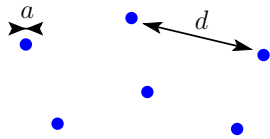


## Rappels et compléments de thermodynamique

On va rappeler quelques propriétés des modèles les plus simples de la matière, qui seront en particulier utilisés en Chimie. Toute la thermodynamique ne sera pas revue, il faut revoir le cours de Sup! On va compléter ce dernier en voyant les versions infinitésimales des principes de la thermodynamique ainsi que leur formulation pour des systèmes ouverts en régime stationnaire.

### I/ Matière gazeuse

#### 1) Généralités



Gaz = matière peu dense (i.e. diluée)  $d \gg a$ .  
Interactions faibles entre les constituants (atomes, molécules, ions, particules) formant le gaz.  
Pas d'ordre à l'échelle macroscopique.

Volume molaire pour un gaz parfait  $V_m = RT/P$ . À  $T = 300$  K et  $P = 1$  bar =  $10^5$  Pa, on obtient  $V_m = 24,9$  L.mol<sup>-1</sup>, puis  $d \simeq (V_m/N_A)^{1/3} \simeq 30 \text{ \AA} \gg a \simeq \text{qqs \AA}$ .

Exemples de modèles : gaz de VAN DER WAALS (phénoménologique), et gaz parfait (limite haute température/grand volume de tous les gaz!).

#### 2) Modèle du gaz parfait (G.P.)

- Équation d'état :  $PV = nRT$ .
- L'énergie interne  $U(T)$  ne dépend que de  $T$  (première loi de JOULE).
- Capacité thermique à volume constant  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  en J.K<sup>-1</sup>, d'un G.P. :

$C_V(T) = \frac{dU}{dT}$ . On définit aussi la capacité thermique molaire à volume constant :  $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$  en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> (utilisé en chimie), ainsi que la capacité thermique massique à volume constant :  $c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{C_V}{nM} = \frac{C_{V,m}}{M}$  en J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> (utilisé en physique).

- On verra en Θ<sub>4</sub> que pour un G.P. monoatomique :  $U = \frac{3}{2}nRT + C^{te}$ , ce qui implique  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R \simeq 12,5$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> ( $R = 8,314$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>).
- L'enthalpie  $H = U + PV$  d'un G.P. ne dépend que de  $T$  :  $H(T)$  (deuxième loi de JOULE).

- Pour un G.P. monoatomique  $H(T) = \frac{5}{2}nRT + C^{te}$  puisque  $H = U + nRT$ .
- Capacité thermique à pression constante  $C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$  en J.K<sup>-1</sup>, d'un G.P. :  
 $C_P(T) = \frac{dH}{dT}$ . G.P. monoatomique :  $C_P = \frac{5}{2}nR$ ,  $C_{P,m} = \frac{5}{2}R$  et  $c_P = \frac{5}{2} \frac{R}{M}$ .
- On définit  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ . Pour un G.P. monoatomique  $\gamma = \frac{5}{3} \simeq 1,67$ .
- G.P. diatomique : on verra en Θ<sub>4</sub> qu'à des températures voisines de la température ambiante (300 K),  $C_V = \frac{5}{2}nR$  et  $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$ .
- Relation de MAYER :  $C_P - C_V = nR$  pour un G.P., cas particulier de la relation de MAYER générale  $C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ .
- On a donc en combinant la définition de  $\gamma$  et la relation de MAYER :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}.$$

### II/ Matière condensée

#### 1) Généralités

Matière dense avec  $d \gtrsim a$ . Interactions importantes entre les constituants. On distingue les phases avec/sans ordre à l'échelle macroscopique :



L'ordre des solides se voit à l'échelle macroscopique : cf l'existence des faces des cristaux. Revoir la cristallographie de Sup!

Volume molaire pour de l'eau liquide :  $V_m = \frac{V}{n} = \frac{M}{\rho}$  avec  $\rho = 1$  kg.dm<sup>-3</sup> et  $M = 18$  g.mol<sup>-1</sup>, d'où  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-2}$  L.mol<sup>-1</sup>  $\ll V_{m,G.P.}$  : matière condensée!  
On peut retenir l'ordre de grandeur :  $\text{qqs } 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1} \leq V_m \leq \text{qqs } 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}$

## 2) Modèle incompressible indilatable

- Le volume d'un liquide ou d'un solide dépend peu de T et très peu de P. Pour quantifier les variations du volume, on introduit :

– Le coefficient de compressibilité isotherme  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ . Le signe – sert à avoir une grandeur positive, et le facteur  $1/V$  à faire apparaître une variation relative de volume. Ordre de grandeur : pour du cuivre à 300 K,  $\kappa_T(\text{Cu}) \simeq 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  et pour un G.P. on a  $\kappa_T(\text{G.P.}) = \frac{1}{P} \simeq 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ . On a donc  $\kappa_T(\text{Cu}) \ll \kappa_T(\text{G.P.})$  (6 ordres de grandeur).

– Le coefficient de dilatation isobare  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ . Pour du cuivre à 300 K,  $\alpha(\text{Cu}) = 2.10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et pour un G.P. on a  $\alpha(\text{G.P.}) = \frac{1}{T} \simeq 3.10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . On a donc  $\alpha(\text{Cu}) \ll \alpha(\text{G.P.})$  (2 ordres de grandeur).

Ainsi, on peut utiliser le modèle incompressible et indilatable de la matière condensée, dans lequel le volume V est constant (et parfois négligeable devant celui des gaz). Comme tout modèle il a des limites ! Il ne faut pas que les variations de pression et de température  $\Delta P$  et  $\Delta T$  soient trop grandes. Ordres de grandeur :

- $\frac{|\Delta V|}{V} \simeq \kappa_T \Delta P \simeq 1\% \Rightarrow \Delta P \simeq 10^9 \text{ Pa}$  : c'est bien incompressible !
- $\frac{|\Delta V|}{V} \simeq \alpha \Delta T \simeq 1\% \Rightarrow \Delta T \simeq 500 \text{ K}$  : c'est moins bien justifié... (par exemple en métallurgie thermique où T atteint 1000 – 1500 K).
- L'énergie interne est alors quasiment indépendante de la pression puisque  $U_{T,P}(T, P) = U_{T,V}(T, V(T, P)) \simeq U_{T,V}(T, V(T))$  :  $U = U(T)$ .
- Aux températures voisines de la température ambiante, on a  $U = \alpha nRT + C^{\text{te}}$ , avec  $\alpha$  coefficient de l'ordre de quelques unités. Expérimentalement,  $\alpha \simeq 3$  pour beaucoup de solides cristallins, d'où  $C_V = 3nR$  : loi empirique de DULONG et PETIT (1819), cf  $\Theta_4$ . Rappel : pour l'eau liquide  $c_V = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .
- Par déf. l'enthalpie est  $H = U + PV$ . Or  $PV_m \simeq \text{qqs } 10^5 \times (10^{-6} \text{ à } 10^{-5}) \text{ J.mol}^{-1}$  alors que  $RT \simeq 8,314 \times 300 \simeq 2,5.10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ . Donc  $RT \gg PV_m$  et on a  $H \simeq U$ . Ainsi, H ne dépend aussi que de T :  $H = H(T) = U(T)$ .
- Ainsi,  $C_P = C_V = C$ ,  $C_{P,m} = C_{V,m} = C_m$ ,  $c_P = c_V = c$  et  $dU = dH = CdT$ .

## III/ Version infinitésimale des principes de la thermodynamique

Dans ce qui suit, on considère un système fermé.

### 1) Premier principe

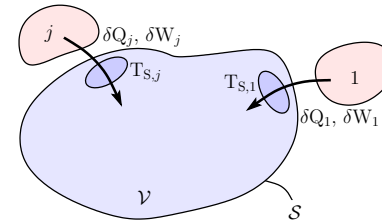
Rappel : il traduit la conservation de l'énergie et s'écrit  $\Delta(U + E_c) = W + Q$ . La variation (notation  $\Delta$ ) de  $U + E_c$  est égal à la somme du travail et du transfert thermique reçus (algébriquement).  $E_c$  est l'énergie cinétique macroscopique (la partie microscopique, due à l'agitation thermique est contenue dans U). Si certaines forces dérivent d'une énergie potentielle, on peut écrire  $W = W' - \Delta E_p$  puis

$$\Delta(U + E_c + E_p) = \Delta(U + E_m) = W' + Q.$$

Si l'on considère une transformation élémentaire, on note  $d(U + E_c)$  la variation infinitésimale de  $U + E_c$ . Le travail et le transfert thermique sont alors infinitésimaux eux-aussi. Mais ils ne varient pas au cours d'une transformation élémentaire, ils sont ! On utilise la notation  $\delta W$  et  $\delta Q$  pour désigner les travail et transfert thermique infinitésimaux. Ainsi :  $d(U + E_c) = \delta W + \delta Q$  ou  $d(U + E_c + E_p) = d(U + E_m) = \delta W' + \delta Q$ .

On retrouve le cas d'une transformation finie entre un état initial (i) et un état final (f) par intégration, avec

$$\int_i^f d(U + E_c) = \Delta(U + E_c), \quad \int_i^f \delta W = W \quad \text{et} \quad \int_i^f \delta Q = Q.$$



Dans ce qui précède,  $Q = \sum_j Q_j$  et  $\delta Q = \sum_j \delta Q_j$  sont les transferts thermiques totaux avec l'ensemble des systèmes avec lequel le système échange de l'énergie par transfert thermique. De même pour le travail :  $W = \sum_j W_j$  et  $\delta W = \sum_j \delta W_j$ .

Le premier principe peut aussi s'écrire simplement en terme d'enthalpie lorsque le système subit une transformation isobare ou une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final. Rappels :

- une transformation isobare est une transformation quasi-statique et mécaniquement réversible pour laquelle la pression P du système garde une valeur constante. Cette valeur est alors la même que la pression extérieure.
- une transformation monobare est telle que la pression exercée par le milieu extérieur garde une valeur constante (uniforme et stationnaire)  $P_{\text{ext}} = P_0$ .

En effet, dans ces deux cas le travail des forces de pression s'écrit

$$W_P = -\Delta(PV) = -(P_f V_f - P_i V_i) \quad \text{puisque}$$

$$W_P = -\int_i^f P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \int_i^f dV = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i) = -(P_{\text{ext}} V_f - P_{\text{ext}} V_i)$$

et que dans les deux cas  $P_{\text{ext}} = P_f = P_i$ . En écrivant  $W = W_P + W_{\text{autre}}$ , on a donc

$$\Delta(H + E_c) = W_{\text{autre}} + Q \quad \text{car} \quad \Delta U + \Delta(PV) = \Delta(U + PV) = \Delta H.$$

## 2) Deuxième principe

Rappel : il traduit l'existence de phénomènes irréversibles et donc de la “flèche du temps”. Pour une transformation infinitésimale, il s'écrit  $dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{cr}}$  où

- $dS$  est la variation infinitésimale de l'entropie  $S$  du système.
- $\delta S_{\text{cr}} \geq 0$  est l'entropie créée, nulle pour une transformation réversible, strictement positive pour une transformation irréversible.

- $\delta S_{\text{éch}} = \sum_j \frac{\delta Q_j}{T_{S,j}}$  est l'entropie échangée. La somme porte sur les différents systèmes  $j$  avec lesquels les transferts thermiques  $\delta Q_j$  se font, et  $T_{S,j}$  est la température de surface du système où se font les transferts thermiques. La somme est à remplacer par une intégrale si  $T_S$  varie continûment.

On retrouve le cas d'une transformation finie  $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{cr}}$  par intégration, avec

$$\Delta S = \int_i^f dS, \quad S_{\text{cr}} = \int_i^f \delta S_{\text{cr}} \geq 0 \quad \text{et} \quad S_{\text{éch}} = \int_i^f \sum_j \frac{\delta Q_j}{T_{S,j}}.$$

La version infinitésimale du deuxième principe est particulièrement importante car les températures  $T_{S,j}$  peuvent varier au cours du temps, entre l'état initial et l'état final. Si les températures sont indépendantes du temps, on trouve que  $S_{\text{éch}} = \sum_j \frac{Q_j}{T_{S,j}}$ .

## 3) Identités thermodynamiques et applications

On considère un système au repos ( $E_c = 0$ ), pour lequel seules les forces de pression travaillent et de composition fixe (pas de réaction chimique ni de transition de phase).

### a. Identités thermodynamiques

Le premier principe s'écrit  $dU = \delta W_P + \delta Q$ . Pour une transformation réversible,  $\delta W_P^{\text{rév}} = -PdV$  et  $\delta Q^{\text{rév}} = TdS$  car alors  $P_{\text{ext}} = P$  et  $T_{S,j} = T$  pour tout  $j$ . Ainsi,  $dU = TdS - PdV$  : identité thermodynamique. L'énergie interne étant une fonction d'état, cette variation est indépendante du chemin choisi et est donc vraie de manière générale (du moment que  $T$  et  $P$  sont bien définies). Mais  $\delta W_P$  et  $\delta Q$  dépendent de la transformation réellement effectuée.

De la définition  $H = U + PV$ , on tire  $dH = dU + PdV + VdP$ . En substituant l'identité thermodynamique pour  $U$ , on trouve celle pour  $H$  :  $dH = TdS + VdP$ .

### b. Expressions de l'entropie

Considérons  $n$  moles de matière condensée incompressible et indilatable, de capacité thermique  $C$ . L'identité thermodynamique  $dU = TdS - PdV$ , avec  $dV = 0$ , fournit

$dU = TdS$ . De plus,  $dU = CdT$ , d'où  $dS = C \frac{dT}{T} = d \ln T$ . En intégrant, on trouve

$$S = S_0 + C \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) : \text{matière condensée}$$

Remarque : cette expression augmente avec  $T$  car  $S$  mesure le manque d'information sur le système (cf  $\Theta_4$ ), et que celui-ci augmente quand l'agitation thermique augmente.

Considérons maintenant  $n$  moles d'un G.P. de capacités thermiques  $C_V$  et  $C_P$ . L'identité thermodynamique  $dU = TdS - PdV$ , combinée à l'équation d'état du G.P.  $P = \frac{nRT}{V}$  et à  $dU = C_V dT$ , donne  $dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$ . L'intégration fournit

$$S = S_0 + C_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) : \text{gaz parfait}$$

On peut aussi écrire que  $dH = TdS + VdP$ . On utilise ensuite  $dH = C_P dT$ , ainsi que l'équation d'état  $V = \frac{nRT}{P}$ , ce qui donne  $dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$ . L'intégration fournit

$$S = S_0 + C_P \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) : \text{gaz parfait}$$

Ces deux expressions montrent que  $S$  augmente avec  $T$ ,  $V$  et diminue avec  $P$ , ce qui est conforme au fait que  $S$  mesure le manque d'information.

### c. Lois de LAPLACE

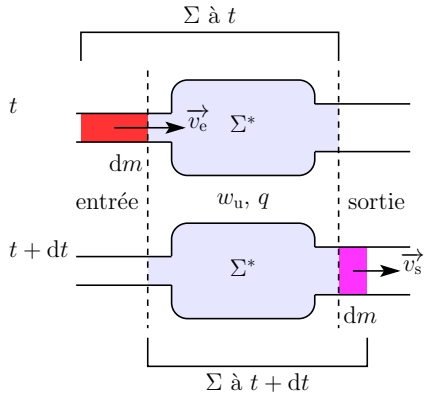
On considère une évolution isentropique d'un G.P. de capacités thermiques  $C_V$  et  $C_P$  constantes. D'après la première expression de  $S$ , avec  $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ ,  $S$  ne peut être constante que si  $\frac{1}{\gamma - 1} \ln T + \ln V = C^{\text{te}}$ , i.e.  $TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}}$ . La deuxième expression de  $S$  donne de même  $T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{\text{te}}$ , ce qu'on aurait aussi pu obtenir en combinant  $TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}}$  et  $PV/T = C^{\text{te}}$ . Une telle combinaison fournit d'ailleurs aussi  $PV^\gamma = C^{\text{te}}$ . Ces trois équations sont les lois de LAPLACE. Il suffit de retenir la dernière, avec les conditions d'application ! Notons en particulier qu'une transformation adiabatique réversible est isentropique d'après le deuxième principe.

Dans un diagramme de CLAPEYRON ( $P$  en fonction de  $V$ ), les isothermes d'un G.P. sont de la forme  $P = C^{\text{te}}/V$  (branche d'hyperbole), alors que les adiabatiques réversibles sont de la forme  $P = C^{\text{te}}/V^\gamma$ . Sachant que  $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V} > 1$ , on voit qu'en un point du diagramme, les adiabatiques réversibles sont plus pentues que les isothermes.

On va maintenant généraliser les principes de la thermodynamique aux systèmes ouverts, ce qui sera utile pour l'étude des machines thermiques.

## IV/ Systèmes ouverts en régime stationnaire

### 1) Système étudié et notations



On considère un système ouvert  $\Sigma^*$  (entre les pointillés), traversé par un fluide. On repère les grandeurs en entrée par un indice e et celles en sortie par un indice s, par exemple les vitesses d'entrée  $\vec{v}_e$  et de sortie  $\vec{v}_s$  du fluide.

On se place en régime stationnaire. La masse contenue dans  $\Sigma^*$  est alors constante. Ainsi, la masse  $dm_s$  qui sort pendant un temps  $dt$  est égale à celle  $dm_e$  qui entre pendant le même intervalle de temps. On note  $dm$  leur valeur commune. En utilisant le débit massique  $D_m$ , on peut écrire  $dm = D_m dt$  (cf EM<sub>1</sub>).

Pour appliquer les principes de la thermodynamique, il faut considérer un système fermé, qui est noté  $\Sigma$ . Il est constitué de  $\Sigma^*$  et de la masse  $dm$  en entrée à l'instant  $t$ , de  $\Sigma^*$  et de la masse  $dm$  en sortie à l'instant  $t + dt$  (cf dessin).

### 2) Premier principe

En notant  $u$  l'énergie interne massique, l'énergie interne de  $\Sigma$  vaut  $U(t) = U^* + u_e dm$  à l'instant  $t$  d'après l'additivité de l'énergie interne ( $U^*$  est l'énergie interne de  $\Sigma^*$ ). Elle vaut  $U(t+dt) = U^* + u_s dm$  à l'instant  $t+dt$ . Ainsi  $dU = U(t+dt) - U(t) = (u_s - u_e) dm$  : la variation  $dU$  est la même que celle d'une masse  $dm$  qui passerait de l'entrée à la sortie, ce qui est vrai car on est en régime stationnaire, donc  $U^*$  est indépendant de  $t$ . On introduit la notation  $\Delta g = g_s - g_e$  pour une grandeur massique  $g$  (à ne pas confondre avec  $\Delta$  utilisé précédemment!). On écrit alors  $dU = \Delta u dm$ .

De même,  $dE_c = \Delta e_c dm$  avec  $e_c = \frac{1}{2}v^2$  et  $dE_p = \Delta e_p dm$  avec par exemple  $e_p = gz$  pour un système plongé dans le champ de pesanteur avec  $z$  orienté vers le haut. Ainsi, en notant  $e_m = e_c + e_p$ , on obtient  $d(U + E_m) = \Delta(u + e_m) dm$ .

Les autres échanges énergétiques pour  $\Sigma$  sont de trois sortes :

- Le travail des forces de pression  $\delta W_P = -P_e dV_e - P_s dV_s$ . En notant  $\mu$  la masse volumique, on a  $dV_e = -\frac{dm}{\mu_e}$  et  $dV_s = \frac{dm}{\mu_s}$ . D'où  $\delta W_P = \left( \frac{P_e}{\mu_e} - \frac{P_s}{\mu_s} \right) dm$ .
- Le travail  $\delta W_u$  ( $u$  pour utile) reçu algébriquement (par exemple mécanique dans un compresseur). On note  $\delta W_u = w_u dm$ , avec  $w_u$  travail utile massique.
- Le transfert thermique  $\delta Q = q dm$  avec  $q$  transfert thermique massique.

On applique le premier principe, que l'on divise par  $dm$  et on obtient

$$\Delta(u + e_m) = \left( \frac{P_e}{\mu_e} - \frac{P_s}{\mu_s} \right) + w_u + q. \text{ On fait enfin apparaître l'enthalpie massique } h = u + \frac{P}{\mu} \text{ pour mettre le premier principe sous la forme simple } \Delta(h + e_m) = w_u + q.$$

Remarque : on peut aussi écrire ce principe en termes de puissance. On introduit la puissance utile  $\mathcal{P}_u$  telle que  $\delta W_u = \mathcal{P}_u dt$ , i.e.  $\mathcal{P}_u = D_m w_u$ . De même, on appelle flux thermique (cf  $\Theta_3$ ) la puissance  $\Phi = D_m q$ . On obtient alors  $D_m \Delta(h + e_m) = \mathcal{P}_u + \Phi$ .

Exemple : une détente de JOULE-THOMSON est une détente lente réalisée en faisant passer un gaz à travers un milieu poreux, dans une canalisation calorifugée horizontale. Une telle détente (due à la viscosité du fluide) est isenthalpique  $\Delta h = 0$  puisque  $\Delta e_m = w_u = q = 0$ , et s'accompagne la plupart du temps d'un refroidissement.

### 3) Deuxième principe

Avec les notations précédentes,  $dS = \Delta s dm$ . On pose de plus  $\delta S_{ech} = s_{ech} dm$  et  $\delta S_{cr} = s_{cr} dm$ . Le second principe s'écrit donc  $\Delta s = s_{ech} + s_{cr}$ .

En posant  $\delta S_{ech} = \dot{S}_{ech} dt$  et  $\delta S_{cr} = \dot{S}_{cr} dt$ , on peut aussi écrire  $D_m \Delta s = \dot{S}_{ech} + \dot{S}_{cr}$ .

En utilisant les mêmes notations qu'en III/2), on peut exprimer le terme d'échange sous la forme  $s_{ech} = \sum_j \frac{q_j}{T_{S,j}}$ , où  $q_j$  est tel que  $\delta Q_j = q_j dm$ . Si le transfert thermique se fait à une température de surface uniforme  $T_S$  (et donc constante car le régime est stationnaire), ceci se simplifie en  $s_{ech} = \frac{q}{T_S}$  si  $T_S$  constante.

Remarque : les principes en termes de puissance se généralisent à des systèmes ayant plusieurs entrées et/ou sorties. Il faut remplacer  $D_m \Delta g = D_m g_s + (-D_m) g_e$  par  $\sum_i D_{m,i} g_i$  où la somme porte sur toutes les entrées et sorties, et où  $D_{m,i}$  est le débit massique sortant algébriquement, positif pour une sortie, négatif pour une entrée. Le régime stationnaire impose  $\sum_i D_{m,i} = 0$ .

### 4) Remarque sur les références des grandeurs massiques

L'énergie et l'enthalpie sont définies à une constante additive près. Il en va par conséquent de même de l'enthalpie massique  $h$  apparaissant dans le premier principe. Cette constante n'est pas importante pour évaluer  $\Delta h$ , mais il faut faire le choix d'une référence pour parler de l'enthalpie massique en soi.

On fait de même pour l'entropie, car bien que l'entropie soit en principe définie sans constante additive près, il est difficile d'avoir accès à sa valeur à température nulle ( $T = 0$  K). Le deuxième principe fait apparaître des différences d'entropie (massique), donc le fait de modifier celle-ci par l'ajout d'une constante ne change rien.