5	4 144,6	7,9156
900	0,21597	3 849,4	4 389,3	8,2882	0,17988	3 847,9	4 387,5	8,2028	0,15410	3 846,4	4 385,7	8,1304
1 000	0,23466	4 049,0	4 635,6	8,4897	0,19549	4 047,7	4 634,2	8,4045	0,16751	4 046,4	4 632,7	8,3324
1 100	0,25330	4 254,7	4 887,9	8,6804	0,21105	4 253,6	4 886,7	8,5955	0,18087	4 252,5	4 885,6	8,5236

Données
thermodynamiques de la
vapeur d'eau surchauffée

Température <i>T</i> , °C	Pression de saturation <i>P_{sat}</i> , kPa	Volume massique m ³ /kg		Énergie interne kJ/kg			Enthalpie kJ/kg			Entropie kJ/kg · K		
		Liquide saturé <i>v_f</i>	Vapeur saturée <i>v_g</i>	Liquide saturé <i>u_f</i>	Évaporation <i>u_{fg}</i>	Vapeur saturée <i>u_g</i>	Liquide saturé <i>h_f</i>	Évaporation <i>h_{fg}</i>	Vapeur saturée <i>h_g</i>	Liquide saturé <i>s_f</i>	Évaporation <i>s_{fg}</i>	Vapeur saturée <i>s_g</i>
0,01	0,6117	0,001000	206,00	0,000	2 374,9	2 374,9	0,001	2 500,9	2 500,9	0,0000	9,1556	9,1556
5	0,8725	0,001000	147,03	21,019	2 360,8	2 381,8	21,020	2 489,1	2 510,1	0,0763	8,9487	9,0249
10	1,2281	0,001000	106,32	42,020	2 346,5	2 388,7	42,022	2 477,2	2 519,2	0,1511	8,7488	8,8999
15	1,7057	0,001001	77,885	62,980	2 332,5	2 395,5	62,982	2 465,4	2 528,3	0,2245	8,5559	8,7803
20	2,3392	0,001002	57,762	83,913	2 318,4	2 402,3	83,915	2 453,5	2 537,4	0,2965	8,3696	8,6661
25	3,1698	0,001003	43,340	104,83	2 304,3	2 409,1	104,83	2 441,7	2 546,5	0,3672	8,1895	8,5567
30	4,2469	0,001004	32,879	125,73	2 290,2	2 415,9	125,74	2 429,8	2 555,6	0,4368	8,0152	8,4520
35	5,6291	0,001006	25,205	146,63	2 276,0	2 422,7	146,64	2 417,9	2 564,6	0,5051	7,8466	8,3517
40	7,3851	0,001008	19,515	167,53	2 261,9	2 429,4	167,53	2 406,0	2 573,5	0,5724	7,6832	8,2556
45	9,5953	0,001010	15,251	188,43	2 247,7	2 436,1	188,44	2 394,0	2 582,4	0,6386	7,5247	8,1633
50	12,352	0,001012	12,026	209,33	2 233,4	2 442,7	209,34	2 382,0	2 591,3	0,7038	7,3710	8,0748
55	15,763	0,001015	9,5639	230,24	2 219,1	2 449,3	230,26	2 369,8	2 600,1	0,7680	7,2218	7,9898
60	19,947	0,001017	7,6670	251,16	2 204,7	2 455,9	251,18	2 357,7	2 608,8	0,8313	7,0769	7,9082
65	25,043	0,001020	6,1935	272,09	2 190,3	2 462,4	272,12	2 345,4	2 617,5	0,8937	6,9360	7,8296
70	31,202	0,001023	5,0396	293,04	2 175,8	2 468,9	293,07	2 333,0	2 626,1	0,9551	6,7989	7,7540
75	38,597	0,001026	4,1291	313,99	2 161,3	2 475,3	314,03	2 320,6	2 634,6	1,0158	6,6655	7,6812
80	47,416	0,001029	3,4053	334,97	2 146,5	2 481,6	335,02	2 308,0	2 643,0	1,0756	6,5355	7,6111
85	57,868	0,001032	2,8261	355,96	2 131,9	2 487,8	356,02	2 295,3	2 651,4	1,1346	6,4089	7,5435
90	70,183	0,001036	2,3593	376,97	2 117,0	2 494,0	377,04	2 282,5	2 659,6	1,1929	6,2853	7,4782
95	84,609	0,001040	1,9808	398,00	2 102,0	2 500,1	398,09	2 269,6	2 667,6	1,2504	6,1647	7,4151
100	101,42	0,001043	1,6720	419,06	2 087,0	2 506,0	419,17	2 256,4	2 675,6	1,3072	6,0470	7,3542
105	120,90	0,001047	1,4186	440,15	2 071,8	2 511,9	440,28	2 243,1	2 683,4	1,3634	5,9319	7,2952
110	143,38	0,001052	1,2094	461,27	2 056,4	2 517,7	461,42	2 229,7	2 691,1	1,4188	5,8193	7,2382
115	169,18	0,001056	1,0360	482,42	2 040,9	2 523,3	482,59	2 216,0	2 698,6	1,4737	5,7092	7,1829
120	198,67	0,001060	0,89133	503,60	2 025,3	2 528,9	503,81	2 202,1	2 706,0	1,5279	5,6013	7,1292
125	232,23	0,001065	0,77012	524,83	2 009,5	2 534,3	525,07	2 188,1	2 713,1	1,5816	5,4956	7,0771
130	270,28	0,001070	0,66808	546,10	1 993,4	2 539,5	546,38	2 173,7	2 720,1	1,6346	5,3919	7,0265
135	313,22	0,001075	0,58179	567,41	1 977,3	2 544,7	567,75	2 159,1	2 726,9	1,6872	5,2901	6,9773
140	361,53	0,001080	0,50850	588,77	1 960,9	2 549,6	589,16	2 144,3	2 733,5	1,7392	5,1901	6,9294
145	415,68	0,001085	0,44600	610,19	1 944,2	2 554,4	610,64	2 129,2	2 739,8	1,7908	5,0919	6,8827
150	476,16	0,001091	0,39248	631,66	1 927,4	2 559,1	632,18	2 113,8	2 745,9	1,8418	4,9953	6,8371
155	543,49	0,001096	0,34648	653,19	1 910,3	2 563,5	653,79	2 098,0	2 751,8	1,8924	4,9002	6,7927
160	618,23	0,001102	0,30680	674,79	1 893,0	2 567,8	675,47	2 082,0	2 757,5	1,9426	4,8066	6,7492
165	700,93	0,001108	0,27244	696,46	1 875,4	2 571,9	697,24	2 065,6	2 762,8	1,9923	4,7143	6,7067
170	792,18	0,001114	0,24260	718,20	1 857,5	2 575,7	719,08	2 048,8	2 767,9	2,0417	4,6233	6,6650
175	892,60	0,001121	0,21659	740,02	1 839,4	2 579,4	741,02	2 031,7	2 772,7	2,0906	4,5335	6,6242
180	1 002,8	0,001127	0,19384	761,92	1 820,9	2 582,8	763,05	2 014,2	2 777,2	2,1392	4,4448	6,5841
185	1 123,5	0,001134	0,17390	783,91	1 802,1	2 586,0	785,19	1 996,2	2 781,4	2,1875	4,3572	6,5447
190	1 255,2	0,001141	0,15636	806,00	1 783,0	2 589,0	807,43	1 977,9	2 785,3	2,2355	4,2705	6,5059
195	1 398,8	0,001149	0,14089	828,18	1 763,6	2 591,7	829,78	1 959,0	2 788,8	2,2831	4,1847	6,4678

Données
thermodynamiques de
l'eau (liquide ou vapeur)
saturée

Quelques résultats numériques :

- 1) puissance de l'ordre de quelques Mégawatt (en valeur absolue)
- 2) puissance maximale à obtenir en utilisant la variation d'exergie massique Δex
- 3) rendement exergétique de l'ordre de 80 %

5 ÉVOLUTION, ÉQUILIBRE ET STABILITÉ DE LA MATIÈRE

5.1 Introduction

La thermodynamique, ses concepts et sa méthode ont été utilisés dans la première partie du cours principalement pour analyser des échanges d'énergie à l'intérieur de systèmes comme des machines thermiques. De nombreux résultats fondamentaux ou pratiques ont pu être établis sans référence, du moins explicite, au concept d'état d'équilibre vrai.

L'étude des échanges de matière à l'intérieur de systèmes comme des réacteurs chimiques polyphasés constitue une seconde classe d'applications importantes de la thermodynamique. Les questions posées dans ce cas sont telles que la référence à des états d'équilibre vrai est systématique. Il est donc nécessaire d'établir les conditions **d'équilibre vrai d'un système chimique fermé** d'une part, et le **critère de stabilité** du même système chimique d'autre part.

Nous dirons qu'un système est en équilibre vrai s'il est en équilibre et si de plus les trois conditions suivantes sont remplies :

- La température est uniforme sur tout le système,
- Les actions extérieures qui assurent l'équilibre sont déterminées de manière unique en fonction des valeurs des variables d'état à cet équilibre,
- Le système n'est le siège d'aucun déplacement de matière.

Prenons l'exemple mécanique schématisé Figure 5-1 d'un corps pesant (le système) posé sur une surface inclinée :

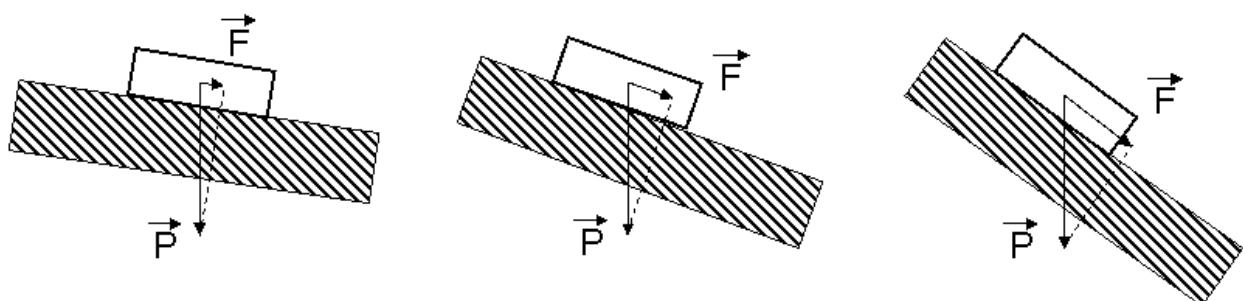


Figure 5-1 : exemple de faux équilibres mécaniques.

Le système reste immobile tant que l'angle d'inclinaison reste inférieur à une valeur limite. Il y a donc une infinité de valeurs de la force tangentielle \vec{F} appliquée au corps qui correspondent à cette situation « d'équilibre », c'est-à-dire de non-mouvement. Ainsi, bien que la température soit uniforme et que le système ne soit le siège d'aucun mouvement de matière, il y a non-unicité du niveau des actions extérieures ce qui invalide la seconde condition énoncée *supra*. Le système

présenté Figure 5-1 correspond donc à de faux équilibres. Au contraire, s'il l'on regarde une bille placée sur une surface plane et que l'on admet qu'il n'existe pas de frottement entre le plan et la bille, il n'existe qu'une valeur de la force tangentielle qui conduit à l'immobilité de la bille : force tangentielle nulle, c'est-à-dire lorsque la surface plane est horizontale. De ce fait le système est un équilibre vrai lorsque le plan est horizontal.

La notion d'équilibre vrai est elle-même étroitement liée à celle de transformations réversibles. En effet, une telle transformation est une suite d'états d'équilibre vrai. Réciproquement, si un équilibre est vrai, toute transformation virtuelle effectuée à partir de cet équilibre est par définition réversible. On peut, pour s'en convaincre, imaginer une évolution des systèmes présentés précédemment dans le cas du corps pesant présenté Figure 5-1 et de la bille sur la surface plane.

On peut montrer que, dans le cas où les équilibres vrais sont accessibles, il est possible de calculer l'évolution du système à partir de la connaissance des grandeurs « énergie interne » et « entropie » en fonction de variables d'état qualifiées de normales⁴⁵. Ces grandeurs, quand on les exprime en variables normales ne dépendent que de la structure intrinsèque du système et nullement des données extrinsèques comme les actions extérieures. Il arrive cependant souvent que pour l'étude de systèmes physiques particuliers, ou telle classe de transformations particulières, il soit plus commode d'utiliser, au lieu des variables normales et fonctions thermodynamique précédentes (E , S, \dots), d'autres ensembles de variables et de fonctions. Ce sont des **fonctions caractéristiques**.

Dans les situations où la température est suffisamment élevée pour que la matière puisse subir des transformations, les fonctions utiles, analogues de l'énergie potentielle de gravitation en mécanique, sont appelées quand elles existent, fonctions caractéristiques. Par définition, on appelle **fonction caractéristique** d'un système physique toute fonction des variables d'état qui fournit **une connaissance thermodynamique complète** de ce système. À titre d'exemple mentionnons, sans démonstration, les principales fonctions caractéristiques utilisées dans le domaine des transformations de la matière selon les variables d'état choisies :

⁴⁵ Un ensemble de variables est normal lorsque, dans une variation des températures sans changement des autres variables, les différents points matériels du système ne sont pas déplacés et par conséquent le travail des actions extérieures est nul.

Variables	Fonction caractéristique	Expression différentielle totale
V, n _i , S, A	Énergie interne E	$dE = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA$
p, n _i , T	Entropie S	$dS = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V dp + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i$
V, n _i , T, A	Énergie libre F=E-TS	$dF = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA$
p, n _i , S, A	Enthalpie H=E+pV	$dH = Vdp + TdS + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA$
p, n _i , T, A	Énergie de Gibbs G=H-TS	$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA$

Figure 5-2 : principales fonctions caractéristiques⁴⁶. Dans l'expression de S, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Notons ici que les variables utilisées sont uniquement fonction des caractéristiques intrinsèques du système. Nous verrons dans le chapitre suivant que certaines fonctions caractéristiques sont définies avec des variables externes au système comme la pression et la température extérieures.

5.2 Critères de stabilité thermodynamique

Pour illustrer ces critères, il est utile de faire appel à une analogie mécanique. La Figure 5-3 représente l'énergie potentielle gravifique $\Phi(y)$ d'un corps pesant (ici une bille) pouvant se déplacer sur une surface géodésique. Si la bille est initialement dans la position (C), un déplacement imposé (à vitesse de déplacement nulle) n'empêchera pas la bille de revenir à sa position initiale d'équilibre, si toutefois les écarts imposés restent suffisamment faibles.

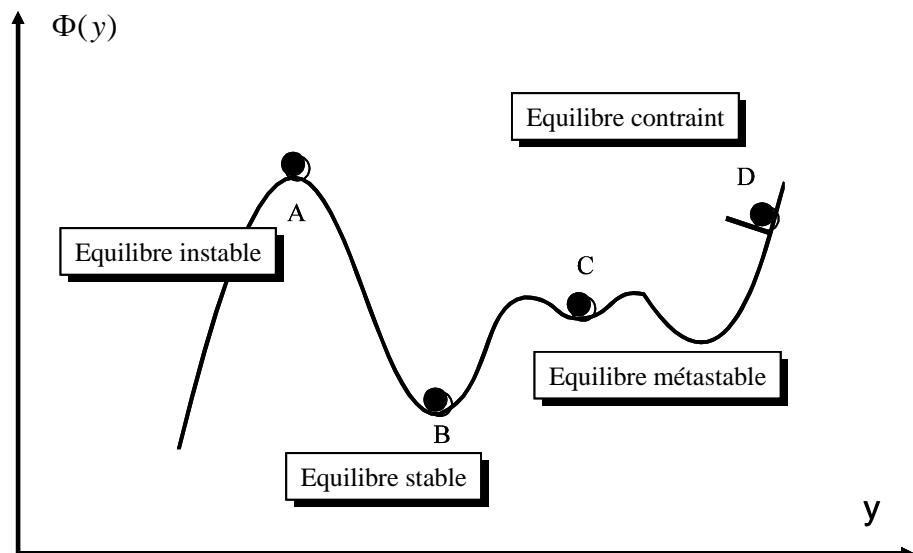


Figure 5-3 : situations d'équilibre correspondant à différents types de stabilité. (A) : équilibre instable, (B) : Equilibre stable, (C) : équilibre métastable, (D) : équilibre contraint (ou faux équilibre).

⁴⁶ Certaines variables ou fonctions, comme μ et γ , seront reprises dans le chapitre 6.

Par contre, si l'écart imposé est tel que la bille puisse franchir l'ondulation de la surface, l'éloignement de la position initiale sera imparable ; on dit que la position C correspond à un **équilibre métastable**. Ce comportement d'éloignement irréversible n'aura pas lieu si le système correspond à l'**état le plus stable** ; en l'occurrence la position de la bille au point B : toute perturbation de la position de la bille conduira irrémédiablement à un retour à la position initiale, c'est-à-dire au point le plus bas de la surface. Si l'on pose la bille dans la position (A), même très délicatement, tout écart imposé aussi minime soit-il, entraîne la chute accélérée de la bille loin de sa position initiale : il s'agit d'un **équilibre instable**. Complétons cette illustration par un cas où la bille reste immobile quelle que soit la position initiale qu'on lui impose (cas D). Ce blocage peut être dû par exemple à une température très basse qui conduit à l'absence de mouvement possible des atomes du système. Ces situations où l'immobilité est due à des causes cinétiques sont parfois désignées comme **faux équilibres ou para-équilibres**.

Du point de vue quantitatif, on peut constater sur la Figure 5-3 que les positions d'équilibre métastable ou la plus stable sont telles que :

$$\frac{d\Phi}{dy} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d^2\Phi}{dy^2} > 0 \quad (5.1)$$

Au contraire, la position d'équilibre instable est telle que :

$$\frac{d\Phi}{dy} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d^2\Phi}{dy^2} < 0 \quad (5.2)$$

Il convient maintenant d'extrapoler cette notion de stabilité mécanique à tout système thermodynamique pouvant être représenté par sa fonction caractéristique $F(\xi, t)$ quand elle existe. Nous pouvons dire qu'un équilibre est stable si, lorsqu'on perturbe un peu le système de sa position d'équilibre, le système persiste à ne guère s'écartez davantage de cette position après que la cause de cette perturbation ait disparu. Dans le mouvement postérieur à la perturbation, on doit distinguer deux sortes de comportements : ou bien ce mouvement demeure indéfiniment, sous forme d'oscillations ; ou bien le système retourne irrésistiblement à sa position initiale d'équilibre à laquelle il parvient au bout d'un temps théoriquement infini, en pratique plutôt fini. Dans le premier cas, on parle de **stabilité simple** par opposition à la **stabilité asymptotique**.

Une façon simple de construire une fonction $f(\xi, t)$ est de partir d'une fonction $F(\xi)$ possédant un minimum et de choisir l'évolution temporelle de la variable ξ de sorte que df/dt soit de signe constant négatif :

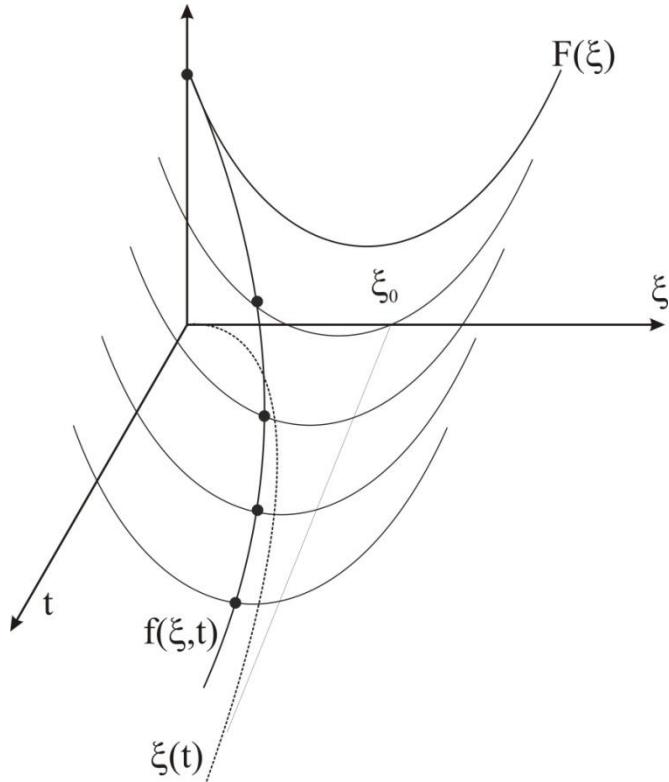


Figure 5-4 : construction d'une fonction $f(\xi, t)$ à partir d'une fonction $F(\xi)$ possédant un minimum.

La méthode d'obtention des critères est simple : elle consiste à choisir pour fonction à extremum une fonction thermodynamique, associée à un système fermé, et dont les variables sont soumises à une condition de liaison telle que $T = C^{\text{ste}}$ ou $S = C^{\text{ste}}$ ou $E = C^{\text{ste}}$, etc..., suivant la situation physique. Considérons dans un premier temps des systèmes physiques qui satisfont les deux conditions suivantes :

- La température T y est uniforme ;
- Toutes les actions externes dérivent d'un potentiel Ω qui est fonction des seules variables d'état, par exemple $\Omega = p_{\text{ext}}V$

Il est souvent raisonnable de négliger la contribution de l'énergie cinétique à l'expression du premier principe. On peut donc écrire :

$$dE = dQ + dW = dQ - d\Omega \quad (5.3)$$

Par ailleurs, pour ce système fermé isotherme, l'expression du second principe, déjà posée en relation (1.8), s'écrit :

$$dS = \frac{dQ}{T} + d_i S \quad (5.4)$$

$d_i S$ étant liée aux irréversibilités, valeur positive ou nulle. La combinaison des relations (5.3) et (5.4) permet d'écrire :

$$dE - TdS + d\Omega \leq 0 \quad (5.5)$$

Il en résulte que pour toute transformation réelle isotherme d'un système fermé au cours de laquelle la variation d'énergie cinétique est négligeable, on peut écrire :

$$d(E - TS) + d\Omega \leq 0 \quad (5.6)$$

soit :

$$d(F + \Omega) \leq 0 \quad (5.7)$$

Autrement dit, si un état du système fermé maintenu à la température T est tel que la somme $(F + \Omega)$ y est minimale par rapport à tous les états correspondant à la même température, cet état est un état d'équilibre stable. Nous reviendrons sur ce résultat que nous appliquerons à un fluide réel pur (voir §5.4). Avant cela, il nous est nécessaire de décrire ce type de fluide via l'utilisation d'équations d'état.

5.3 Fluides simples : équation d'état

5.3.1 Introduction

L'étude thermodynamique des fluides, outre son intérêt pratique évident, présente un intérêt pédagogique puisque qu'elle constitue une première occasion de développer le concept de stabilité de la matière évoqué dans le paragraphe précédent. Les gaz sont relativement simples à décrire et à étudier du fait que les interactions entre les particules constitutives du gaz sont le plus souvent très faibles aux pressions et aux températures considérées classiquement. C'est évidemment différent pour les fluides liquides où les interactions entre particules sont fortes, complexes et multiples.

Les propriétés physiques d'un liquide et de sa vapeur sont souvent si différentes qu'il y a peu d'espoir *a priori* qu'une même équation d'état mathématiquement simple puisse décrire avec la même

précision le comportement du liquide et de sa vapeur dans un domaine étendu de pression et de température. La compressibilité d'une phase liquide, donc condensée, à température donnée est petite et le plus souvent pratiquement indépendante de la pression. Ainsi, en première approximation, on peut admettre que le volume molaire V_m du liquide est indépendant de la pression ; en deuxième approximation, on exprime que V_m décroît linéairement avec p :

$$V_m = V_m^0(T) \cdot [1 - \chi_T \cdot p] \quad (5.8)$$

où V_m^0 est le volume molaire dans les conditions standard et χ_T est le coefficient de compressibilité isotherme du liquide défini comme suit :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.9)$$

À titre d'exemple pour $T=20^\circ\text{C}$, quelques valeurs de coefficients de compressibilité sont reportées pour différents liquides dans le tableau suivant :

Liquide	χ_T (Pa^{-1}) à 20°C
Acétone (CH_3COCH_3)	$12,5 \cdot 10^{-10}$
Eau (H_2O)	$4,58 \cdot 10^{-10}$
Mercure (Hg)	$0,4 \cdot 10^{-10}$

Figure 5-5 : quelques valeurs de χ_T pour des liquides à $T = 20^\circ\text{C}$.

Pour un gaz, la compressibilité est grande et fortement dépendante de la pression. De fait, on observe que le volume molaire d'une vapeur est inversement proportionnel à la pression en première approximation. En seconde approximation, on trouve expérimentalement que V_m est calculable avec une bonne précision par une relation de la forme suivante :

$$V_m = \frac{RT}{p} + B(T) \quad (5.10)$$

À titre d'exemple, on trouve pour l'azote gazeux :

$$B(T) = 39,5 - \frac{10^4}{T} - \frac{1,084 \cdot 10^6}{T^2} \quad (\text{T en Kelvin}) \quad (5.11)$$

où B est exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$. Cette relation fournit une bonne concordance avec l'expérience entre 140 K et 900 K, pour des pressions inférieures ou égales à 10^5 Pa (1 atm).

Les spécificités de l'état gazeux (vapeur) et de l'état liquide qui viennent d'être rappelées ne sont bien marquées que pour des températures inférieures à une température particulière appelée **température critique** T_C , et pour des pressions inférieures à une pression particulière appelée **pression critique** p_C . Ces deux valeurs critiques sont caractéristiques du fluide considéré comme on peut le voir sur la Figure 5-6 dans le cas du dioxyde de carbone :

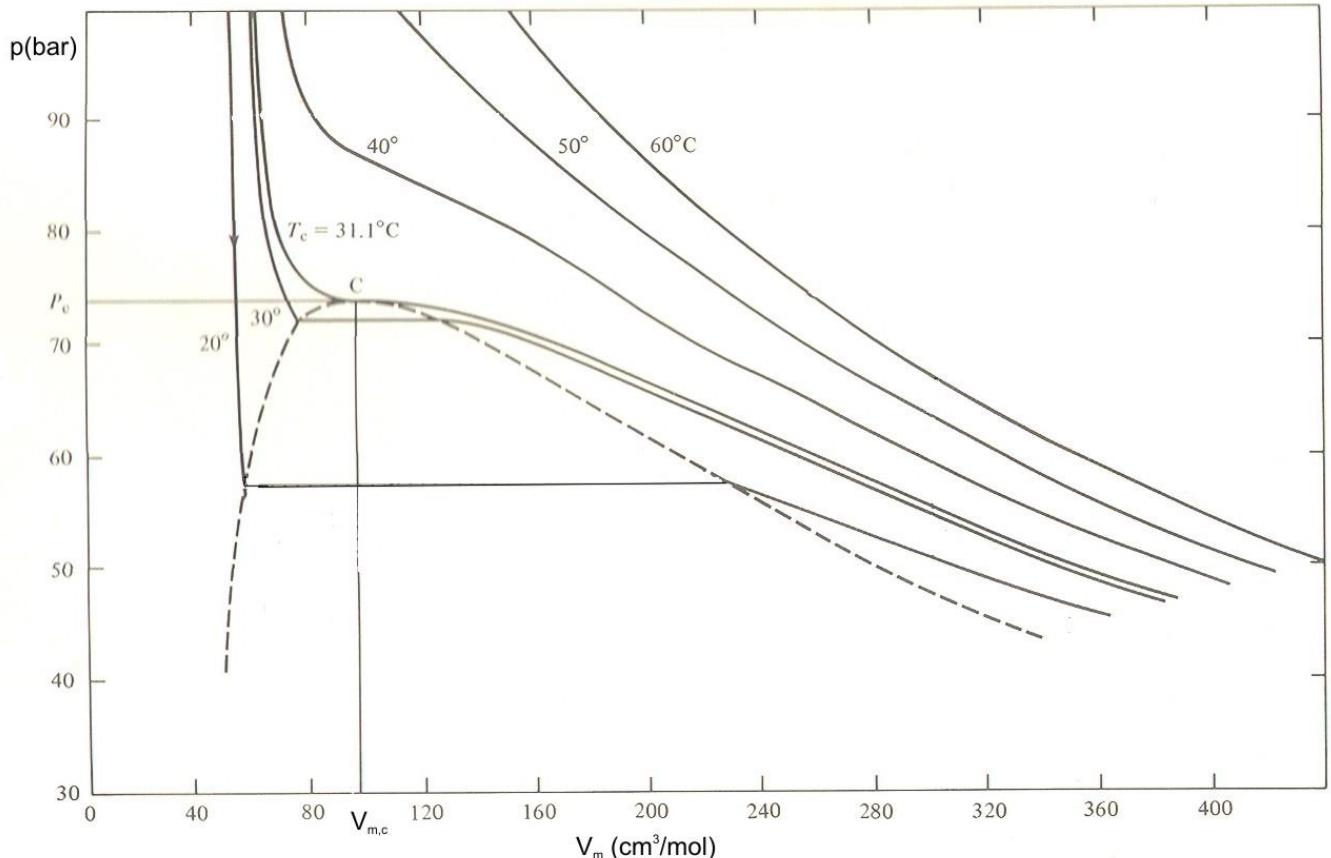


Figure 5-6 : diagramme (p, V_m) montrant quelques isothermes du dioxyde de carbone CO_2 . On peut noter les données du point critique : $P_C = 73,8 \text{ bar}$, $V_{m,C} = 94,9 \text{ cm}^3/\text{mole}$ et $T_C = 31,1^\circ\text{C}$ (d'après Lupis cité en référence).

On remarque que les isothermes se classent en deux groupes suivant que leur température est supérieure ou inférieure à T_C . Lorsque le volume molaire est assez grand (côté droit de la Figure 5-6), il est bien connu que les isothermes de ces deux groupes ont approximativement l'allure d'hyperboles équilatères : $p \cdot V_m = f(T)$. Lorsque le volume molaire diminue, les formes des isothermes des deux groupes deviennent très différentes. Dans le groupe caractérisé par $T > T_C$, la pression varie de façon continue et régulière avec V_m ; la fonction $p(V_m)$ est continue, à dérivée première continue.

D'un point de vue physique l'absence de discontinuité de V_m implique l'absence de transition du premier ordre⁴⁷, donc de changement d'état physique. La courbe $p(V_m)$ est associée à un seul état, quelle que soit la pression : **l'état fluide supercritique**. Au contraire, dans le groupe caractérisé par $T < T_C$, les isothermes se composent de trois parties mathématiquement différentes. La partie centrale est rectiligne, horizontale et correspond au domaine diphasé limité par le liquide et la vapeur saturés. La partie située à faible volume molaire correspond au liquide seul et la partie située à grand volume molaire à la vapeur seule. L'isotherme critique $T = T_C$ sépare les deux groupes de courbes $p(V_m)$; pour cette isotherme, la partie rectiligne se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale. Sur la Figure 5-6, la courbe centrale en forme de « cloche » (en trait tireté) matérialise le lieu des points représentant les phases liquide et vapeur en équilibre deux à deux à une température donnée et est **appelée courbe de saturation**. À gauche de cette courbe, correspondant au liquide saturé, se trouve le domaine du **liquide comprimé** (ou **sur-refroidi**), et à droite le domaine de la **vapeur surchauffée**. Le point d'inflexion de l'isotherme critique est aussi le sommet de la courbe de saturation. En ce point, le liquide et la vapeur ne se distinguent plus l'un de l'autre ; en particulier ils ont le même volume molaire ($V_{m,C} = 94,9 \text{ cm}^3/\text{mole}$ pour CO₂).

Quand on considère une des isothermes du groupe $T < T_C$ de la Figure 5-6, on est amené à conclure qu'il est impossible de faire passer le fluide, par un processus isotherme, de l'état liquide à l'état gazeux ou inversement, autrement qu'en provoquant une transformation durant laquelle deux phases distinctes coexistent : le liquide et la vapeur. Au contraire, si l'on s'autorise à jouer non seulement sur la pression mais aussi sur la température, il est possible de faire passer le fluide de l'état gazeux à une température donnée à l'état liquide à cette même température par une transformation continue durant laquelle il n'y a jamais qu'une seule phase présente. Il suffit pour cela de contourner le point critique dans le domaine des pressions supérieures à p_C . Ainsi, malgré la grande différence apparente de comportement de la vapeur et du liquide, il est possible de passer continûment de l'un à l'autre.

Ce fait d'expérience a pu être interprété comme un indice que ces deux états macroscopiques d'un même fluide pouvaient être décrits à l'échelle microscopique à l'aide des mêmes concepts, en particulier celui des forces intermoléculaires dérivant d'un potentiel. Une des formes de potentiel les plus couramment utilisées est celle du **potentiel de Lennard-Jones** qui s'exprime selon (5.12) :

⁴⁷ La transition du 1^{er} ordre implique une discontinuité des dérivées premières du potentiel chimique de part et d'autre part de la température de transition due au fait que ΔV_m et ΔH_m sont non nuls pour ces transitions (voir G. Lesoult, §12.3 de l'ouvrage cité en référence).

$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (5.12)$$

où ε_0 désigne une constante positive qui a la dimension d'une énergie, σ une autre constante positive appelée diamètre de collision et r la distance entre deux molécules qui interagissent⁴⁸. Dans le cas de l'argon, on obtient l'évolution suivante :

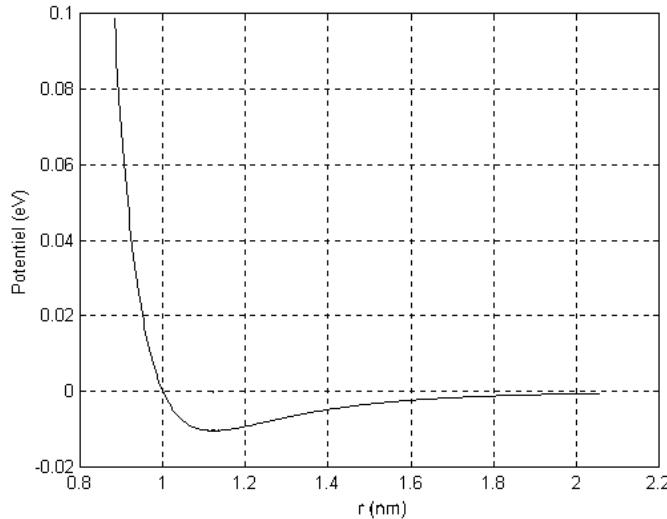


Figure 5-7 : potentiel de Lennard-Jones dans le cas de l'argon. La distance entre les deux atomes à l'équilibre est $r_{eq}=1,122$ nm.

Le premier terme de la relation (5.12) rend compte des interactions répulsives à très courte distance mises en jeu dans les chocs quasi-élastiques entre molécules de vapeur par exemple ; le second terme permet de rendre compte des interactions attractives qui sont à l'origine de la cohésion mécanique de la phase condensée liquide.

5.3.2 Établissement des équations d'état des fluides simples

À partir des considérations évoquées précédemment, certains physiciens⁴⁹ ont proposé de traduire ces interactions grâce à une seule et même équation, dite équation d'état d'un fluide pur de forme générale $F(V_m, p, T)=0$. Plusieurs équations d'état sont progressivement proposées, en particulier l'équation de *Van der Waals* établie par le physicien du même nom :

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT \quad (5.13)$$

⁴⁸ $\varepsilon_0 = 0,04$ eV et $\sigma = 0,335$ nm dans le cas de l'argon gazeux.

⁴⁹ On se reportera aux travaux de G.A. Hirn et bien sûr J.D. Van der Waals à l'origine de l'équation qui porte son nom et qui est exposée pour la première fois dans sa thèse de doctorat en 1873.

où a et b sont des constantes caractéristiques de la substance pure considérée. Bien que très approximative pour des conditions de pression et de température éloignées des conditions critiques, cette équation fournit une description qualitative utile du comportement à la fois du liquide et de la vapeur. Depuis, de nombreuses équations empiriques ou semi-empiriques ont été proposées pour décrire plus finement le comportement réel des deux états. On peut citer :

L'équation d'état de *Berthelot* :

$$p = \frac{RT}{(V_m - b) - \frac{a}{TV_m^2}} \quad (5.14)$$

L'équation d'état de *Dieterici* :

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} \exp\left[-\frac{a}{RTV_m}\right] \quad (5.15)$$

L'équation d'état du *Viriel* :

$$p = \frac{RT}{V_m} \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right] \quad (5.16)$$

où $B(T)$, $C(T)$ sont dépendants de T et sont appelés les coefficients du *Viriel*. Enfin une relation récente appelée équation d'état *RKS*⁵⁰, qui est une forme généralisée de l'équation de *Van der Waals*, est fournie en (5.17) :

$$p = \frac{R_i T}{v^* - b} - \Omega_A \frac{R_i^2 T_c^2}{p_c v^* (v^* + b_1)} \left[1 + \left(0,48 + 1,547\omega - 0,176\omega^2 \right) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (5.17)$$

avec v^* le volume massique corrigé (voir *infra*), $\Omega_A = 0,42748$, R_i la constante des gaz parfaits massique dont la valeur dépend du fluide étudié⁵¹. Les grandeurs p_c , T_c et ω correspondent respectivement à la pression critique, à la température critique et au facteur acentrique du fluide

⁵⁰ *RKS* pour Redlich-Kwong-Soave : équation d'état cubique établie par O. Redlich et J. Kwong et généralisée par G. Soave dont les articles sont cités en référence.

⁵¹ $R_i = \frac{83,14}{M_i}$ bar.dm³.K⁻¹.kg⁻¹ avec M_i la masse molaire du fluide i en grammes par mole.

considéré⁵². Le paramètre b correspond au covolume (en dm^3/kg), c'est-à-dire au volume propre des atomes ou molécules constituant le fluide et en dessous duquel il ne peut être diminué quelles que soient les conditions appliquées au fluide. Le covolume est approché par la relation suivante :

$$b = \frac{R_i T_c}{8 p_c} \quad (5.18)$$

Le paramètre b_1 (en dm^3/kg) est donné par la relation suivante :

$$b_1 = 0,005072 \frac{R_i T_c}{p_c} \quad (5.19)$$

Le tableau fourni en Figure 5-8 reporte quelques valeurs de variables critiques et le facteur acentrique pour quelques fluides les plus communément rencontrés dans les machines industrielles :

Fluide	$p_c(\text{atm})$	$v_c(\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	$T_c (\text{K})$	ω	$C(\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$
H_2	12,77	32,750	32,99	-0,22	-
CH_4	45,6	6,169	190,6	0,011	-
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{R}290)$	41,93	4,513	369,83	0,153	-
H_2S	88,46	2,734	373,40	0,09	-
$\text{CO}_2(\text{R}744)$	72,84	2,157	304,1	0,225	0,5
H_2O	220,9	3,154	647,3	0,343	0,8
$\text{NH}_3(\text{R}717)$	111,5	4,265	405,4	0,25	0,65

Figure 5-8 : exemples de valeurs critiques ainsi que les valeurs associées du facteur acentrique ou du volume correctif C pour quelques fluides (d'après P.W. Atkins et R. Privat cités en référence).

Cette équation restitue de façon très satisfaisante les valeurs de pressions associées aux équilibres diphasés liquide-vapeur à température donnée. En revanche, elle souffre d'un défaut majeur : elle restitue mal les propriétés volumiques. Les volumes massiques v calculés sont toujours plus grands que les valeurs expérimentales. Heureusement, il apparaît que l'écart est sensiblement constant pour un fluide donné : il suffit donc d'appliquer une correction volumique ; c'est-à-dire de pratiquer une translation le long de l'axe des volumes pour améliorer considérablement l'accord entre valeurs expérimentales et valeurs calculées. Cette correction a été intégrée dans l'équation d'état (5.17) via le volume massique corrigé $v^* = v + C$ où C est le volume correctif considéré pour le fluide. Dans le cas présenté ci-dessous (dioxyde de carbone), ce facteur correctif est de $0,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

⁵² Le facteur acentrique ω caractérise la symétrie de la molécule de fluide, il est faible pour les molécules s'approchant d'une forme sphérique et augmente pour celles de forme « allongée ». Il peut être évalué selon la relation :

$$\omega \approx -\log \left(\frac{p_{sat}(T = 0,7T_c)}{p_c} \right) - 1$$

Dans le cas du dioxyde de carbone, la Figure 5-9 représente l'évolution $p(v,T)$ pour différentes températures, obtenue en utilisant l'équation d'état RKS :

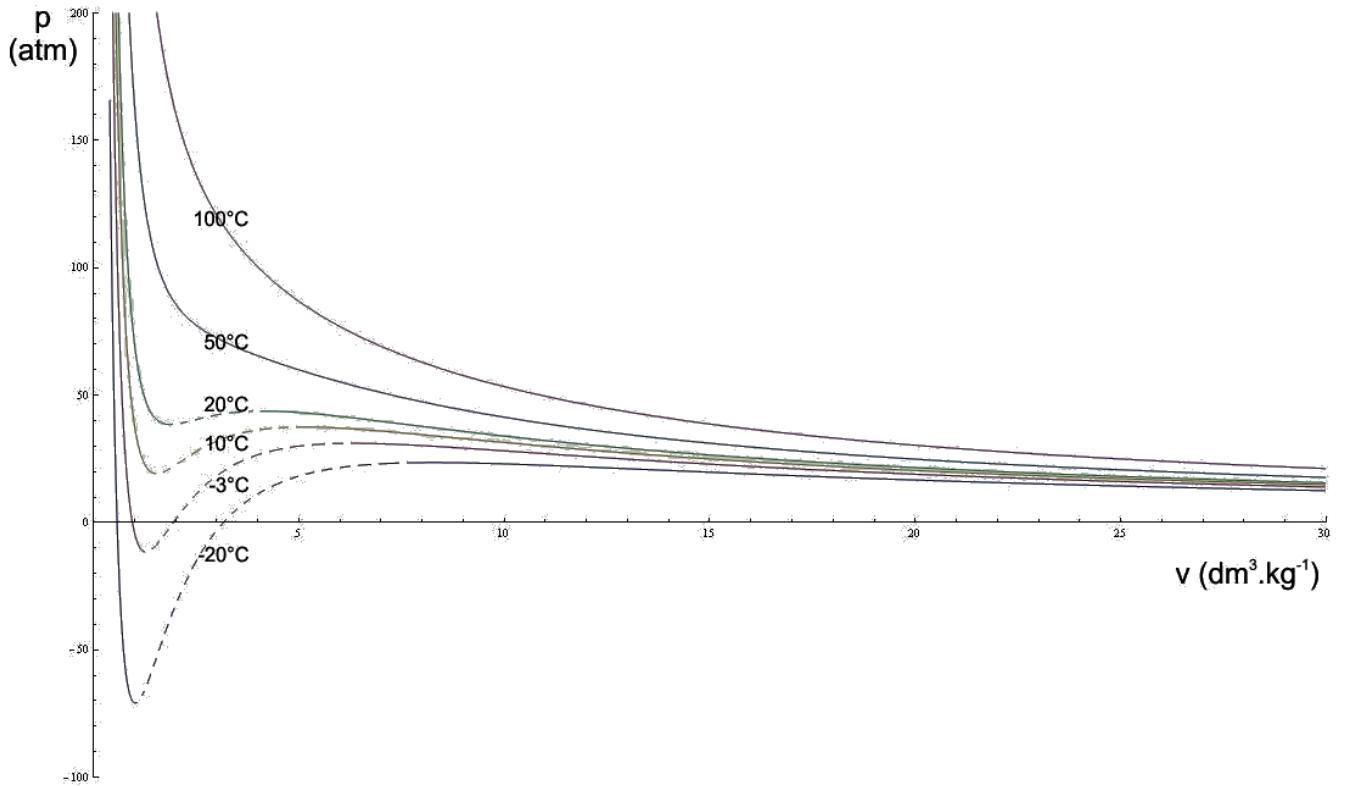


Figure 5-9 : isothermes $p(v)$ pour le fluide CO_2 tracées selon l'équation RKS donnée en (5.17)
 $p_c = 72,84 \text{ atm}$, $T_c = 304,1 \text{ K}$, $b = 0,9858 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}$, $b_1 = 0,04 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}$, $C = 0,5 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}$, $\omega = 0,225$ et $R_i = 1,889 \text{ atm}.\text{dm}^3.\text{K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Pour des pressions faibles, on retrouve des volumes massiques importants caractéristiques de la phase gazeuse. Au contraire, pour des volumes massiques plus faibles, les variations de pressions sont très importantes et caractéristiques du comportement du fluide CO_2 liquide pratiquement incompressible. Les valeurs intermédiaires de volume massique correspondent à une évolution de $p(v)$ à pente positive représentée en trait tireté sur la Figure 5-9 et que nous allons étudier plus précisément dans le paragraphe suivant.

5.4 Stabilité d'un fluide par rapport à des fluctuations de densité

Nous avons vu dans le paragraphe 5.2 que la fonction caractéristique $(F + \Omega)$ était minimale pour un fluide considéré à température constante et dans un état d'équilibre stable. Si l'on s'intéresse à cette stabilité par rapport à des fluctuations de densité (donc de volume massique), nous cherchons à étudier les minima de $(F + \Omega)$ en fonction du volume V à température fixée. Exprimons successivement la condition d'équilibre puis la condition de stabilité.

La condition d'extremum de la fonction caractéristique s'exprime par :

$$\frac{\partial(F + \Omega)}{\partial V} = 0 \quad (5.20)$$

Si l'on se reporte au paragraphe 5.2 on arrive à :

$$\frac{\partial F}{\partial V} + p_{ext} = 0 \quad (5.21)$$

Connaissant la définition de l'énergie libre F rappelée Figure 5-2, on obtient :

$$p = p_{ext} \quad (5.22)$$

Cela implique que pour un équilibre du fluide, la pression interne est égale à la pression extérieure⁵³. On doit ensuite exprimer le fait que cet extremum soit également un minimum pour caractériser un équilibre stable :

$$\frac{\partial^2(F + \Omega)}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{1}{\chi_T V} > 0 \quad (5.23)$$

où χ_T est le coefficient de compressibilité isotherme du fluide (voir (5.9)). Le système est donc en équilibre stable par rapport à des fluctuations de densité si et seulement si le coefficient de compressibilité isotherme χ_T est supérieur à 0. Sur la Figure 5-9, les parties des courbes représentées en traits pleins satisfont à cette condition, on a affaire à des états d'équilibre non instables. Au contraire, les zones en trait tireté correspondent à $\chi_T < 0$ donc à des états d'équilibre instables de la matière inaccessibles à l'étude expérimentale.

Si on relie l'ensemble des points correspondant à la limite des états d'équilibre instables/stables pour les différentes isothermes dans le diagramme (p, v) , on distingue deux zones schématisées sur la Figure 5-10 : la zone hachurée correspondant aux états d'équilibre instables du fluide et appelée **lacune de stabilité**, et la zone supérieure à cette lacune correspondant à des états d'équilibre **non instables** du fluide :

⁵³ On rejoint ici une notion d'équilibre mécanique simple.

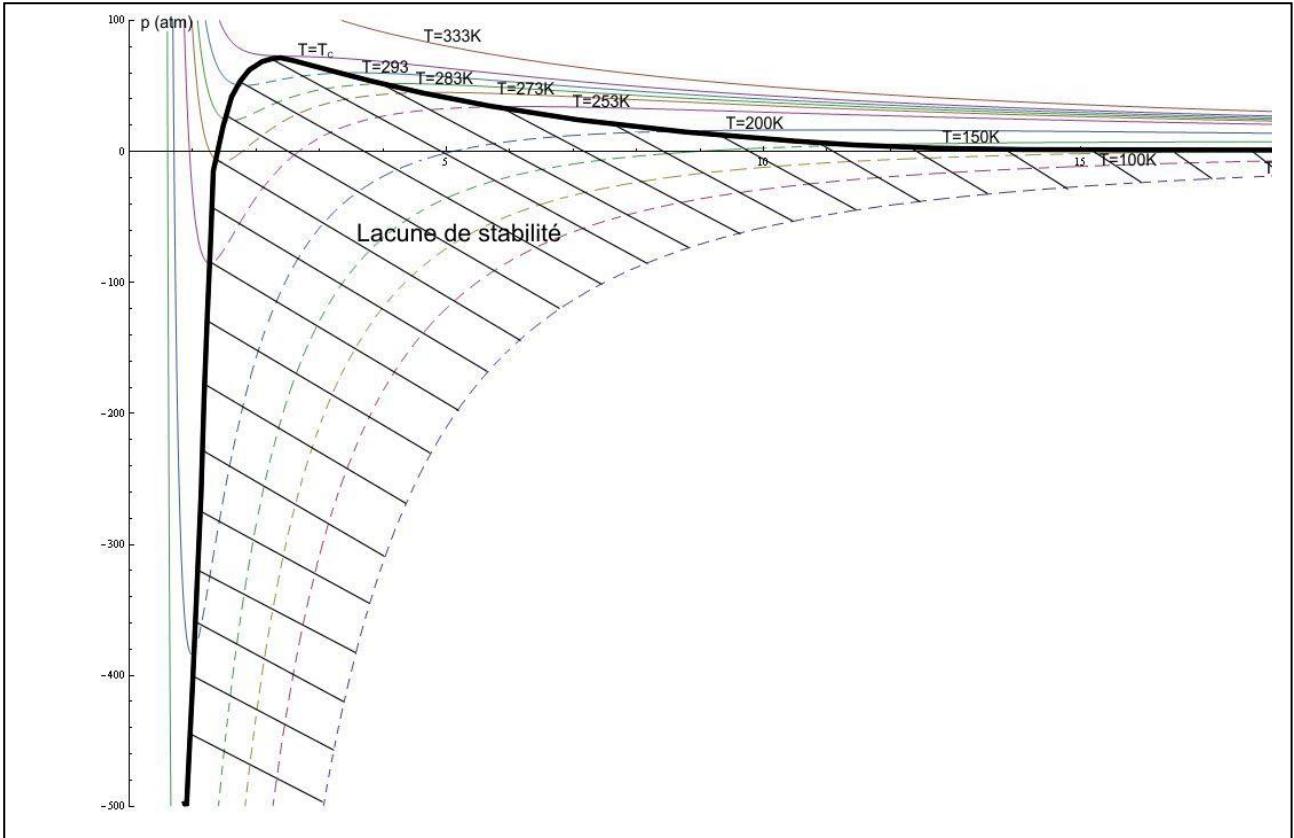


Figure 5-10 : mise en évidence de la lacune de stabilité pour CO₂ à des températures inférieures à T_c.

Il est important de noter sur ce graphe que l'isotherme $T = 0\text{K}$ constitue une limite absolue que le fluide ne peut évidemment franchir. On peut également remarquer que pour une température assez basse, il n'est pas impossible de soumettre le liquide à des pressions négatives, c'est-à-dire à une tension hydrostatique (cas des isothermes $\leq 283\text{ K}$ sur la figure ci-dessus). Cette possibilité de réaliser pratiquement un système comportant une phase liquide soumise à une pression négative a pour origine physique l'existence des forces intermoléculaires attractives à courte distance déjà évoquées lors de la description de la Figure 5-7.

Pour faire plus précisément la distinction entre les différents états d'équilibre présentés ci-dessus, il est ici utile de tracer la fonction caractéristique ($F + \Omega$) pour une isotherme donnée. À partir des équations (5.21) et (5.22), on peut écrire :

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -p \quad (5.24)$$

Soit en intégrant entre deux volumes V_0 et V :

$$F = F_0(T) + \int_{V_0}^V -pdV \quad (5.25)$$

La fonction caractéristique $(F + \Omega)$ s'écrit donc finalement :

$$(F + \Omega) = F_0(T) + p_{ext}V + \int_{v_0}^v -pdV \quad (5.26)$$

L'intégration de (5.26) ne pose pas de problème sous réserve que V_0 soit supérieur ou égal au covolume b . Dans ces conditions et en fixant p_{ext} et T , on peut tracer la fonction caractéristique $(F + \Omega)$ en fonction du volume (le volume massique v sur la Figure 5-11). Pour $p_{ext} = 70$ atm, la fonction $(F + \Omega)$ fait apparaître un minimum unique v_1 ($1,2 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$). Il s'agit donc du seul état d'équilibre stable de CO₂ pour cette pression extérieure et pour $T = 283$ K. Pour toute autre valeur du volume massique v et toujours pour cette pression extérieure de 70 atm, le fluide n'est pas en équilibre et évoluera irrémédiablement vers cet état d'équilibre stable. Il est utile de noter que pour l'état d'équilibre stable défini à v_1 et conformément à l'équation (5.22) :

$$F + \Omega = F + p_{ext}V = F + pV = G \quad (5.27)$$

Lorsque la fonction caractéristique est à un extremum (dérivée nulle), comme c'est le cas pour $v = v_1$, elle s'identifie strictement à **l'énergie de Gibbs G**. On retrouve donc ici le résultat bien connu que, pour un système fermé à température constante et dont la pression est égale à la pression extérieure, l'état d'équilibre stable est caractérisé par une valeur minimale de G .

Si on analyse la fonction caractéristique pour la pression extérieure $p_{ext} = 30$ atm, on note la présence de deux minima ($v_2 = 1,4 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $v'_2 = 13,8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) et d'un maximum ($v''_2 = 2 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$). Les deux minima correspondent à des états d'équilibre stables et compte tenu de ce qui a été énoncé précédemment, la fonction caractéristique pour ces deux volumes massiques v_2 et v'_2 et **uniquement ceux-ci**, correspond strictement aux énergies de Gibbs $G_2(p = p_{ext}, T = 283 \text{ K})$ et $G'_2(p = p_{ext}, T = 283 \text{ K})$.

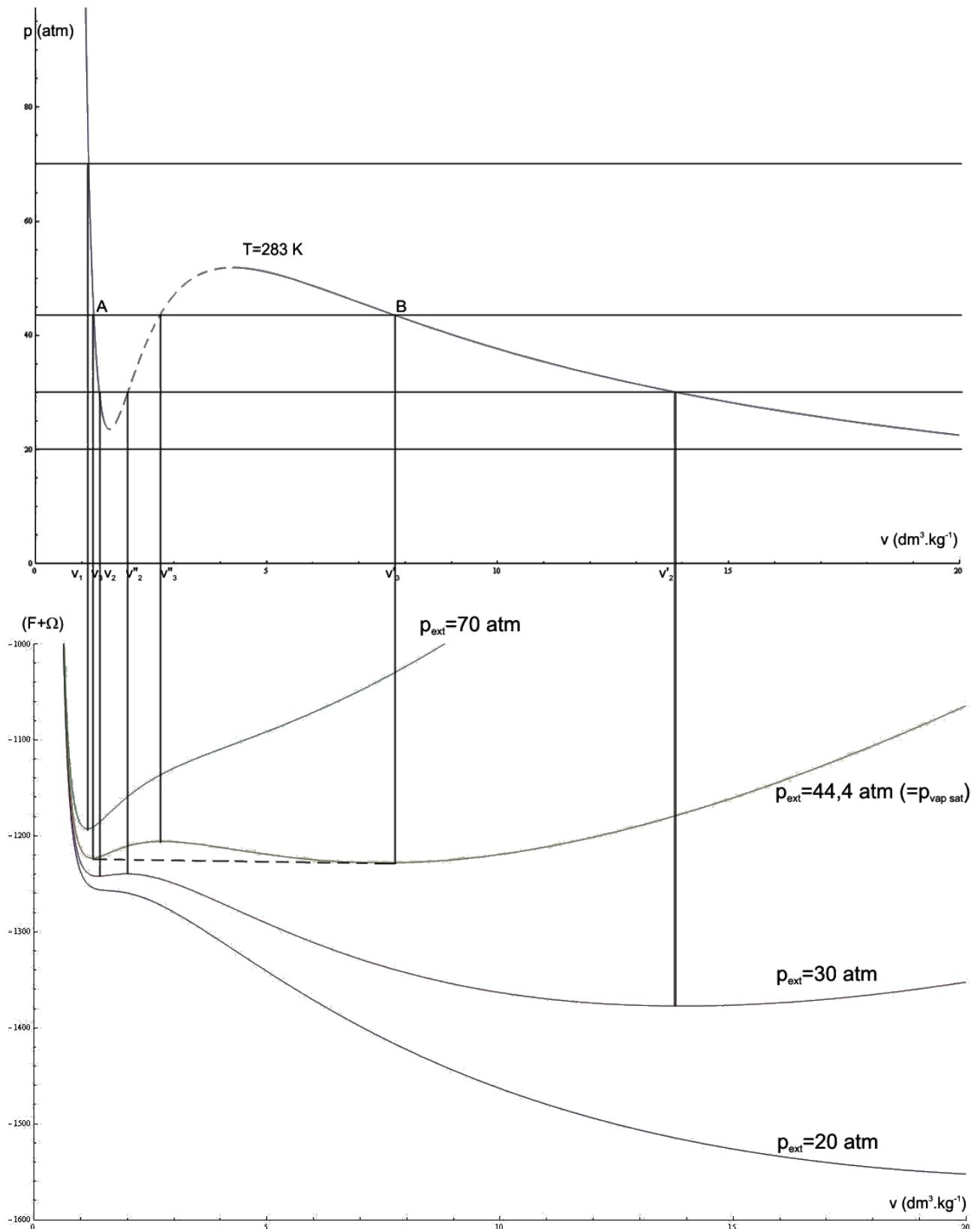


Figure 5-11 : évolution de la fonction caractéristique $(F + \Omega)$ en fonction de v pour l'isotherme $T = 283 \text{ K}$ du dioxyde de carbone pour différentes valeurs de la pression extérieure p_{ext} .

On note de plus que G'_2 est inférieure à G_2 ce qui signifie que le fluide de volume massique v'_2 est dans un état d'équilibre plus stable que lorsqu'il se trouve dans l'état d'équilibre stable de volume massique v_2 . On parle alors **d'état d'équilibre métastable** pour ce dernier cas. Le maximum de la

fonction caractéristique situé à v''_2 implique $\chi_T < 0$ ce qui correspond à un état d'équilibre instable du fluide. On peut noter que pour ce maximum, on a encore $p = p_{ext}$. La fonction caractéristique $(F + \Omega)$ correspond de nouveau à l'énergie de Gibbs du fluide $G''_2(p = p_{ext}, T = 283 K)$. Sa position par rapport à G_2 et G'_2 confirme bien qu'il s'agit d'un état d'équilibre instable. Enfin, comme nous l'avions évoqué précédemment, cet état d'équilibre instable se trouve dans la zone pointillée de la fonction $p(v, T)$. Toute variation du volume massique v , lorsque le fluide se trouve v''_2 (perturbation de la densité), implique une rupture de l'équilibre et une évolution « catastrophique » vers un état d'équilibre stable : v_2 ou v'_2 selon le sens de la perturbation initiale de densité.

Il est intéressant d'analyser la fonction caractéristique pour $p_{ext} = 44,4$ atm. Cette valeur a été choisie car elle correspond à la **pression de vapeur saturante** du fluide CO₂ pour la température étudiée $T = 283$ K. Dans ce cas, la fonction caractéristique fait également apparaître deux minima à savoir v_3 ($1,16 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}$) et v'_3 ($7,4 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}$) qui se trouvent au même niveau. La fonction caractéristique correspondant strictement à l'énergie de Gibbs pour ces minima, on peut donc énoncer que ces deux états d'équilibre du fluide de volume massique v_3 et v'_3 correspondent au même potentiel chimique ($G_3 = G'_3$) ; l'un correspondant à une phase liquide (v_3) et l'autre à une phase vapeur (v'_3). Ils définissent donc de ce fait les points extrêmes du **palier diphasique** pour lequel le liquide et la vapeur sont en équilibre à cette température et pour cette pression. Ce palier peut donc être construit sur la courbe $p(v)$ en reliant ces deux points (segment AB sur la Figure 5-11). Enfin, le maximum de la fonction caractéristique correspondant à v''_3 , définit un état d'équilibre instable du fluide (situé dans la zone en trait tireté de la courbe $p(v)$) comme nous l'avions déjà observé pour $p_{ext} = 30$ atm. Pour terminer l'examen de l'évolution de la fonction caractéristique, lorsqu'on se place à $p_{ext} = 20$ atm, il n'existe qu'un minimum de $(F + \Omega)$ qui se trouve vers $22 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}$ (non visible sur la Figure 5-11) et qui correspond à un état d'équilibre stable de la vapeur du fluide.

Si l'on revient sur la courbe isotherme $p(v)$ à $T = 283$ K (Figure 5-11), on peut donc la scinder en trois parties distinctes en fonction de la stabilité du fluide. Pour un volume massique inférieur à v_3 ou supérieur à v'_3 , l'état d'équilibre le plus stable pour le fluide est un état homogène ; soit sous forme liquide (pour $v < v_3$) soit sous forme gazeuse (pour $v > v'_3$). Entre ces deux volumes massiques bornant le palier diphasique, trois branches doivent être distinguées : pour des volumes massiques correspondant à la branche en trait tireté de $p(v)$, le fluide est dans un état d'équilibre instable comme nous l'avions remarqué précédemment. Il existe de plus des états d'équilibre métastables (non instables) du fluide qui se trouve soit sous la forme liquide (quand le volume massique se situe entre v_3 et un volume correspondant à la pression la plus basse), soit sous forme vapeur (quand le volume massique se situe entre v'_3 et un volume correspondant à la pression la plus haute). Ces deux zones,

correspondant respectivement à du **liquide métastable** et à de la **vapeur sursaturée**, sont dessinées en trait continu.

La Figure 5-12 reporte de nouveau le cas du fluide CO_2 déjà étudiés *supra* où se superposent la lacune de stabilité déjà tracée Figure 5-10 et la courbe de saturation, c'est-à-dire l'ensemble des points constituant les extrémités des paliers diphasiques pour l'ensemble des isothermes entre -20°C et 30°C . La surface définie entre ces deux courbes correspond aux conditions de température et de volume massique pour lesquelles le fluide est dans un état d'équilibre non instable.

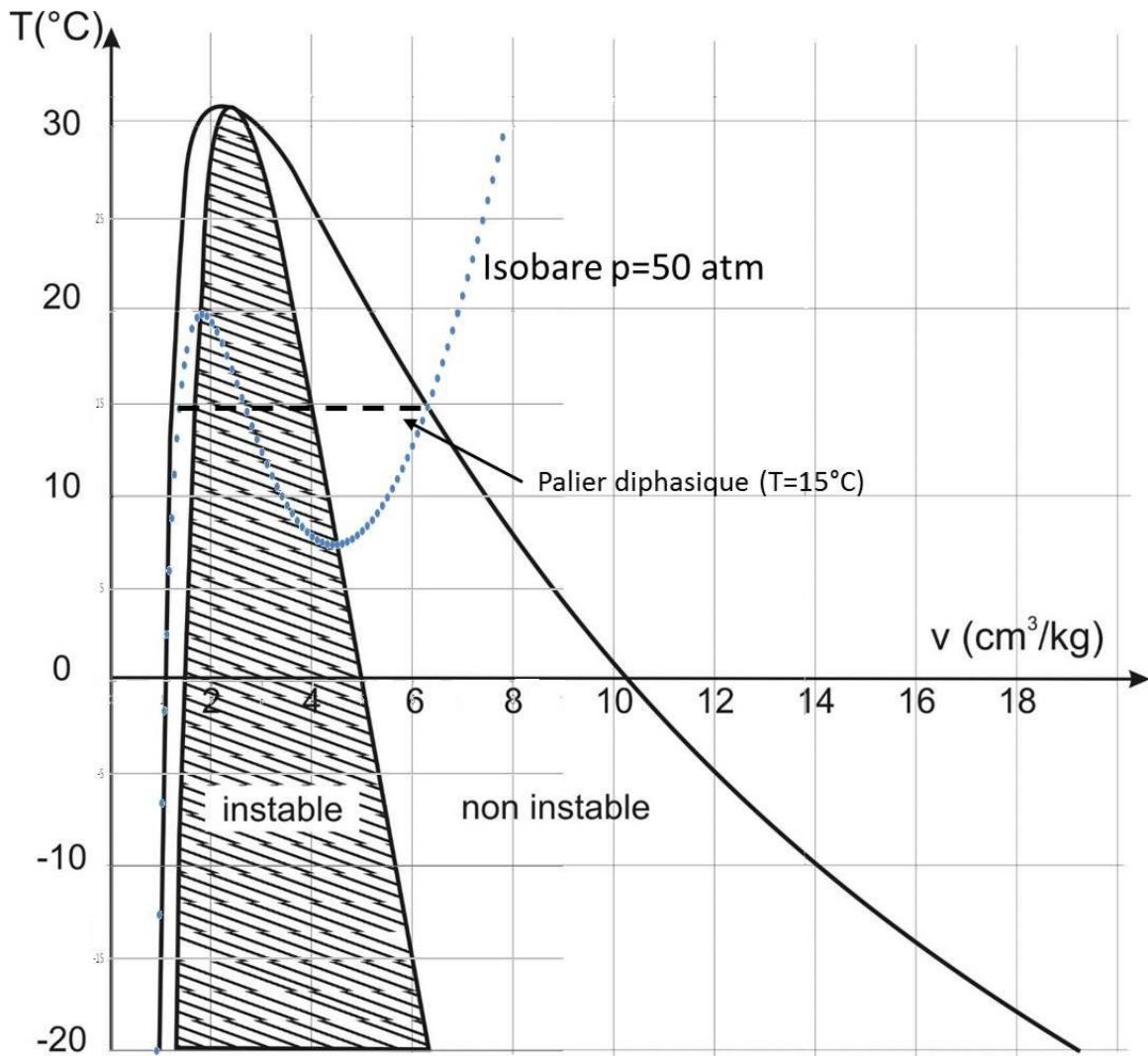


Figure 5-12 : lacune de stabilité et courbe de saturation pour le fluide CO_2 entre -20°C et $+30^\circ\text{C}$. L'isobare $p = 50 \text{ atm}$ a été tracée en utilisant la relation 5.17 (courbe en pointillés)

Il est important de se souvenir que lorsque le fluide reste monphasique, sa température à pression constante évolue selon la courbe pointillée (ici pour $p=50 \text{ atm}$) faisant apparaître les domaines de températures pour lesquels le fluide est métastable (non instable) et instable (zone hachurée).

5.5 Potentiel chimique d'un fluide réel pur

On sait que, pour trouver l'état d'équilibre le plus stable d'un système ne comprenant que le fluide unaire en question maintenu à pression et températures imposés, il suffit de chercher le minimum de la fonction énergie de Gibbs, donc de connaître le potentiel chimique du fluide en fonction des variables p et T pour les différents états possibles : liquide et vapeur. On montre ici que l'équation d'état permet de calculer le potentiel chimique du fluide à une fonction additive près qui dépend de la seule variable température. L'existence de cette fonction additive traduit le fait que la connaissance de l'équation d'état ne suffit pas à connaître toutes les propriétés thermodynamiques du fluide. Cependant, en conditions isothermes, l'étude des états d'équilibre d'un système fluide dont on connaît l'équation d'état est possible.

Pour construire la fonction « potentiel chimique » d'un fluide pur à partir de son équation d'état, on peut considérer une transformation isotherme :

$$d_T \mu = d_T G_m = V_m \cdot dp \quad (5.28)$$

L'équation d'état permettant de calculer V_m en fonction de p et de T , il est possible d'intégrer la relation (5.28) entre deux pressions p_1 et p_2 :

$$\Delta_T \mu = \Delta_T G_m = \mu(T, p_2) - \mu(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V_m \cdot dp \quad (5.29)$$

Il est donc possible de calculer le potentiel chimique du fluide en fonction de la pression à température imposée, à une constante additive près ne dépendant que de T , bien entendu, à partir de la connaissance de l'équation d'état liant V_m à p . Les équations d'état répertoriées équations (5.13), (5.14), (5.15), (5.16) et (5.17) peuvent se mettre sous une forme simple faisant apparaître le **facteur de compressibilité Z** défini par :

$$Z = \frac{p \cdot V_m}{RT} \quad (5.30)$$

Z tend évidemment vers 1 quand p tend vers zéro⁵⁴. Autrement dit, le comportement d'un fluide réel tend vers celui d'un gaz parfait lorsque la pression tend vers 0. Dans ce cas particulier, l'expression du potentiel chimique du gaz parfait (idéal) s'écrit :

⁵⁴ Lorsque $Z=1$, $V_m = V_m^{id}$ où V_m^{id} représente le volume molaire d'un gaz parfait (idéal).

$$\Delta_T \mu^{id} = \mu^{id}(T, p_2) - \mu^{id}(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \left[\frac{p_2}{p_1} \right] \quad (5.31)$$

On peut utiliser la propriété asymptotique précédente pour mener explicitement le calcul du potentiel chimique d'un fluide réel. En effet, si on reprend l'expression (5.28), on peut l'écrire selon que le fluide est réel ou idéal :

$$d_T \mu = V_m dp \quad d_T \mu^{id} = V_m^{id} dp \quad (5.32)$$

Soit en les combinant et en faisant apparaître Z :

$$d(\mu - \mu^{id}) = RT(Z-1)d(\ln p) \quad (5.33)$$

Soit en intégrant entre $p_1 = p_{ref}$ et $p_2 = p$ et en faisant apparaître (5.31) :

$$\mu(T, p) = \mu(T, p_{ref}) + RT \ln \left[\frac{p}{p_{ref}} \right] + RT \int_{p_{ref}}^p (Z-1)d(\ln p) \quad (5.34)$$

La définition des conditions standard étant rappelées en annexe de ce chapitre et en choisissant les conventions suivantes : $p_{ref} = p^0 = 10^5 \text{ Pa}$, $\mu^{id}(T, p^0) = 0$, l'équation (5.34) peut s'écrire :

$$\mu(T, p) = RT \ln \left[\frac{p}{p^0} \right] + RT \int_0^p (Z-1)d(\ln p) \quad (5.35)$$

La Figure 5-13 montre le principe du passage d'une isotherme de l'équation d'état $V_m(p)$ à une isotherme $\mu_T(p)$. On peut voir les états stables et métastables correspondant à des branches concaves, ainsi que les états instables ; états correspondant à une branche convexe⁵⁵. Entre les points A et E, on peut noter que les potentiels chimiques du liquide et du gaz sont identiques, donc :

$$d_T \mu = V_m dp = 0 \quad (5.36)$$

Si l'on suit le trajet représenté par l'isotherme entre A et E, on doit donc avoir :

$$\int_{ABCDE} d_T \mu = \int_{ABCDE} V_m dp = 0 \quad (5.37)$$

⁵⁵ Concavité tournée dans la direction des potentiels chimiques croissants.

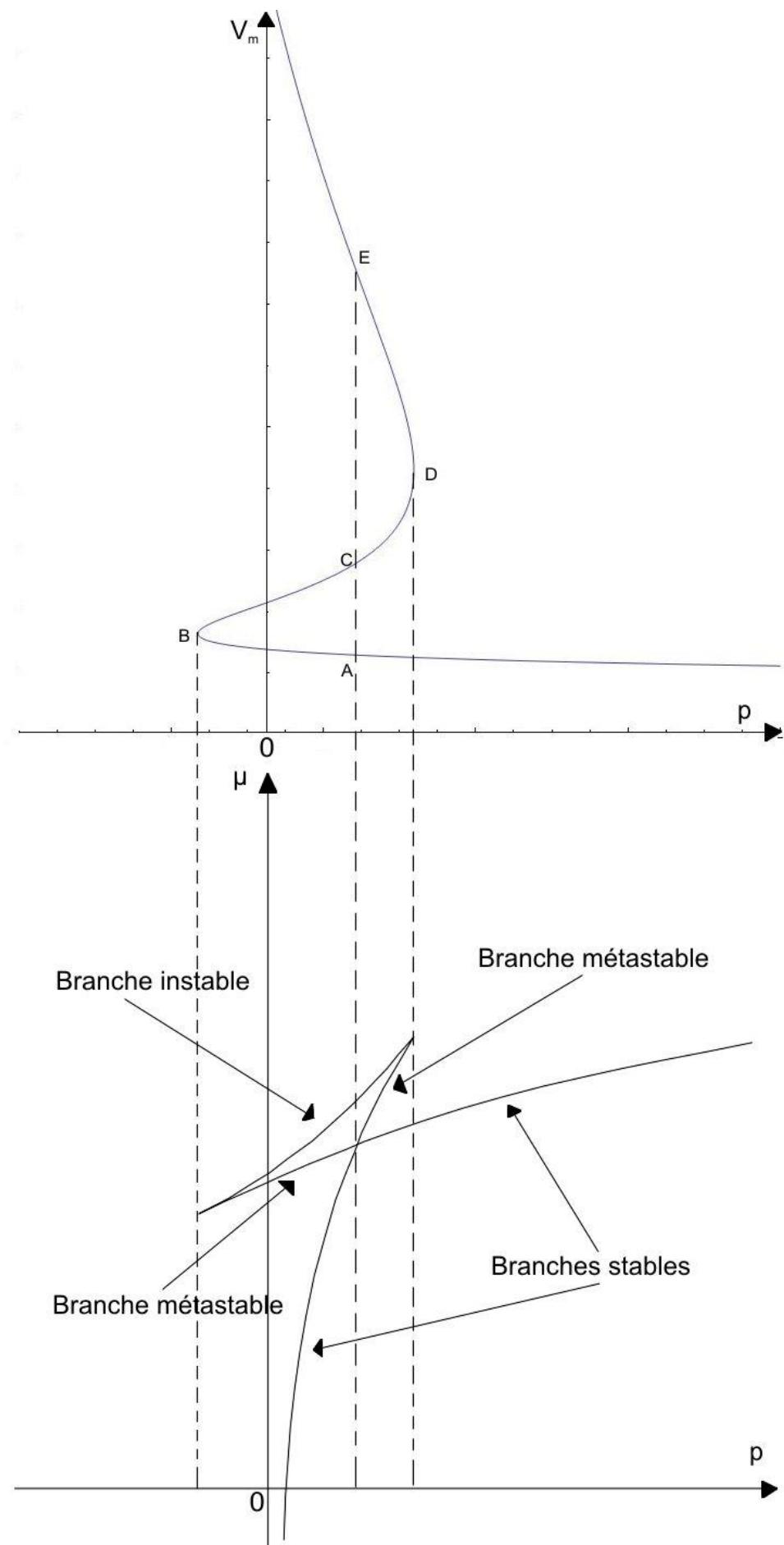


Figure 5-13 : diagramme schématisant la relation entre une isotherme $V_m(p)$ et $\mu(p)$ pour un fluide réel à une température où peuvent coexister liquide et vapeur.

Comme les aires (ABC) et (CDE) peuvent s'écrire :

$$\int_{ABC} V_m \cdot dp = \int_{AB} V_m \cdot dp + \int_{BC} V_m \cdot dp \quad (5.38)$$

$$\int_{CDE} V_m \cdot dp = \int_{CD} V_m \cdot dp + \int_{DE} V_m \cdot dp \quad (5.39)$$

L'égalité écrite en (5.37) impose donc que les intégrales (5.38) et (5.39) soient égales en valeur absolue et de signe opposée. En conséquence, le palier diphasique défini par le segment [ACE] est tel que les deux aires des triangles curvilignes (ABC) et (CDE) sont égales. Cette égalité constitue la règle du palier de Maxwell.

La Figure 5-14 montre quelques courbes $\mu_T(p)$ ainsi construites pour différentes températures dans le cas du dioxyde de carbone :

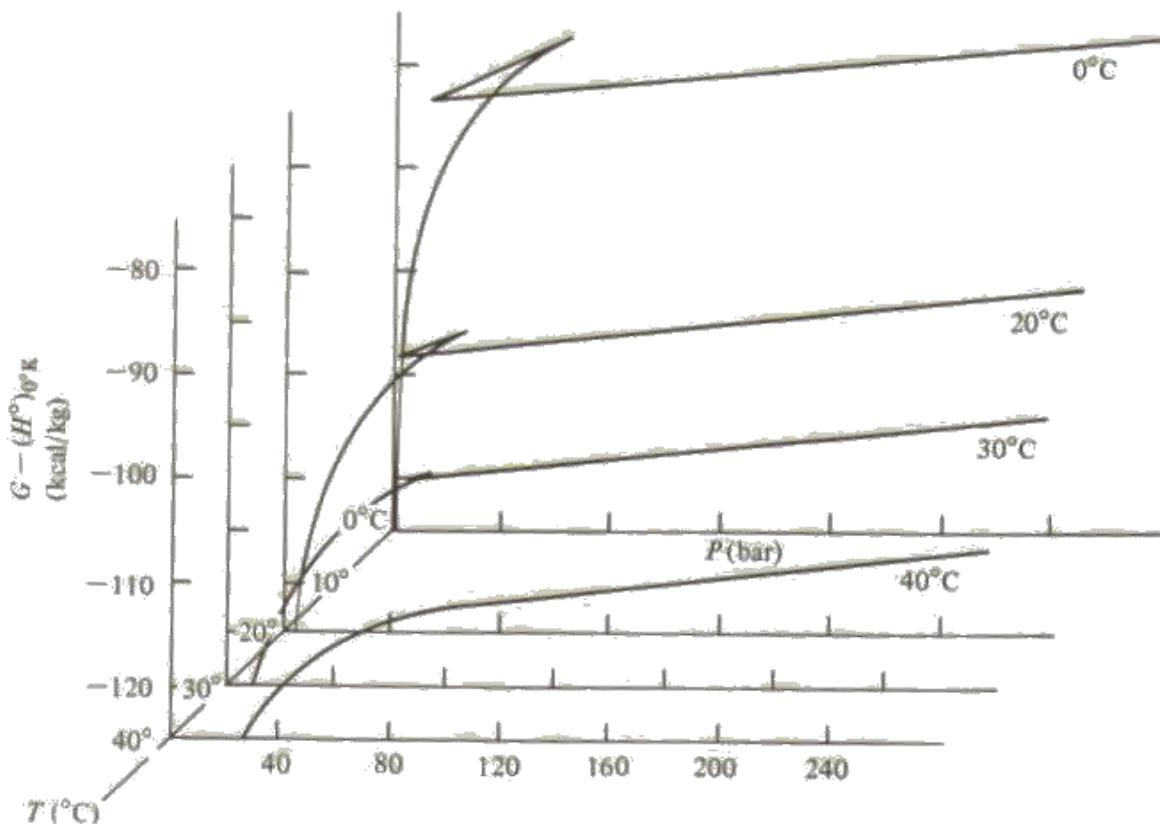


Figure 5-14 : coupes isothermes de la surface $\mu(T,p)$ pour CO_2 (d'après Lupis cité en référence).

Le graphe correspondant à la température $T = 40^\circ\text{C}$, supérieure à la température critique ($31,1^\circ\text{C}$), ne présente pas de points de rebroussement. Les graphes correspondant à des températures inférieures à la température critique présentent au contraire des points de rebroussement, une branche associée à des états instables, et deux branches associées à des états métastables, branches d'autant plus développées que la température est basse.

5.6 Annexe 1 : Etats standard d'un corps pur dans un état d'agrégation

Il est utile d'introduire le principe de la construction des tables et recueils de données thermodynamiques. Ces informations, que l'on trouve dans les bibliothèques sous forme de livres ou dans les banques de données, ont pour origine les résultats expérimentaux obtenus, traités et compilés par la communauté scientifique jusqu'à ce jour. Ces informations, quel que soit leur support (papier, informatique,...) sont irremplaçables pour décrire le comportement des substances qui sont mises en œuvre lors de l'élaboration des matériaux.

On conçoit aisément que les membres de la communauté scientifique aient dû accepter de se plier à un nombre minimal de règles communes pour présenter, échanger et comparer les résultats obtenus à l'origine par des procédures expérimentales *a priori* différentes. Parmi ces règles, les conventions aboutissant à la définition **des états standard** sont parmi les plus simples.

À une quantité donnée de matière pure, corps simple ou composé, sont associées diverses grandeurs thermodynamiques dont la valeur dépend des conditions physiques qui lui sont imposées : température, pression, champ de gravité, champ électrique, champ magnétique,... Sauf application particulière, la pratique courante permet de considérer que champ de gravité, champ électrique et champ magnétique sont invariables et fixés aux valeurs terrestres. Seules sont alors prises en compte les variables T et p . Compte tenu de ce qui précède, il est nécessaire de préciser à quelles conditions physiques, appelées conditions standard, et à quel état d'agrégation⁵⁶ se rapportent les grandeurs figurant dans les banques de données.

En ce qui concerne les conditions standard, le choix le plus simple fut arrêté : repérer les variations des diverses fonctions thermodynamiques à partir de la valeur que définissent, pour chacune d'elle, les grandeurs physiques terrestres normales soit :

Champ de gravité : $9,81 \text{ m.s}^{-2}$

Champ électrique : nul

Champ magnétique : 2.10^{-5} Tesla

Pression : 10^5 Pa

⁵⁶ Etat d'agrégation : extension de la notion d'état physique (gazeux, liquide ou solide) aux diverses variétés polymorphiques d'une substance.

La pression standard est notée p° . L'ensemble des conditions précédentes constitue les conditions standard. Il faut noter que la température ne figure pas parmi celles-ci.

On appelle grandeurs standard à T d'une substance pure dans un état d'agrégation donné, celles qui sont définies à cette température pour la substance placée dans les conditions standard. Les valeurs numériques des grandeurs thermodynamiques standard correspondantes sont repérées par l'indice supérieur « $^\circ$ ».

5.7 Références bibliographiques

C.H.P. Lupis « Chemical Thermodynamics of Materials » - North Holland Elsevier Science Publishing Co. New-York 1983.

P.W. Atkins “Chimie physique” volume 1 – Technique & Documentation Edition Lavoisier 1982.

Y.A. Cengel, M.A. Boles, M. Lacroix « *Thermodynamique, une approche pragmatique* », Chenelière McGraw-Hill – Canada 2008.

Redlich O. and Kwong J. “*On the Thermodynamics of Solutions. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions*” Chemical Reviews, 44, 233 (1949).

G. Soave “*Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*” Chem. Eng. Sci., 27, 1197 (1972).

R. Privat, « *Développement du modèle PPR78 pour décrire, comprendre et prédire les diagrammes de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétroliers* », thèse de doctorat INPL – ENSIC Novembre 2008.

G. Lesoult – Traité des Matériaux volume 5 « Thermodynamique des matériaux - *De l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures* » - Presses Polytechniques et Universitaires Romandes – Lausanne 2010.

JP. Corriou – «Diagrammes thermodynamiques » - Techniques de l'Ingénieur J1026 - 1985.

Exercice(s) d'assimilation

➤ Equation d'état réduite

L'équation d'état de Van der Waals s'écrit :

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

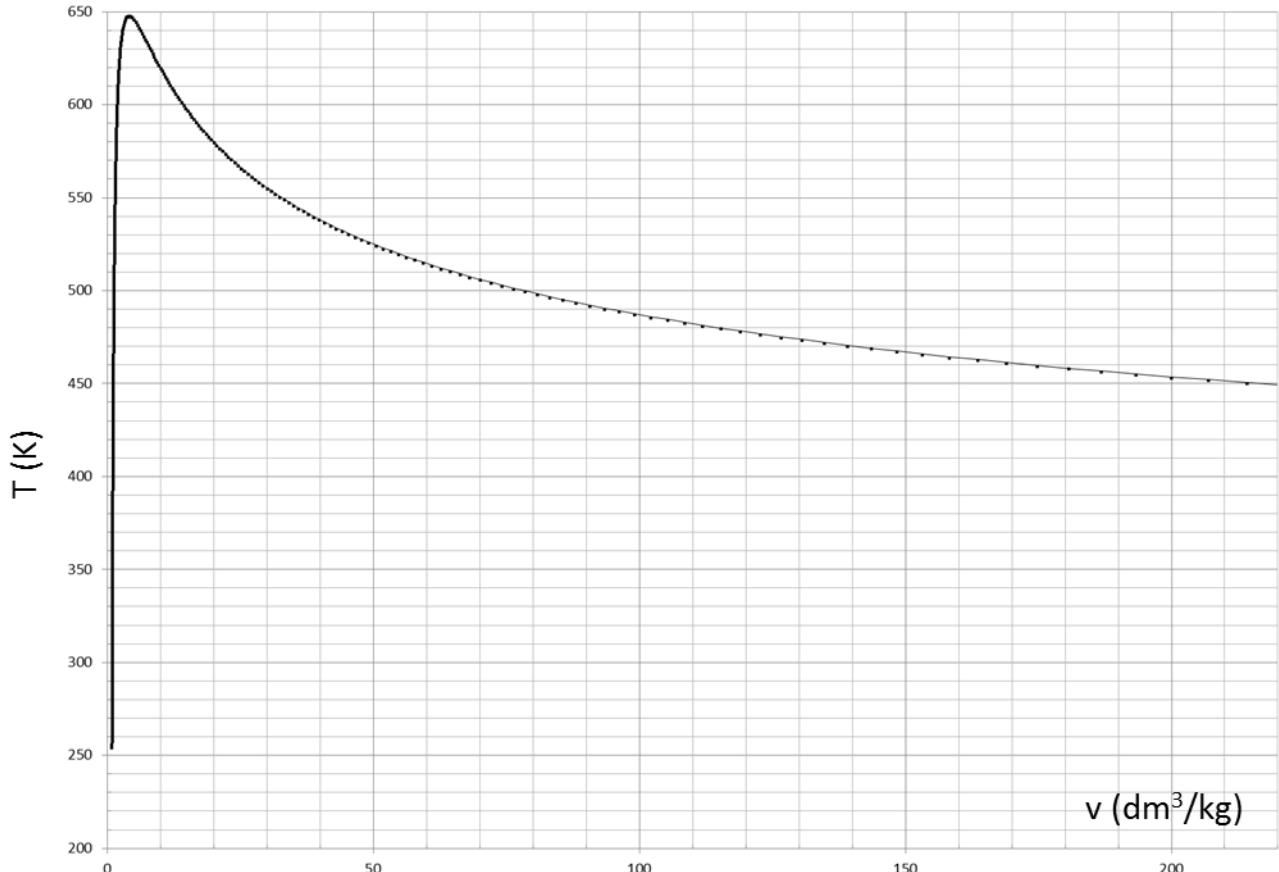
Déterminer les coefficients a et b en fonction des paramètres critiques p_c , T_c , $V_{m,c}$. En déduire l'expression de l'équation d'état uniquement en fonction des grandeurs adimensionnelles pression réduite ($p_R = p/p_c$), température réduite ($T_R = T/T_c$) et volume molaire réduit ($V_{m,R} = V_m/V_{m,c}$).

Quelques pistes de résolution :

Développer la dérivée seconde de la pression par rapport au volume molaire V_m . Exprimer cette dérivée seconde au point critique, en déduire une relation entre T_c et $V_{m,c}$. Utiliser cette relation dans l'équation de Van der Waals initiale appliquée au point critique. Faire apparaître p_R dans la relation obtenue précédemment.

➤ Utilisation de l'équation d'état RKS : cas de l'eau

La figure ci-dessous représente la courbe de saturation de l'eau dans le diagramme (T,v) :



- 1- En utilisant l'équation d'état RKS, superposer au graphe ci-dessus l'évolution isobare du fluide monophasique « eau » pour une pression constante $p = 10$ atm.
- 2- En déduire la température de saturation T_{sat} pour la pression p

- 3- Pour cette même pression p , déterminer le domaine de température pour lequel la vapeur est dans un état métastable.
- 4- Pour cette même pression p , déterminer le domaine de masse volumique pour lequel le fluide monophasique « eau » est en équilibre instable.
- 5- En traçant plusieurs isobares issues de l'équation d'état RKS (entre 10 et 100 atm par exemple), tracer qualitativement la lacune de stabilité de l'eau sur le graphe précédent.
- 6- En recherchant les extrema (T,v) de la fonction RKS pour une pression $p'=1$ atm, déterminer la température minimale au-dessus de laquelle, la vapeur est non instable.

6 SURFACES ET INTERFACES

6.1 Introduction

Lorsque deux phases sont en contact, elles sont liées par une zone de transition qu'on appelle interface. Son épaisseur est en général de l'ordre de quelques distances intermoléculaires. Le nombre d'atomes contenus dans cette région est donc faible par rapport au nombre total des atomes du système⁵⁷. Certains phénomènes ne doivent pourtant leur existence qu'aux propriétés particulières de ces interfaces. Pour ne citer que ceux de la vie courante, notons la montée d'humidité dans les murs, la formation de mousses, de brouillards ou de pluies verglaçantes, l'alimentation des plumes de stylos. De manière générale, la présence d'interface influence significativement un certain nombre de phénomènes physico-chimiques : mouillage, montée capillaire, adsorption, collage mais aussi changement de phases, frittage, etc.

Nous avons vu à plusieurs reprises que les phases thermodynamiques étaient homogènes. Nous venons de constater que les frontières entre phases sont omniprésentes dans toutes les transformations de la matière, quelles qu'elles soient. Il est utile de décrire plus précisément ces frontières en spécifiant la nature des hétérogénéités et l'épaisseur des couches de transition qui leur sont associées. Étant donné les variables normales utilisées pour décrire des propriétés thermodynamiques des phases dans un système unaire, on peut ne considérer que les hétérogénéités de volume molaire et d'état d'agrégation. Le point commun de ces différentes hétérogénéités est l'existence d'une dissymétrie dans le champ de forces à courte distance auquel est soumis chaque atome dans la couche de transition.

L'exemple le plus évident de couche de transition est la surface d'un liquide séparant le liquide de sa vapeur dans le cas d'un système fluide pur en état d'équilibre diphasé à température donnée (Figure 6-1A). Nous avons déjà vu, à l'occasion de l'étude des fluides purs, que liquide et vapeur d'un même corps pur se distinguaient, dans les conditions habituelles, c'est-à-dire loin du point critique, par une grande différence de volume molaire. La question est de savoir comment passer, continûment ou non, du volume molaire de liquide au volume molaire de la vapeur à travers la couche de transition, étant donné que l'ensemble du système est placé à la même température et à la même pression (couche de transition plane).

⁵⁷ Sauf dans certains systèmes où le rapport surface/volume est élevé. C'est le cas des systèmes colloïdaux tels que les microémulsions ou les mousses par exemple.

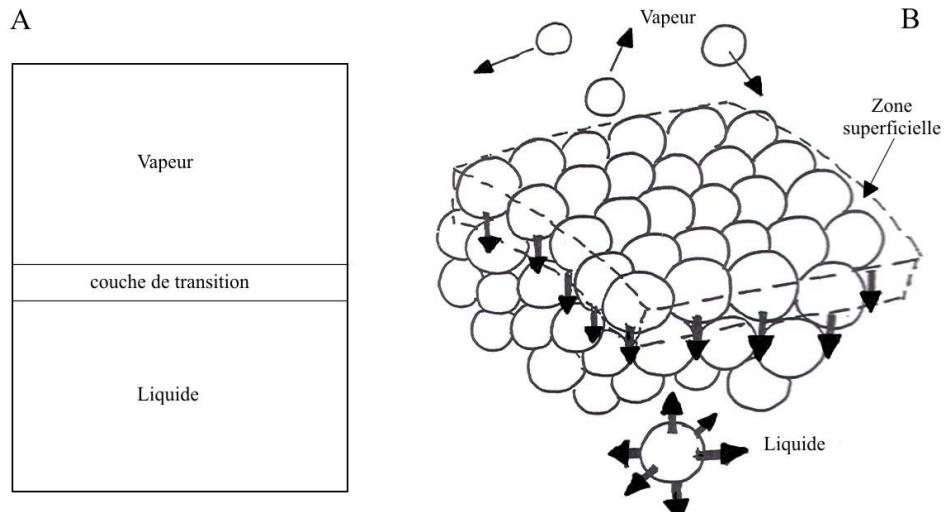


Figure 6-1: (A) représentation schématique de la couche de transition entre liquide et vapeur. (B) représentation du champ de forces à courte distance auquel sont soumises les molécules au sein du liquide d'une part, les molécules à la surface du liquide d'autre part (d'après G. Lesoult cité en référence).

Il est possible d'établir expérimentalement que l'épaisseur de la couche de transition entre liquide et vapeur est très faible, de l'ordre de 1 à 2 distances interatomiques ou intermoléculaires. Avec de telles dimensions, il est clair qu'on ne peut pas considérer la couche comme constituée d'un mélange diphasé, de composition variable, de liquide et de vapeur. Il faut tenir compte de la structure moléculaire de cette couche de transition. De ce point de vue, l'existence de cette couche d'épaisseur finie s'explique par l'agitation thermique qui fait que les molécules du liquide, voisines de sa surface libre en sortent et y reviennent incessamment. Il est de même pour les molécules de la phase vapeur qui continuellement, viennent s'insérer dans la couche de transition. Il y a ainsi tendance à la création d'une zone floue, dans laquelle d'ailleurs la distinction microscopique entre molécules de liquide et molécules de vapeur disparaît. Comme le schématisé la Figure 6-1B, les molécules (ou les ions, les atomes..) au sein du liquide, sont libres de se déplacer les unes par rapport aux autres et sont maintenues proches les unes des autres par des forces de cohésion. Chaque molécule est attirée par d'autres voisines de tous côtés. En moyenne, sur des temps très longs comparés aux périodes de vibration moléculaire, l'attraction est la même dans toutes les directions : chaque molécule est soumise à une force résultante nulle. À la surface, les molécules de liquide sont attirées vers l'intérieur et sur les côtés par leurs voisines mais il n'y a pas d'attraction vers l'extérieur (côté vapeur) pour compenser l'attraction vers l'intérieur (côté liquide). Les molécules de liquide de la couche de transition sont donc soumises à une force résultante d'attraction dirigée vers l'intérieur du liquide.

Il est aisé de généraliser ce concept dans le cas des interfaces entre deux phases où les volumes molaires, bien que différents, peuvent être du même ordre de grandeur. C'est le cas par exemple des interfaces solide/liquide où la couche de transition, très peu épaisse comme dans le cas précédent, est

constituée de molécules soumises à des forces dirigées vers le cristal. Cette fois, la dissymétrie des interactions n'est pas due à une différence importante du nombre d'interactions entre proches voisins mais surtout à une différence d'intensité des forces attractives dans chaque état⁵⁸.

De ces deux cas évoqués précédemment, nous pouvons intuitivement déduire que tout système constitué d'un fluide pur condensé en équilibre avec sa vapeur (ou d'un solide en équilibre avec le liquide correspondant) a tendance à minimiser sa surface pour compenser cette dissymétrie d'interactions. De façon corollaire, toute augmentation de la surface de ce fluide (ou de ce solide) consiste à amener des molécules présentes au sein du volume vers la surface ce qui nécessitera un apport d'énergie. C'est la notion de tension superficielle que nous abordons dans les paragraphes suivants.

6.2 Tension superficielle pour un système unaire monophasé

Pour introduire la notion de tension superficielle, considérons le dispositif schématisé sur la Figure 6-2 :

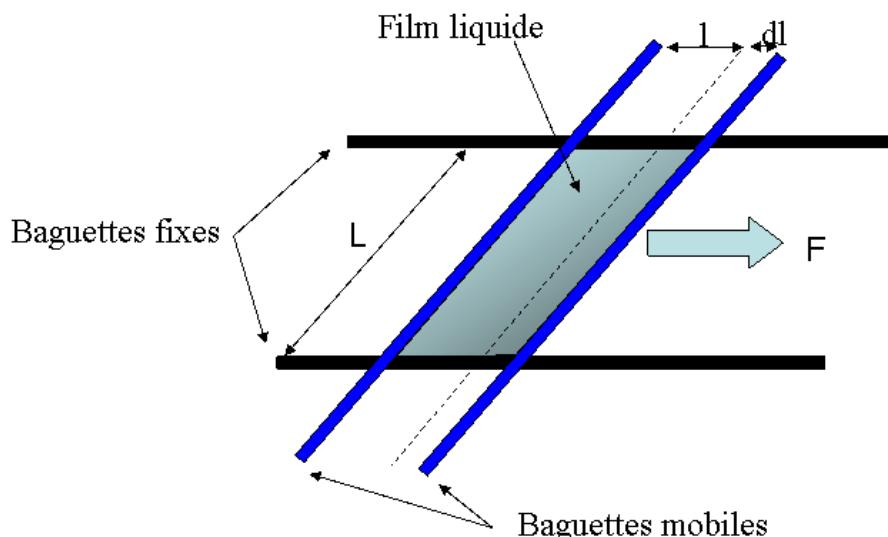


Figure 6-2 : dispositif permettant de provoquer une extension de la surface libre d'un liquide pur en équilibre avec sa vapeur.

Deux baguettes fixes, parallèles au plan de la figure, maintenues dans le même plan horizontal, et deux baguettes mobiles, perpendiculaires aux deux premières, reposant sur celles-ci et libres de glisser parallèlement à elles. Les quatre baguettes définissent un espace rectangulaire dans lequel il est possible de maintenir un film de liquide pur d'épaisseur de l'ordre de l'épaisseur des baguettes mobiles, soit quelques millimètres. Le matériau des baguettes est tel que les interactions subies par

⁵⁸ L'intensité des interactions entre atomes voisins est significativement différente entre l'état liquide et l'état solide.

les molécules de liquide à leur contact ne sont pratiquement pas différentes de celles qui sont subies par les molécules au sein du liquide ; en d'autres termes, le liquide mouille parfaitement les baguettes.

Définissons par la pensée le système fermé constitué du liquide et d'une masse de vapeur initiale en équilibre avec le film liquide. Dans l'état de départ, la distance entre les baguettes mobiles est l^o . En écartant les baguettes mobiles, on étire le film de liquide sur toute la largeur L définie par les deux baguettes fixes. Au fur et à mesure du mouvement, l'aire de la surface du liquide s'accroît. À l'échelle microscopique, l'extension de la surface implique que des molécules initialement situées au sein du liquide migrent vers la couche de transition ; là où le champ de forces auquel elles sont soumises n'est plus symétrique. L'entrée de chaque molécule dans cette couche correspond à un travail élémentaire à fournir contre les forces qui tendent à les ramener au cœur du liquide ; le travail d'extension de la surface est proportionnel au nombre de molécules supplémentaires à introduire dans la couche de transition⁵⁹.

Au niveau macroscopique, le travail mécanique à fournir $d^I W$ est proportionnel à la variation d'aire de la surface dA . C'est précisément le coefficient de proportionnalité qui est la grandeur appelée **tension superficielle** ; elle est notée γ :

$$d^I W = F \cdot dl = \gamma \cdot dA \quad (6.1)$$

avec $dA = 2 \cdot L \cdot dl$. Plus généralement, l'extension d'une surface dA s'accompagne d'une variation des volumes des trois zones adjacentes : la zone liquide, la zone interfaciale et la zone vapeur. Dans des conditions où la pression extérieure est constante, le travail total dW fourni au système pendant l'évolution est donné par (6.2) :

$$dW = d^I W - p_{ext} \cdot dV = -p_{ext} \cdot dV + \gamma \cdot dA \quad (6.2)$$

6.2.1 Cas d'un système unaire fluide comprenant une interface plane

On peut démontrer que dans un système composite diphasé maintenu à température T et pression p uniformes et constantes que la fonction caractéristique est l'énergie de Gibbs G . De ce fait, l'équilibre thermodynamique entre phases implique l'égalité des potentiels chimiques de l'espèce chimique unique dans les deux phases. Dans le cas d'un équilibre diphasé liquide/vapeur par exemple, on pourra écrire :

⁵⁹ On trouvera dans les cours SE131 et SE141 (FICM2A – E. Plaut) des éléments sur la mécanique de la tension de surface.

$$\mu^{liq}(T, p) = \mu^{vap}(T, p) \quad (6.3)$$

Examinons à présent les échanges énergétiques lors d'une transformation réversible du système diphasé. Cette transformation étant réversible et le système étant à température uniforme, il n'est le siège d'aucune génération d'entropie et l'échange de chaleur s'écrit :

$$dQ = T.dS \quad (6.4)$$

Par ailleurs le travail fourni à un système comportant une surface a été énoncé équation (6.2). En l'absence de variations notables d'énergie cinétique et de travail des forces volumiques (gravité), le premier principe peut être écrit comme suit :

$$dE = dQ + dW = TdS - p_{ext}.dV + \gamma.dA \quad (6.5)$$

Si ce système fluide est en équilibre mécanique avec l'extérieur et qu'il est fermé, il vient finalement :

$$dE = TdS - pdV + \gamma.dA \quad (6.6)$$

Si le système fluide unaire est en équilibre mécanique avec l'extérieur mais qu'il peut échanger de la matière avec l'extérieur (système ouvert), il faut ajouter le terme correspondant proportionnel au potentiel chimique de l'espèce chimique unique présente, potentiel homogène dans tout le système à l'équilibre :

$$dE = TdS - pdV + \gamma.dA + \mu dn \quad (6.7)$$

On peut donc en déduire la définition de la tension superficielle γ :

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_{V,S,n} \quad (6.8)$$

De façon plus générale, on peut établir que :

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_{V,S,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V,T,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{p,S,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T,n} \quad (6.9)$$

Ces relations montrent que la quantité γ , qui a été introduite par le biais de considérations mécaniques, peut être reliée directement aux fonctions caractéristiques attachées au système. À ce stade, il est utile de donner quelques points de repère concernant les ordres de grandeurs et les

tendances de la tension superficielle et de son évolution avec la température. La Figure 6-3 reporte quelques valeurs de γ pour différents liquides correspondant à des substances pures ainsi que $d\gamma/dT$ en spécifiant les températures correspondantes :

Substance liquide	Température (°C)	γ (mJ.m ⁻²)	$d\gamma/dT$ (mJ.m ⁻² .K ⁻¹)
H ₂ O	25	72	-0,16
SiO ₂	1800	346	-
Al	660	866	-0,5
Cu	1083	1300	-0,45
Si	1410	730	-0,10
Fe	1538	1880	-0,43

Figure 6-3 : quelques valeurs de tensions superficielles de liquides purs.

On pressent en survolant ce tableau, l'existence d'une corrélation entre les tensions superficielles et les températures de fusion ou d'ébullition. Plus fondamentalement, on prévoit que la tension superficielle d'un liquide s'annule au point critique. En ce point très particulier, en effet, il devient impossible de distinguer l'état liquide de l'état gazeux. *Van der Waals* a proposé la relation suivante pour décrire l'influence de la température sur la tension superficielle près du point critique :

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (6.10)$$

où γ_0 désigne une constante indépendante de la température, T_c la température critique de la substance fluide et $n \approx 1,23$ (plus généralement compris entre 1,2 et 1,3).

6.2.2 Cas d'un système unaire fluide comprenant une interface courbe

Si l'interface Σ séparant deux fluides en équilibre mécanique est courbe, la pression est plus grande du côté concave que du côté convexe⁶⁰ (Figure 6-4). La différence dépend de la tension superficielle et de la courbure de l'interface. Ceci est dû au fait que le déplacement d'une interface courbe parallèlement à elle-même, c'est-à-dire tel que chaque point se déplace le long de la normale de la même quantité, provoque une augmentation d'aire quand le mouvement se fait du côté concave vers le côté convexe. Il est nécessaire de fournir un travail proportionnel à cette extension d'interface. Le travail est accompli sous l'action de la différence de pression régnant de part et d'autre de l'interface.

⁶⁰ On peut également dire que la pression est plus grande du côté des centres de courbure.

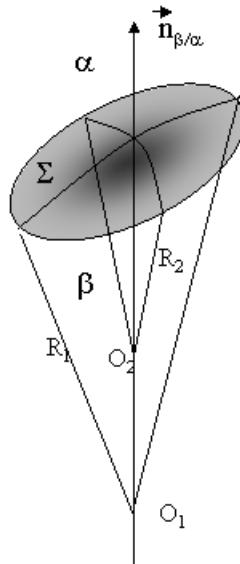


Figure 6-4 : définition des rayons de courbure principaux R_1 et R_2 de l'interface α/β avec une normale unitaire $\vec{n}_{\beta/\alpha}$ orientée positive dans le sens $\beta \rightarrow \alpha$ pour être cohérent avec l'écriture de l'équation de Laplace.

On peut montrer que la différence de pression s'écrit selon la **loi de Laplace** :

$$p^\beta - p^\alpha = \gamma \cdot \kappa = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (6.11)$$

où κ désigne la courbure locale de l'interface Σ définie en valeur algébrique. R_1 et R_2 représentent les rayons de courbure principaux, définis aussi en valeur algébrique. La relation (6.11) montre que si la courbure locale est nulle, il n'y a pas de différence de pression entre les deux phases situées de part et d'autre de l'interface Σ . Ceci peut se produire si les deux courbures principales sont nulles ; l'interface est alors plane. Il existe aussi des interfaces pour lesquelles, en chaque point, $R_1 = -R_2$. Les interfaces qui possèdent cette propriété sont appelées **interfaces minimales**. D'une façon générale quand R_1 et R_2 sont de signe opposé, la pression sera plus grande du côté où se trouve le centre de courbure correspondant au rayon de courbure le plus faible.

L'équation de Laplace est applicable quand les deux phases α et β sont fluides. Elle est également appliquée dans le cas où une des phases au moins est solide.

Comme dans le cas d'un système à l'équilibre mécanique avec interface plane, l'équilibre thermodynamique entre phases à température T uniforme et constante implique l'égalité des potentiels chimiques de l'espèce chimique unique dans les deux phases. Dans le cas d'un équilibre diphasé liquide/vapeur où l'interface est courbe, on pourra écrire :

$$\mu^{liq}(T, p^{liq}) = \mu^{vap}(T, p^{vap}) \quad (6.12)$$

Il est important de noter que chaque potentiel chimique de la relation (6.12) est défini pour une pression soit relative au liquide, soit relative à la phase vapeur et qui sont différentes. Compte tenu de la relation de Laplace et selon la configuration expérimentale étudiée (bulle de vapeur dans le liquide ou goutte de liquide dans de la vapeur), on pourra avoir $p^{\text{vap}} > p^{\text{liq}}$ ou $p^{\text{liq}} > p^{\text{vap}}$.

6.2.3 Équilibre mécanique à la jonction de trois interfaces

Dans un système comprenant trois phases différentes, α , β et δ , on peut s'attendre à la présence de trois interfaces différentes α/β , α/δ et β/δ . Lorsqu'elles se coupent, elles présentent une ligne commune L , appelée ligne de jonction le long de laquelle les trois phases sont en contact. C'est un cas important et fréquent en pratique : il suffit de penser à la ligne de contact air/eau/verre qui est à l'intersection des interfaces eau/verre, verre/air et air/eau. Si on pose $\gamma_{\alpha\beta}$, $\gamma_{\alpha\delta}$ et $\gamma_{\beta\delta}$ les tensions interfaciales, on peut définir l'équilibre mécanique selon un plan normal à la ligne de jonction où les traces des trois interfaces constituent des courbes concourantes au point M :

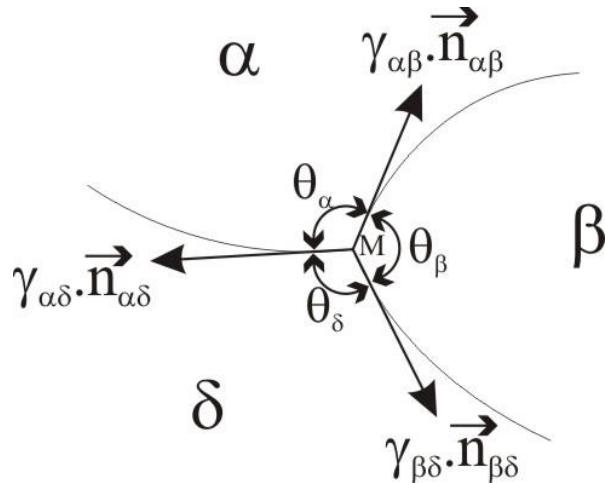


Figure 6-5 : équilibre mécanique de trois interfaces α/β , α/δ et β/δ dont la trace est normale au plan de la figure
 $\vec{n}_{\alpha\beta}$, $\vec{n}_{\alpha\delta}$ et $\vec{n}_{\beta\delta}$ constituent les vecteurs unitaires portés par les tangentes en M aux courbes.

Les trois vecteurs unitaires forment entre eux les angles θ_α , θ_β et θ_δ appelés angles de jonction. À l'équilibre, la résultante des forces s'exerçant sur un élément dL de la ligne de jonction est nulle :

$$\gamma_{\alpha\beta}\cdot\vec{n}_{\alpha\beta} + \gamma_{\alpha\delta}\cdot\vec{n}_{\alpha\delta} + \gamma_{\beta\delta}\cdot\vec{n}_{\beta\delta} = \vec{0} \quad (6.13)$$

Cette équation vectorielle est équivalente à deux équations algébriques puisque les trois vecteurs sont coplanaires :

$$\frac{\gamma_{\alpha\beta}}{\sin \theta_\delta} = \frac{\gamma_{\alpha\delta}}{\sin \theta_\beta} = \frac{\gamma_{\beta\delta}}{\sin \theta_\alpha} \quad (6.14)$$

Appliquons ces résultats au cas d'une ligne de jonction liquide/gaz/solide. On peut projeter l'équation vectorielle (6.13) sur deux axes, l'un perpendiculaire, l'autre parallèle à la surface du solide :

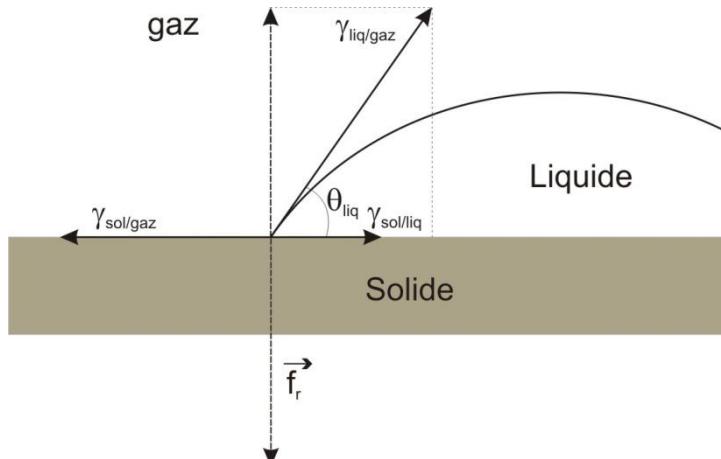


Figure 6-6 : jonction liquide/gaz/solide avec une représentation de l'équilibre des forces sur un élément dL de la ligne de jonction normal au plan de la figure. La force de réaction normale du solide est notée \vec{f}_r .

Soumis à une force perpendiculaire à sa surface, le solide se déforme élastiquement ; la force de réaction du solide normale à la surface est représentée sur la Figure 6-6 avec la notation \vec{f}_r . Cependant dans ce cas, la force normale à la surface qui s'exerce sur le solide comme résultant de l'action des trois tensions interfaciales est suffisamment faible et le module d'élasticité du solide est le plus souvent suffisamment élevé pour que la déformation du solide puisse être négligée. Dans la mesure où le solide peut être considéré comme indéformable, seule la projection des vecteurs « force » sur le plan de la surface du solide est utile ; elle fournit la relation suivante :

$$\gamma_{liq/gaz} \cdot \cos \theta_{liq} + \gamma_{sol/liq} - \gamma_{sol/gaz} = 0 \quad (6.15)$$

où θ_{liq} désigne l'angle de contact ou **angle de mouillage** du liquide sur le solide avec les conventions rappelées sur la Figure 6-6. Cette relation, uniquement valable en cas de mouillage partiel est parfois présentée sur le nom **d'équation de Young-Dupré**.

Le cas extrême où $\theta_{liq} = 0$ est très important dans la pratique. On dit qu'il y a mouillage parfait. À l'équilibre, il y a disparition totale de l'interface gaz/solide. Une goutte de liquide posée sur la surface solide horizontale va s'étaler et recouvrir complètement le solide. Il est clair que ce phénomène va être cependant limité par la quantité de liquide rapportée à l'aire du solide : l'épaisseur du film liquide ne peut pas décroître indéfiniment. Le phénomène d'étalement plus ou moins important de la goutte aura tendance à se produire dans tous les cas où l'inégalité suivante sera vérifiée :

$$\gamma_{sol/gaz} - \gamma_{liq/gaz} < \gamma_{sol/liq} \leq \gamma_{sol/gaz} + \gamma_{liq/gaz} \quad (6.16)$$

$$\theta > 0 \quad \theta \leq \pi$$

c'est-à-dire lorsque l'angle de mouillage θ_{liq} est compris dans l'intervalle $[0, \pi]$. On dit généralement que le liquide mouille le solide pour $\theta_{liq} < \pi/2$ et qu'il ne mouille pas pour $\theta_{liq} > \pi/2$. Le choix de cette valeur limite est judicieux quand on s'intéresse au comportement d'un liquide vis-à-vis d'un capillaire ou d'un solide poreux. Le liquide tend à s'infiltrer dans le capillaire ou les pores si $\theta_{liq} < \pi/2$. Au contraire, il restera à l'extérieur si $\theta_{liq} > \pi/2$.

6.3 Rôle des interfaces sur l'évolution des systèmes unaires polyphasés

La prise en compte de l'existence de quantités associées aux surfaces et interfaces contenues dans un système physico-chimique, en particulier la tension superficielle, amène à revoir la description de l'évolution de systèmes polyphasés comprenant une quantité non négligeable d'atomes ou de molécules en position superficielle ou interfaciale. Conformément à la démarche des chapitres précédents, il est nécessaire de construire une fonction caractéristique adaptée à l'étude des systèmes comprenant des surfaces et des interfaces éventuellement courbes⁶¹. Nous entreprendrons ensuite la recherche des états d'équilibre et l'étude de la stabilité des équilibres trouvés.

6.3.1 Construction de la fonction caractéristique

Même si l'on s'en tient aux systèmes unaires, les transformations qu'ils peuvent subir sont de nature telle qu'il n'est pas possible de les considérer comme isothermes en cours de transformation. En effet, une cristallisation ou une ébullition est accompagnée de variations locales d'enthalpie, donc de transferts de chaleur non négligeables. De même, il n'est pas possible de considérer la pression comme étant uniforme dans de tels systèmes. En effet, si les phases qui coexistent sont au contact les unes des autres à travers des interfaces courbes, la pression prend des valeurs différentes de part et d'autre de ces interfaces. Si les conditions dans lesquelles sont réalisées les transformations en pratique ne sont pas isobares-isothermes, il est par contre raisonnable d'admettre l'existence d'un réservoir à pression constante p_0 et à température constante T_0 en contact avec le système où se déroulent ces transformations. Partant de cette base et admettant que toutes les phases du système, même cristallisées, peuvent être décrites en termes de température et de pression hydrostatique⁶², il

⁶¹ Ainsi la fonction énergie de Gibbs G ne peut être utilisée qui impose une pression homogène au sein du système.

⁶² Sans tenseur de contraintes de cisaillement.

est possible de construire une fonction caractéristique appropriée. Considérons donc un système fermé maintenu en relation avec un réservoir à pression constante p_0 et à température constante T_0 :

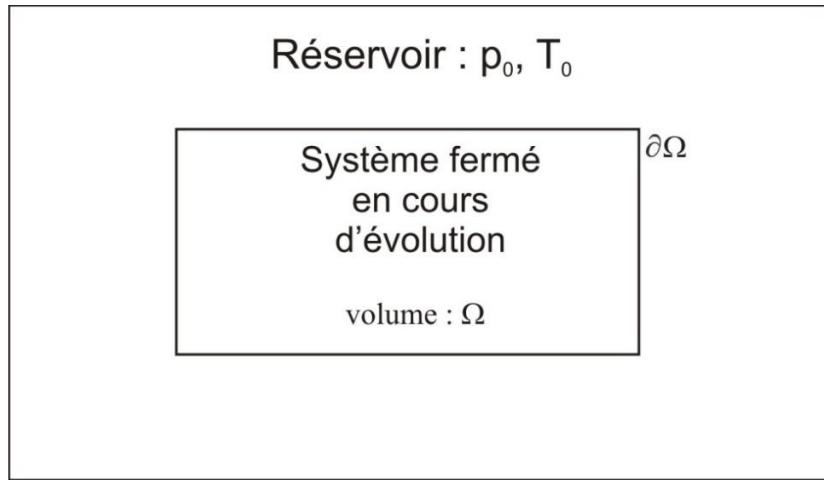


Figure 6-7 : système unaire de volume Ω en cours d'évolution soumis à des conditions aux limites portant sur la température T_0 et la pression p_0 régnant à la frontière $\partial\Omega$ du système.

En se plaçant dans des situations où il est raisonnable de négliger les contributions de l'énergie cinétique et du travail des forces volumiques (gravité), le premier principe appliqué au système considéré s'écrit :

$$dE = dQ + dW = dQ - p_0 dV \quad (6.17)$$

Conformément à ce qui a été développé dans le paragraphe 4.2 et dans le cas du système fermé défini ici, le second principe s'écrit :

$$dS = d_e S + d_i S = -dt \iint_{\partial\Omega} \frac{\vec{\Psi}}{T_{frontiere}} \cdot \vec{n} dA + d_i S \quad (6.18)$$

où $\vec{\Psi}$ désigne le vecteur densité de flux de chaleur en chaque point du système situé à sa frontière $\partial\Omega$, $T_{frontiere}$ la température locale du système à la frontière où se passent les échanges de chaleur et \vec{n} le vecteur unitaire normal à la frontière et orienté vers l'extérieur du système. Or les transferts de chaleur entre le système et le réservoir en tout point de la surface sont toujours tels que :

$$-\iint_{\partial\Omega} \left(\frac{1}{T_{frontiere}} - \frac{1}{T_0} \right) \cdot \vec{\Psi} \cdot \vec{n} dA \geq 0 \quad (6.19)$$

soit :

$$\iint_{\partial\Omega} \frac{-\vec{\Psi} \cdot \vec{n}}{T_{frontiere}} dA > \iint_{\partial\Omega} -\frac{\vec{\Psi} \cdot \vec{n}}{T_0} dA \quad \text{avec} \quad \iint_{\partial\Omega} -\frac{\vec{\Psi} \cdot \vec{n}}{T_0} dA = \frac{dQ}{T_0 \cdot dt} \quad (6.20)$$

De ce fait, on peut écrire :

$$d_e S = -dt \iint_{\partial\Omega} \frac{\vec{\Psi}}{T_{frontiere}} \cdot \vec{n} \cdot dA > \frac{dQ}{T_0} \quad (6.21)$$

Pour un système en cours d'évolution ou à l'équilibre, on sait que $d_i S \geq 0$, de ce fait on peut reprendre la relation (6.18) pour exprimer l'inégalité :

$$d_e S \leq dS \quad (6.22)$$

Sachant d'après (6.21) que $d_e S > dQ/T_0$, on peut finalement écrire :

$$\frac{dQ}{T_0} \leq dS \quad (6.23)$$

Si on reporte cette inégalité dans l'expression du premier principe rappelé en (6.17), on obtient :

$$dE + p_0 dV \leq T_0 dS \quad (6.24)$$

$$dE + p_0 dV - T_0 dS \leq 0 \quad (6.25)$$

Il en résulte que toute transformation réelle d'un système en relation avec un réservoir maintenu à pression et température constantes, au cours de laquelle les contributions de l'énergie cinétique et du travail des forces volumiques sont négligeables, on a :

$$d(E - T_0 S + p_0 V) \leq 0 \quad (6.26)$$

Nous pouvons alors énoncer le résultat suivant : si un état du système fermé en relation avec un réservoir maintenu à pression et température constantes est tel que la fonction $G = [E - T_0 S + p_0 V]$ y est minimale par rapport à tous les états correspondant aux mêmes conditions limites, cet état est un état d'équilibre stable quand on maintient le système sous ces conditions.

6.3.2 Evolution d'un système diphasé avec une interface courbe

Étudions le cas particulier très fréquent d'un système unaire, fermé, composé d'une phase majoritaire α (matrice) et d'une phase β complètement entourée de phase α , la forme du volume de phase β étant sphérique et de rayon r :

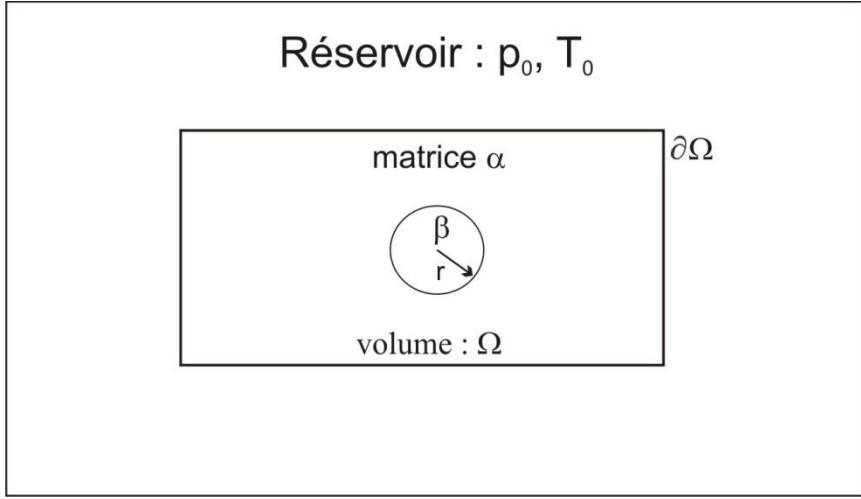


Figure 6-8 : système unaire constitué d'une matrice de phase α entourant une particule sphérique de phase β en cours d'évolution, soumis à des conditions aux limites portant sur la température T_0 et la pression p_0 régnant à la frontière du système de volume Ω .

À la frontière entre les deux phases, on trouve l'interface α/β , caractérisée par la tension interfaciale γ . Calculons la variation élémentaire de la fonction caractéristique G au cours d'une transformation réelle du système. Du point de vue des échanges de matière, le système est fermé mais localement ouvert puisque l'on va considérer les deux sous-systèmes « phase α » et « phase β » pouvant échanger le même constituant (système unaire) sous deux formes différentes α et β .

En reprenant l'expression générale de E donnée Figure 5-2 et en considérant les deux sous-systèmes, dG s'exprime par :

$$dG = -p^\alpha.dV^\alpha - p^\beta.dV^\beta + \gamma.dA + T^\alpha.dS^\alpha + T^\beta.dS^\beta + \mu^\alpha.bn^\alpha + \mu^\beta.bn^\beta - T_0.dS + p_0.dV \quad (6.27)$$

Étant donné les conditions imposées au système, il est judicieux de faire apparaître, dans l'expression précédente, les différences de pression (p_0-p^α) et ($p^\alpha-p^\beta$) d'une part et les différences de température (T_0-T^α) et (T_0-T^β) d'autre part, ceci grâce à un minimum de manipulations algébriques. De plus, le fait d'exprimer que le système est fermé permet de faire apparaître la différence de potentiel chimique ($\mu^\alpha-\mu^\beta$). Il vient donc :

$$dG = (p_0 - p^\alpha)dV + (p^\alpha - p^\beta)dV^\beta + \gamma.dA + (T^\alpha - T_0)dS^\alpha + (T^\beta - T_0)dS^\beta + (\mu^\beta - \mu^\alpha)dn^\beta \quad (6.28)$$

Du fait que la forme de la phase β est imposée, les variations de V^β et A ne sont pas indépendantes, elles peuvent être exprimées à l'aide d'une seule et même variable, le rayon r de la phase β :

$$dV^\beta = 4\pi r^2 dr \quad \text{et} \quad dA = 8\pi r dr = \frac{2 \cdot dV^\beta}{r} \quad (6.29)$$

En tenant compte de ce dernier résultat, l'expression générale (6.28) peut finalement être écrite sous la forme suivante :

$$dG = (p_0 - p^\alpha) dV + \left(p^\alpha - p^\beta + \frac{2\gamma}{r} \right) dV^\beta + (T^\alpha - T_0) dS^\alpha + (T^\beta - T_0) dS^\beta + (\mu^\beta - \mu^\alpha) dn^\beta \quad (6.30)$$

6.3.3 Conditions d'équilibre d'un système diphasé avec une interface courbe

Exprimer que le système est à l'équilibre équivaut à écrire que les coefficients multiplicatifs de chaque variation infinitésimale indépendante sont tous nuls simultanément ($dG = 0$). Nous noterons « ${}_e r$ » la valeur particulière du rayon de la phase β en équilibre au sein de la phase α :

$$p^\alpha = p_0 \quad \text{et} \quad p^\alpha - p^\beta + \frac{2\gamma}{r} = 0 \quad (6.31)$$

$$T^\alpha = T_0 \quad \text{et} \quad T^\beta = T_0 \quad (6.32)$$

$$\mu^\beta = \mu^\alpha \quad (6.33)$$

Les égalités (6.31) se rapportent à l'état mécanique du système. À l'équilibre, la pression dans la matrice α est égale à la pression extérieure du réservoir p_0 . La pression dans la particule sphérique β est supérieure à celle régnant dans la matrice α :

$$p^\beta = p^\alpha + \frac{2\gamma}{{}_e r} \quad (6.34)$$

Notons que l'on retrouve ainsi une forme particulière de l'équation de Laplace déjà introduite *supra*. Les équations (6.32) se rapportent à l'état thermique : la température du système à l'équilibre est uniforme et égale à la température du réservoir T_0 . Enfin, la relation (6.33) exprime que le système est à l'équilibre chimique : le potentiel chimique de la matière est le même dans les deux phases. Ce résultat, déjà introduit §6.2.2, n'est pas trivial puisque la pression est différente dans les deux phases. De ce fait, il est prudent de préciser les conséquences de l'équilibre chimique établi à travers une interface courbe entre les deux phases α et β :

$$\mu^\beta(T_0, p^\beta) = \mu^\alpha(T_0, p^\alpha) \quad (6.35)$$

soit, en faisant apparaître T_0 et le rayon à l'équilibre de la particule β :

$$\mu^\beta\left(T_0, p_0 + \frac{2\gamma}{e}r\right) = \mu^\alpha(T_0, p_0) \quad (6.36)$$

Développons le cas où la phase β existe dans un état d'équilibre non instable dans les conditions de température et de pression utilisées T_0 et p_0 ⁶³. D'après les propriétés des grandeurs molaires attachées à la phase β , on peut écrire :

$$\mu^\beta\left(T_0, p_0 + \frac{2\gamma}{e}r\right) = \mu^\beta(T_0, p_0) + \int_{p_0}^{p_0 + \frac{2\gamma}{e}r} V_m^\beta dp \quad (6.37)$$

soit en reportant (6.37) dans l'expression (6.36) :

$$\mu^\alpha(T_0, p_0) - \mu^\beta(T_0, p_0) = -\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0) = \int_{p_0}^{p_0 + \frac{2\gamma}{e}r} V_m^\beta dp \quad (6.38)$$

avec $\Delta_\alpha^\beta G_m$ inférieur à 0. On obtient donc ici une équation entre la valeur $e r$ du rayon à l'équilibre et les conditions aux limites imposées sur la température et la pression, T_0 et p_0 respectivement. Cette équation en $e r$ a une solution si $\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0)$ est négatif.

6.3.4 Stabilité de l'équilibre

D'après le résultat annoncé au paragraphe §6.3.1, l'étude de la stabilité des états d'équilibre se ramène à l'étude du comportement de la fonction caractéristique G autour du point d'équilibre. On sait que les conditions de stabilité en relation avec les perturbations de pression ou de volume massique portent sur le signe du coefficient de compressibilité (voir équation (5.23)). On peut également démontrer que les conditions de stabilité en relation avec des perturbations de température (ou d'entropie) portent sur le signe des capacités thermiques. Le problème nouveau et pertinent posé par l'étude de l'équilibre diphasé α/β est celui de la stabilité par rapport à des perturbations de la nouvelle variable introduite à cause de l'existence d'une interface α/β , à savoir le rayon r de la particule β . Dans ces conditions, il est justifié de concentrer l'étude de la stabilité sur le dernier terme de l'équation (6.30) :

⁶³ À titre d'exemple, ce sera le cas lorsque l'on cherchera à former une gouttelette d'eau dans de la vapeur sursaturée (brouillard), ou lorsqu'on s'intéresse à la formation de la glace au sein d'une pluie verglaçante.

$$dG = (\mu^\beta - \mu^\alpha) dn^\beta \quad (6.39)$$

C'est l'expression de la variation de la fonction caractéristique G associée à un échange de matière entre les phases α et β , dans des conditions où la température de l'ensemble du système reste uniforme et constante et où l'équilibre mécanique est satisfait partout et à tout moment dans le système⁶⁴. Pour expliciter chaque terme du membre de droite de l'équation (6.39), plaçons-nous de nouveau dans le cas où $\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0)$ est négatif :

$$(\mu^\beta - \mu^\alpha) = \mu^\beta \left(T_0, p_0 + \frac{2\gamma}{r} \right) - \mu^\alpha(T_0, p_0) \quad (6.40)$$

et

$$dn^\beta = d\left(\frac{V^\beta}{V_m^\beta}\right) = d\left(\frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_m^\beta \left(T_0, p_0 + \frac{2\gamma}{r}\right)}\right) \quad (6.41)$$

Quand la phase β est une phase condensée, il est possible de mettre ces résultats sous une forme plus simple puisque V_m^β ne dépend pratiquement pas de la pression donc :

$$dn^\beta = d\left(\frac{V^\beta}{V_m^\beta}\right) \approx \frac{dV^\beta}{V_m^\beta} = \frac{4\pi r^2 dr}{V_m^\beta} \quad (6.42)$$

L'expression (6.37), réécrite pour un rayon de particule β quelconque, est la suivante :

$$\mu^\beta \left(T_0, p_0 + \frac{2\gamma}{r} \right) = \mu^\beta(T_0, p_0) + \int_{p_0}^{p_0 + \frac{2\gamma}{r}} V_m^\beta dp \quad (6.43)$$

Soit en remplaçant (6.43) dans la relation (6.40) :

$$(\mu^\beta - \mu^\alpha) = \mu^\beta(T_0, p_0) - \mu^\alpha(T_0, p_0) + \int_{p_0}^{p_0 + \frac{2\gamma}{r}} V_m^\beta dp \quad (6.44)$$

⁶⁴ Ces conditions sont intuitivement aisées à comprendre. Les temps de relaxation associés à la mise en équilibre mécanique ou à la mise en équilibre thermique sont très faibles devant le temps de relaxation associé à une mise en équilibre chimique nécessitant la diffusion des atomes du constituant se déplaçant d'une phase à l'autre.

$$(\mu^\beta - \mu^\alpha) = \Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0) + V_m^\beta \cdot \int_{p_0}^{p_0 + \frac{2\gamma}{r}} dp \quad (6.45)$$

En insérant (6.42) et (6.45) dans l'expression de la fonction caractéristique (6.39), on arrive à l'expression suivante :

$$dG = \frac{\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0)}{V_m^\beta} dV^\beta + \gamma dA \quad (6.46)$$

Si on intègre l'expression ci-dessus en fonction du rayon de la particule depuis $r=0$ et r quelconque, il vient :

$$\Delta G = \frac{\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0)}{V_m^\beta} V^\beta + \gamma A \quad (6.47)$$

ou en fonction du rayon r :

$$\Delta G = \frac{\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0)}{V_m^\beta} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + 4 \pi r^2 \gamma \quad (6.48)$$

La Figure 6-9 illustre l'allure de la variation de G dans le cas d'une goutte d'eau (phase β) entourée de sa vapeur (matrice α) à la température $T_0 = 370$ K⁶⁵ et à la pression $p_0 = 10^5$ Pa. La condition d'équilibre s'exprime par la présence d'extrema, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial G}{\partial r} = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0 \quad (6.49)$$

soit en reprenant (6.48) :

$$4 \pi r \left(r \cdot \frac{\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0)}{V_m^\beta} + 2\gamma \right) = 0 \quad (6.50)$$

⁶⁵ Soit 3 degrés au-dessous de la température d'ébullition $T^{\alpha/\beta} = 373$ K définie à $p_0 = 10^5$ Pa.

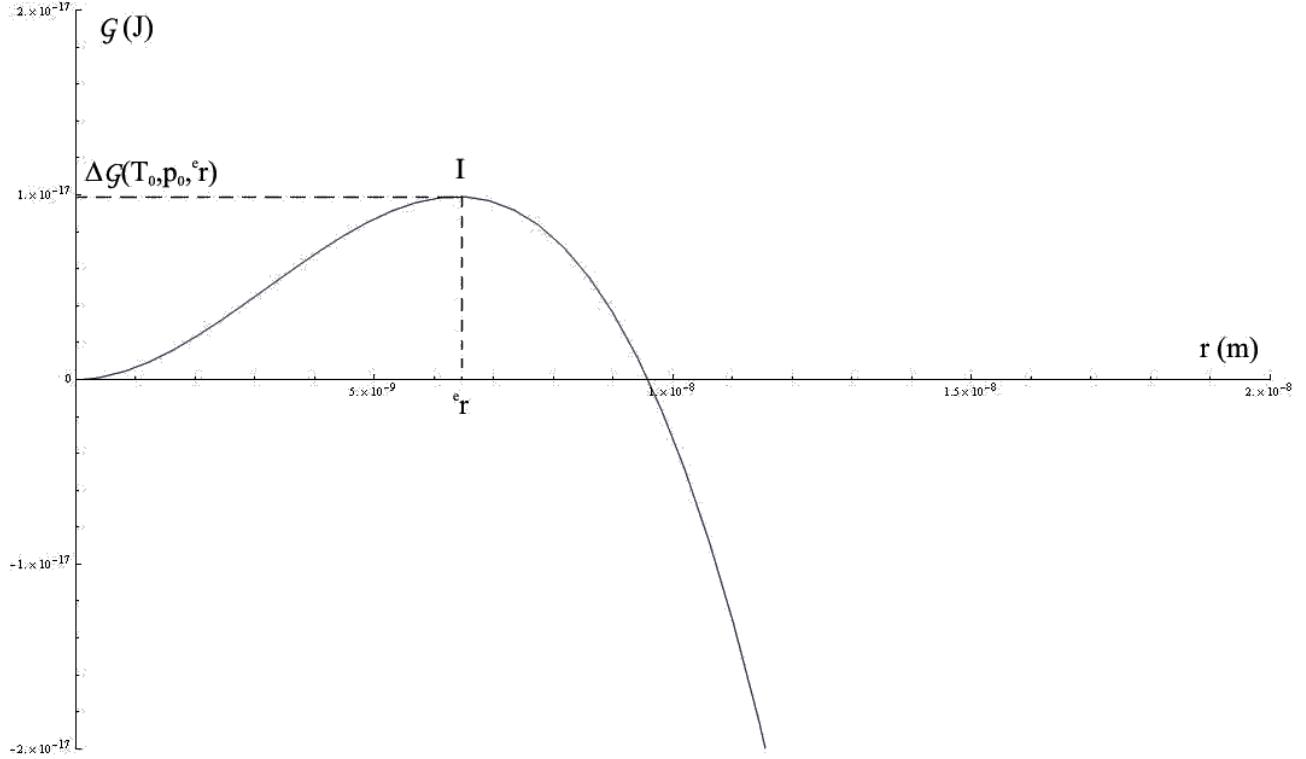


Figure 6-9 : évolution de la fonction caractéristique G pour un système constitué d'une goutte d'eau entourée de sa vapeur pour $p_0=10^5$ Pa et $T_0=370$ K en fonction du rayon de la goutte. Pour cet exemple, la phase « eau liquide » est plus stable que la phase « eau vapeur ». La valeur de G est arbitrairement prise à zéro quand le système n'est constitué que de vapeur d'eau ($r = 0$).

La condition (6.50) est toujours satisfaite pour $r = 0$, quelles que soient les valeurs choisies pour la température T_0 et la pression p_0 . L'état d'équilibre correspondant est représenté par le point origine 0 sur la figure ci-dessus. De plus, pour certaines valeurs de température et de pression imposées au réservoir, il existe une valeur particulière du rayon, noté ${}^e r(T_0, p_0)$ qui satisfait (6.50) :

$${}^e r(T_0, p_0) = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m^\beta}{\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0)} \quad (6.51)$$

Le point correspondant à cet autre état d'équilibre est noté I sur la Figure 6-9. Comme nous l'avons précisé *supra*, cette solution n'a de sens que si la phase β est plus stable que la phase α , soit $\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0) < 0$. On peut enfin noter que la valeur de $\Delta G(T_0, p_0, {}^e r)$ reportée sur la Figure 6-9 correspond exactement au tiers de l'énergie de surface associée à la goutte de liquide de rayon ${}^e r(T_0, p_0)$ ce qui s'exprime selon (6.52) :

$$\Delta G(T_0, p_0, {}^e r) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \gamma \cdot {}^e r^2 \quad (6.52)$$

Dans le cas où c'est la phase α qui est la plus stable, et toujours dans le cas d'une goutte d'eau (phase β) entourée de sa vapeur (matrice α), mais à une température $T_0 = 376 \text{ K}^{66}$ et à la pression $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$ par exemple, on obtient une évolution de la fonction caractéristique G en fonction du rayon de la goutte donnée Figure 6-10 :

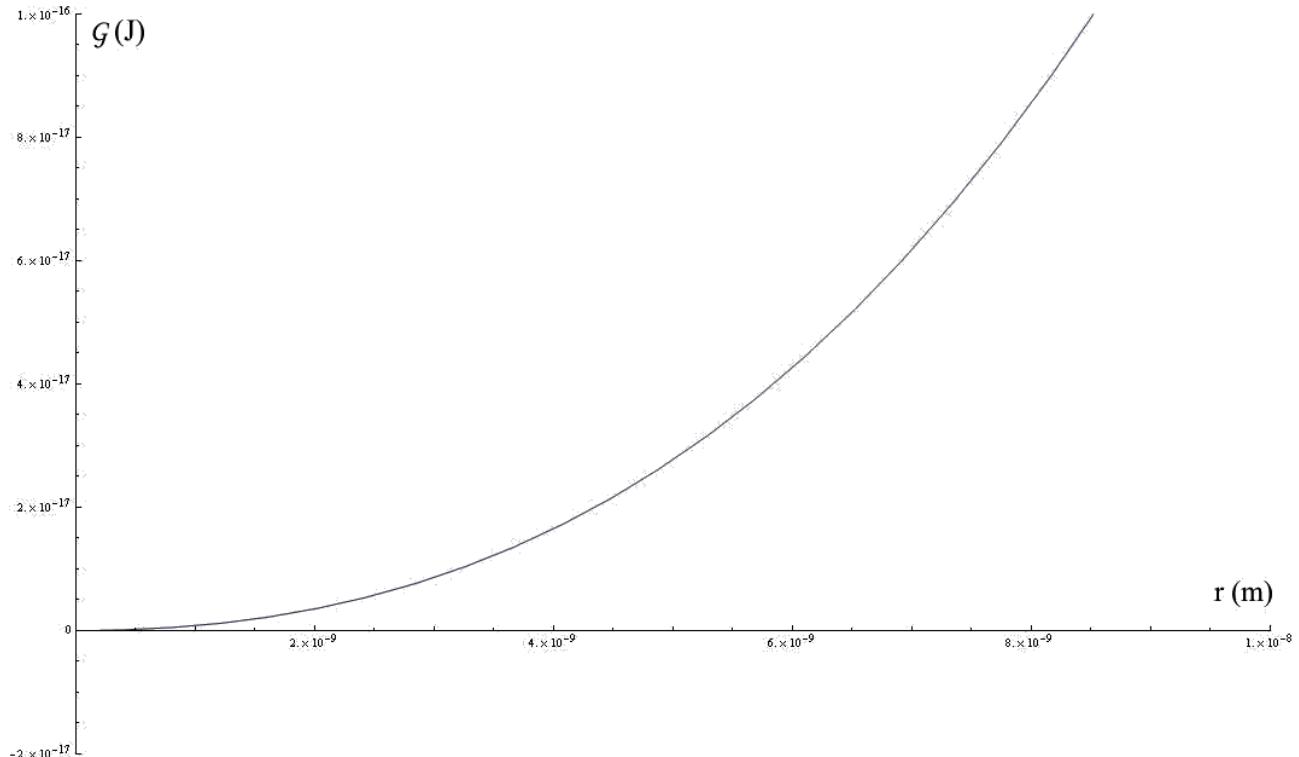


Figure 6-10 : évolution de la fonction caractéristique G pour un système constitué d'une goutte d'eau entourée de sa vapeur pour $p_0=10^5 \text{ Pa}$ et $T_0=376 \text{ K}$ en fonction du rayon de la goutte. Pour cet exemple, la phase « eau vapeur » est plus stable que la phase « eau liquide ». La valeur de G est arbitrairement prise à zéro quand le système n'est constitué que de vapeur d'eau ($r = 0$).

Pour ce cas, la Figure 6-10 montre qu'il n'existe qu'un état d'équilibre stable qui correspond à $r = 0$. Autrement dit, tout embryon d'eau liquide (de rayon non nul)⁶⁷ évoluera spontanément vers sa vaporisation.

L'étude de la stabilité des états d'équilibre ainsi trouvés consiste à observer la réponse du système à une perturbation imposée alors qu'il est dans l'état d'équilibre (transformation virtuelle).

⁶⁶ Soit 3 degrés au-dessus de la température d'ébullition $T^{\alpha/\beta} = 373 \text{ K}$ définie à $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$

⁶⁷ La statistique de Boltzmann montre que la probabilité de former un embryon d'eau liquide dans une vapeur à une température supérieure à la température de vaporisation n'est pas nulle. Ces embryons évolueront irrémédiablement vers une diminution de leur rayon comme le montre la Figure 6-10.

Étant donné les propriétés de la fonction caractéristique \mathcal{G} , l'état d'équilibre sera stable si toute transformation virtuelle à partir de l'état d'équilibre entraîne une augmentation de \mathcal{G} :

$$\delta\mathcal{G} \geq 0 \quad (6.53)$$

En partant de l'expression (6.48), on constate que cette condition est telle que :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial r^2} = \frac{\partial^2 (\Delta\mathcal{G})}{\partial r^2} \geq 0 \quad (6.54)$$

Soit en reprenant l'expression (6.50) :

$$\frac{\partial^2 (\Delta\mathcal{G})}{\partial r^2} = 8\pi \left(r \cdot \frac{\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0)}{V_m^\beta} + \gamma \right) \geq 0 \quad (6.55)$$

Les états d'équilibre représentés par le point $r = 0$ sur les Figure 6-9 et Figure 6-10 correspondent évidemment à des équilibres stables puisque la relation (6.54) se réduit alors à :

$$\left[\frac{\partial^2 (\Delta\mathcal{G})}{\partial r^2} \right]_{r=0} = 8\pi \left(r \cdot \frac{\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0)}{V_m^\beta} + \gamma \right)_{r=0} = 8\pi\gamma \geq 0 \quad (6.56)$$

et la tension interfaciale γ est par définition une grandeur toujours positive. Cela signifie que la phase α de l'état initial est un état d'équilibre stable par rapport à des fluctuations de phases discontinues⁶⁸, quelles que soient les valeurs choisies pour la température T_0 et la pression p_0 . Il est usuel de qualifier l'équilibre représenté sur la Figure 6-9 à $r = 0$, d'état d'équilibre métastable et de définir l'équilibre représenté sur la Figure 6-10 à $r = 0$, **d'état d'équilibre stable**.

Dans le cas du point I, la combinaison de la relation (6.51) et de la définition de la dérivée seconde partielle de l'expression (6.48) conduit à :

$$\left[\frac{\partial^2 (\Delta\mathcal{G})}{\partial r^2} \right]_{r={}^e r} = 8\pi \left({}^e r \cdot \frac{\Delta_\alpha^\beta G_m(T_0, p_0)}{V_m^\beta} + \gamma \right) = -8\pi\gamma \leq 0 \quad (6.57)$$

L'état d'équilibre correspondant est par conséquent instable. Toute fluctuation de phases discontinues⁶⁸ conduira soit à la vaporisation de l'embryon liquide ($r \rightarrow 0$), soit à la croissance spontanée de l'embryon qui devient alors un germe (augmentation de r au-delà de ${}^e r$).

⁶⁸ Pour la définition des fluctuations de phases discontinues, voir le chapitre 14 de l'ouvrage de G. Lesoult cité en référence.

6.3.5 Distribution en taille des embryons sphériques

Du point de vue de la thermodynamique macroscopique, l'existence d'une goutte liquide en présence de vapeur est interdite dans le cas présenté Figure 6-10 puisque $\Delta_v^l G_m(T_0, p_0)$ est positif et par conséquent l'apparition de tout liquide s'accompagne d'une augmentation de la fonction caractéristique G . Même dans le cas où $\Delta_v^l G_m(T_0, p_0)$ est négatif, la formation et la croissance des plus petites gouttes, de rayon inférieur ou égal à r^* , sont accompagnées d'une augmentation de G (Figure 6-9). Il est ici nécessaire d'introduire la thermodynamique statistique en énonçant que l'agitation thermique au niveau atomique et moléculaire conduit à la formation d'embryons fugaces, même instables d'un point de vue thermodynamique macroscopique. Il s'établit ainsi un équilibre dynamique où les molécules de vapeur et des embryons sphériques de différentes tailles coexistent. La distribution d'équilibre des embryons de taille r est donnée par :

$$N(r_i) = N \cdot \exp\left[-\frac{\Delta_v^l G(r_i)}{kT_0}\right] \quad (6.58)$$

où $N(r_i)$ désigne le nombre d'embryons sphériques de taille r_i qui contiennent i molécules de N le nombre total de molécules dans le système. Cette expression n'est une bonne approximation que pour les embryons tels que $N(r_i) \ll N$.

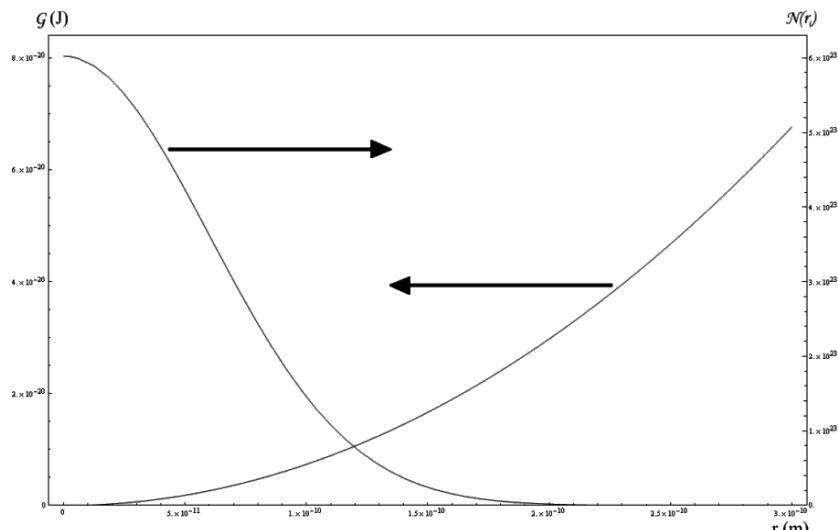


Figure 6-11 : Evolution de la distribution en embryons liquides dans une phase vapeur à pression et température fixées (axe de droite) correspondant à l'évolution de la fonction caractéristique G déjà présentée Figure 6-10 (axe de gauche).

Figure 6-10 (axe de gauche). Le nombre de molécules d'eau initial N est fixé à $6,023 \cdot 10^{23}$ soit une mole.

Dans le cas déjà présenté où la température de la vapeur était 3°C au-dessus de la température d'équilibre ($T_0 = 376$ K), la Figure 6-11 montre que le nombre d'embryons $N(r_i)$ devient très rapidement négligeable pour les embryons de taille croissante. L'évaluation de la distribution en taille des embryons est plus difficile dans le cas où $\Delta_v^l G_m(T_0, p_0)$ est négatif. L'utilisation de la relation

(6.57), dans le cas de l'évolution de la fonction caractéristique \mathcal{G} donnée en Figure 6-9, fournit une évolution de $N(r_i)$ dite « à l'équilibre » représentée sur la Figure 6-12 où les embryons dont la taille est celle correspondant au rayon critique sont les moins nombreux. Cette situation correspond à un état imaginaire où la population d'embryons n'évolue pas. En réalité, il existe un état que l'on peut qualifier d'état quasi-stationnaire pour lequel le nombre d'embryons de taille r_i reste constante parce que le flux d'embryons de taille r_{i-1} passant à la taille immédiatement supérieure compense exactement le flux d'embryons de taille r_i passant à la taille r_{i+1} dans le même temps. On prévoit enfin que les embryons atteignant la taille $r_i = {}^e r$ deviennent des germes qui croîtront sans difficulté.

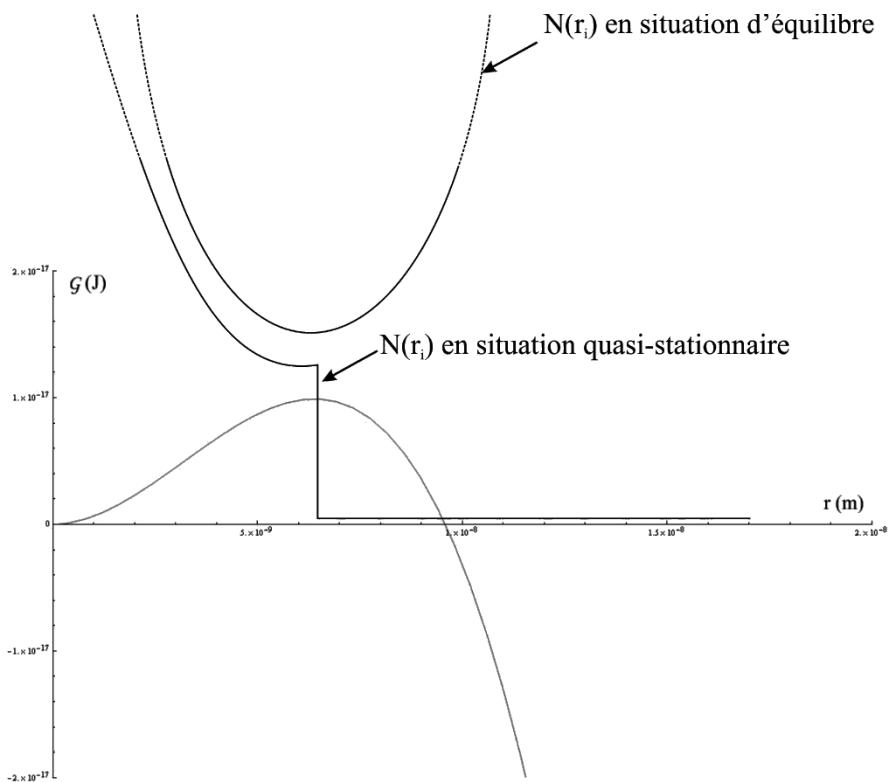


Figure 6-12 : évolution de $N(r_i)$ pour le cas d'une vapeur sursaturée dont l'évolution de \mathcal{G} présente un maximum au rayon critique ${}^e r$. Le nombre d'embryons de taille critique est alors minimum pour une évolution en situation d'équilibre obtenue à partir de la relation (6.58). L'évolution de $N(r_i)$ chute à zéro si l'on considère l'état quasi-stationnaire pour lequel tous les embryons de taille critique deviennent des germes.

6.4 Références bibliographiques

C.H.P. Lupis « Chemical Thermodynamics of Materials » - North Holland Elsevier Science Publishing Co. New-York 1983.

P.W. Atkins “Chimie physique” volume 1 – Technique & Documentation Edition Lavoisier 1982.

G. Lesoult – Traité des Matériaux volume 5 « Thermodynamique des matériaux : de l'*élaboration des matériaux à la genèse des microstructures* » - Presses Polytechniques et Universitaires Romandes – Lausanne 2010.

Exercice(s) d'assimilation

➤ Tension superficielle d'un métal liquide

Un tube capillaire de rayon interne égal à 0,4 mm est immergé dans un bain d'aluminium liquide à 700°C sous une atmosphère neutre. Le liquide mouille parfaitement les parois du tube. Le sommet du ménisque (considéré comme sphérique) se trouve à une hauteur de 18,6 cm par rapport à la surface du bain d'aluminium liquide. Calculer la tension de surface de l'aluminium liquide.

On donne : $\rho(\text{Al}) = 2,350 \text{ g/cm}^3$.

Quelques pistes de résolution :

Appliquer les lois de l'hydrostatique pour 3 points dans l'aluminium : juste sous la surface du bain, à la même hauteur mais dans le capillaire et juste sous la surface du ménisque. Appliquer également la loi de Laplace dans ce dernier cas. Combiner les deux lois pour atteindre la tension de surface de l'aluminium (de l'ordre de 1 J/m²)

➤ Effet des bulles de vapeur sur la température d'ébullition

Déterminer l'effet du rayon des bulles de vapeur sur la température d'ébullition de l'eau quand la vapeur est présente au sein du liquide sous forme de bulles de rayon r . Construire la courbe $T=f(r)$.

Imaginer ce qui se passe si, à température donnée, une bulle de vapeur a un rayon plus faible que le rayon critique correspondant à la température en question.

On donne : $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 55,46 - 0,215.(T-373) \text{ mJ/m}^2$ $\Delta H(\text{vaporisation H}_2\text{O}) = 40,4 \text{ kJ/mole}$

Quelques pistes de résolution :

Ecrire la relation entre les potentiels chimiques de la vapeur et du liquide à la température d'ébullition T . Ecrire la relation montrant la dépendance du potentiel chimique de la vapeur avec la pression au sein de la bulle. A partir des résultats précédents, établir la relation entre les deux potentiels chimiques (liquide et vapeur) et la pression au sein de la bulle. Faire apparaître la variation d'énergie de Gibbs molaire de vaporisation dans la relation précédente. Faire apparaître la différence de pression entre la bulle de vapeur et la pression extérieure pour combiner avec la loi de Laplace appliquée à la bulle de vapeur. Transformer la variation d'énergie de Gibbs molaire pour faire apparaître l'enthalpie molaire de vaporisation. En déduire la relation entre T et le rayon de la bulle r .