



JEAN PIERRE DUMAS

Thermo- dynamique

IUT & LICENCE
SCIENCES DE L'ÉNERGIE
PRÉPAS
ÉCOLES D'INGÉNIEURS

+ EN LIGNE



OFFERT

Compléments de cours
Problèmes corrigés

- Cours et illustrations en couleurs
- Nombreux conseils pédagogiques
- Exercices d'application corrigés

Jean Pierre Dumas

Thermodynamique

Cours • Exercices et problèmes corrigés

IUT & LICENCE SCIENCES DE L'ÉNERGIE
PRÉPAS
ÉCOLES D'INGÉNIEURS

deboeck **B**
SUPÉRIEUR

Chez le même éditeur (extrait du catalogue)

ASLANGUL C., *La théorie quantique. Initiation et premières applications*
ASLANGUL C., *Mécanique quantique. 1. Fondements et premières applications*. 2^e éd.
ASLANGUL C., *Mécanique quantique. 2. Développements et applications à basse énergie*. 3^e éd.
ASLANGUL C., *Mécanique quantique. 3. Corrigés détaillés et commentés des exercices et problèmes*. 2^e éd.
BASDEVANT J.-L., *Introduction à la physique quantique*. 2^e éd.
BASDEVANT J.-L., *La physique quantique et ses applications*
BASDEVANT J.-L., *15 leçons de mécanique quantique*
BASDEVANT J.-L., *Les principes variationnels de la physique*. 4^e éd.
BÉCHERRAWY T., *Optique géométrique*
BIEMONT É., *Spectroscopie atomique. Instrumentation et structures atomiques*
BIEMONT É., *Spectroscopie moléculaire. Structures moléculaires et analyse spectrale*
BRAQUART D., DHONT G., PENNACINO É., *Physique-chimie Capes & agrégation. Plans d'exposés et de montages*
CHAMPEAU R.-J., CARPENTIER R., LORGERÉ I., *Ondes lumineuses. Propagation, optique de Fourier, cohérence*
DANIEL J.-Y., PETER P., *Cosmologie. La science de l'Univers*
FRUCHART M., LIDON P., THIBIERGE E., CHAMPION M., LE DIFFON A., *Physique expérimentale. Optique, mécanique des fluides, ondes et thermodynamique*
GALTIER S., *Magnétohydrodynamique. Des plasmas de laboratoire à l'astrophysique*
HEWITT P., *Physique conceptuelle*
KRIVINE H., TREINER J., *Exercices et problèmes de physique statistique*
LANGLOIS D., *Relativité générale. Concepts élémentaires et applications astrophysiques*
MAYET F., *Physique nucléaire appliquée*. 2^e éd.
MAYET F., *Thermodynamique appliquée à l'énergétique*
RAX J.-M., *Électromagnétisme. Milieux, structures, énergie*
RIEUTORD M., *Une introduction à la dynamique des fluides*
SATOR S., PAVLOFF N., *Physique statistique*. 2^e éd.
TAILLET R., *Optique physique. Propagation de la lumière*. 2^e éd.

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web :

www.deboecksuperieur.com

En couverture : Lave qui coule dans l'océan, volcan Kilauea, Hawaï. © Guido Amrein/Adobe Stock
Maquette intérieure : Hervé Soulard/Nexeme
Mise en page de l'auteur
Maquette de couverture : Primo&Primo
Couverture : SCM, Toulouse

Dépôt légal :
Bibliothèque royale de Belgique : 2023/13647/074
Bibliothèque nationale, Paris : juin 2023
ISBN : 978-2-8073-4848-6

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme ou de quelque manière que ce soit.

© De Boeck Supérieur SA, 2023 - Rue du Bosquet 7, B1348 Louvain-la-Neuve
De Boeck Supérieur - 5 allée de la 2^e DB, 75015 Paris

Table des matières

Avant-propos	V
Introduction	VII
Chapitre 1. Définitions générales	1
1.1. Système 1 – 1.2. Phases 3 – 1.3. Variables d'état 5 – 1.4. État d'équilibre 8 – 1.5. Équation caractéristique 9 – 1.6. Règle des phases 11 – 1.7. Fonction d'état 12 – 1.8. Degré d'avancement 16	
Chapitre 2. Principes de la thermodynamique	21
2.1. Premier Principe de la Thermodynamique 21 – 2.2. Deuxième Principe de la Thermodynamique 35 – 2.3. Calculs des variations de fonctions d'état 40 – 2.4. Cas des cycles 41 – 2.5. Potentiels thermodynamiques 45 – 2.6. Dégradation de l'énergie 48 – 2.7. Stockage de l'énergie 51 – Exercice 52 – Corrigé de l'exercice 53	
Chapitre 3. Thermodynamique des processus irréversibles	55
3.1. Généralités 55 – 3.2. Exemples de calculs de la création d'entropie 56 – 3.3. Généra- lisation 58 – 3.4. Relation entre flux et forces vectorielles 59 – 3.5. Thermodynamique linéaire 61 – 3.6. Thermodynamique non linéaire 69 – 3.7. Théorie du chaos 76 – 3.8. Théorie constructale 80 – 3.9. Déterminisme 82	
Chapitre 4. Affinité	83
4.1. Définition de l'affinité 83 – 4.2. Affinité et sens de réaction 83 – 4.3. Affinité et fonctions d'état 84 – 4.4. Affinité et chaleurs de réactions 86 – 4.5. Relation de Reech 88	
Chapitre 5. Notions de thermodynamique des solutions	89
5.1. Grandeurs molaires partielles 89 – 5.2. Détermination par la méthode de la tan- gente 93 – 5.3. Cas d'un système fermé 95 – 5.4. Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange 96 – 5.5. Propriétés du potentiel chimique 97 – 5.6. Potentiels chi- miques et affinité 98 – 5.7. Systèmes à plusieurs phases 99 – 5.8. Cas de plusieurs réactions chimiques 100 – 5.9. Équilibres chimiques ou de phases 102 – 5.10. Règle des phases 104 – 5.11. Théorème de Duhem - États indifférents 105	
Chapitre 6. Gaz parfaits – Systèmes idéaux	109
6.1. Gaz parfaits seuls 109 – 6.2. Mélanges de gaz parfaits 113 – 6.3. Affinité et loi d'action de masses 117 – 6.4. Système idéal 124 – 6.5. Loi de modération de Le Chatelier (cas des systèmes idéaux) 128 – Exercices 129 – Corrigés des exercices 132	
Chapitre 7. Gaz réels – Systèmes non-idéaux	141
7.1. Gaz réels seuls 141 – 7.2. Propriétés énergétiques des gaz réels 144 – 7.3. Fugacité des gaz réels 148 – 7.4. Fugacité d'un gaz dans un mélange 149 – 7.5. Activités et	

coefficients d'activité **151** – 7.6. Retour sur l'affinité et la loi d'action de masses **153** – 7.7. Systèmes non idéaux **155** – 7.8. Variation de grandeurs molaires de système au cours de mélanges sans réactions chimiques **162** – 7.9. Comparaison avec les mélanges idéaux **164** – 7.10. Loi de modération de Le Chatelier **166** – 7.11. Retour sur l'utilisation de l'équation caractéristique **167** – **Exercices 174** – **Corrigés des exercices 175**

Chapitre 8. Équilibre de phases des corps purs **179**

8.1. Généralités **179** – 8.2. Diagramme de phases **180** – 8.3. Détails des transformations **183** – 8.4. Étude thermodynamique des équilibres du corps pur **189** – 8.5. Équation de Clapeyron **192** – 8.6. Cas du point triple **196** – 8.7. Polymorphisme **197** – 8.8. Transformations du deuxième ordre **199** – 8.9. Retour sur la surfusion et la métastabilité **202** – 8.10. Cristaux liquides **208** – 8.11. Stockage de l'énergie thermique **209** – **Exercices 212** – **Corrigés des exercices 214**

Chapitre 9. Troisième principe de la thermodynamique **217**

9.1. Position du problème **217** – 9.2. Énoncé du troisième principe ou principe de Nernst **218** – 9.3. Vérifications expérimentales **218** – 9.4. Conséquence **219** – **Problème 221** – **Corrigé du problème 222**

Chapitre 10. Équilibre de phases des binaires **225**

10.1. Généralités **225** – 10.2. Équilibre liquide-vapeur de solutions binaires idéales **226** – 10.3. Équilibre liquide-vapeur de solutions non-idéales **238** – 10.4. Équilibre liquide-solide de solutions non-idéales **243** – 10.5. Équilibres osmotiques **267** – **Exercices 272** – **Corrigés des exercices 273**

Chapitre 11. Thermodynamique des systèmes ouverts **277**

11.1. Position du problème et notations **277** – 11.2. Définitions **279** – 11.3. Premier Principe **280** – 11.4. Deuxième Principe **284** – 11.5. Analyse exergétique **288** – 11.6. État stationnaire **291** – 11.7. Rendements **294** – 11.8. Exemples **294** – **Exercice 297** – **Corrigé de l'exercice 298**

Chapitre 12. Énergétique **301**

12.1. Production d'"énergie" **303** – 12.2. Usages des filières **317** – 12.3. Commentaires **319**

Chapitre 13. Tableaux récapitulatifs **321**

Annexe A. Rappels mathématiques **325**

A.1. Fonctions à plusieurs variables **325** – A.2. Dérivées partielles **325** – A.3. Dérivées croisées **326** – A.4. Éléments d'analyse vectorielle **327** – A.5. Géométrie fractale **330**

Bibliographie **332**

Index **337**

Avant-propos

C'est avec grand plaisir que je rédige l'avant-propos de cet ouvrage sur la thermodynamique macroscopique dans cette période où l'on assiste à des changements importants qui impacteront l'avenir de la planète avec des conséquences sans doute inédites pour l'ensemble de la flore et la faune terrestre à moyen et long terme.

Dans une époque où l'accès à la connaissance se fait de plus en plus concise, et souvent réduite par les nouvelles technologies de l'information, il n'en demeure pas moins que certaines disciplines nécessitent des développements bien structurés et contenant des informations détaillées pour intégrer les concepts nécessaires pour une bonne maîtrise du sujet. La thermodynamique fait partie de ces disciplines. Plusieurs générations d'étudiants ont été initiés à cette matière qui reste toujours difficile à appréhender et à maîtriser par la complexité et la grande diversité des situations rencontrées.

La thermodynamique est une science fondamentale qui a permis des avancées scientifiques et techniques importantes. Elle demeure incontournable pour mieux comprendre le monde qui nous entoure et pour le développement des nouvelles technologies. Cette matière est, de nos jours, enseignée dans de nombreuses formations universitaires et écoles d'ingénieurs. Elle est complémentaire à d'autres matières enseignées dans de nombreux domaines des sciences et techniques (physique, chimie, mécanique, thermique, ...).

Il existe de nombreux manuels consacrés à la thermodynamique macroscopique. Les auteurs choisissent de présenter les concepts appliqués à la matière subissant des transformations physiques, chimiques. Le présent ouvrage est à vocation plus intégratrice. L'auteur présente les concepts thermodynamiques appliqués à la matière qui peut subir des transformations physiques et ou chimiques. Il propose un ouvrage de thermodynamique macroscopique basé sur une approche expérimentale des phénomènes avec une formulation axiomatique.

Ce manuel comporte un grand nombre d'applications où la thermodynamique permet de comprendre et optimiser les transformations mises en jeu dans les systèmes industriels et énergétiques. L'auteur propose un contenu conséquent où il capitalise son expérience d'enseignant et de praticien de la thermodynamique sur les nombreuses études et recherches qu'il a menées dans sa carrière d'enseignant-chercheur.

Outre la qualité documentaire, le livre comporte de très nombreuses recommandations pour l'application des principes et des formulations mathématiques. Il sera très utile aux étudiants d'IUT, de Master de Doctorat dans les différents domaines des sciences et techniques souhaitant s'initier à la thermodynamique macroscopique. L'auteur introduit habilement les concepts de base et les notions importantes comme l'affinité, la fugacité nécessaire à l'étude thermodynamique de la matière. La dernière partie est consacrée à la thermodynamique des systèmes énergétiques. Outre l'application des bilans d'énergie et d'entropie à des systèmes ouverts, l'auteur aborde la notion d'exergie très utile pour l'optimisation et des systèmes énergétiques. Ces concepts sont appliqués aux différentes filières de production et d'usage de l'énergie.

Très bien documenté, il fait référence à d'autres textes pour l'approfondissement de certaines notions. De nombreux exercices judicieusement choisis sont proposés. Ils sont utiles pour approfondir les concepts et les notions présentés dans l'ouvrage. J'insisterai plus particulièrement sur le soin apporté à la formulation et aux notations proposées pour le calcul des grandeurs d'état lors des transformations mises en jeu.

En résumé c'est un manuel de thermodynamique utile qui présente de façon pédagogique les connaissances dans les domaines de transformation de la matière et de l'énergie à l'échelle macroscopique.

Lounès Tadrist

Professeur à l'Université d'Aix-Marseille
Enseignant à l'Ecole Polytech'Marseille
et Chercheur au laboratoire IUSTI – UMR AMU-CNRS
Ancien directeur du Laboratoire IUSTI – Institut Universitaire
des Systèmes Thermiques Industriels

Introduction

Pourquoi les étudiants n'aiment-ils pas la Thermodynamique? Bien sûr ce n'est pas le cas de tous. Cette matière est le socle de quelques Écoles d'Ingénieurs, IUT ou masters spécialisés attirant des étudiants conscients de l'avenir dans un monde soucieux d'optimiser les usages de l'énergie et traiter les problèmes d'environnement. Mais parmi ceux dont cette matière est obligatoire mais pas essentielle, il y a souvent des rejets.

Peut-être que cette science est moins facilitée par l'aide des mathématiques que d'autres (mécanique, électricité, optique, électronique...), les calculs étant plus simples mais exigeant souvent des raisonnements jugés trop sophistiqués?

Il faut aussi dire que l'enseignement de la thermodynamique n'est pas fait dans le bon ordre. On insiste beaucoup sur des chimères comme les gaz parfaits ou les transformations réversibles. Les gaz parfaits ont de telles propriétés particulières, qu'il reste dans la mémoire des résultats spécifiques¹ que l'on a tort de considérer comme universels.

Quant aux transformations réversibles, elles ne correspondent pas à la réalité et très souvent en sont très loin. Ainsi, au début de la formation en thermodynamique, on calcule des grandeurs (y compris des rendements) très éloignées de leur valeur réelle. Plus grave, le rôle des irréversibilités (flèche du temps) n'est pas souligné alors qu'il est essentiel pour expliquer la réalité du monde.

Ce qui, peut-être, doit troubler les débutants est le fait que certains mots ont des significations différentes : ainsi l'énergie est souvent confondue avec les flux qui causent sa modification (travail, chaleur). Autre exemple : qu'est-ce que l'énergie électrique? La modification de l'énergie se fait par échange d'un courant électrique : l'énergie est confondue avec son vecteur d'échange...

À signaler aussi que certaines notions sont mal dénommées. Par exemple, tout le monde sait ce qu'est une enthalpie de mélange. Et pourtant, la locution "enthalpie de mélange" ne veut rien dire. Il n'y a pas une fonction (d'état) enthalpie associée à l'action de mélange. En fait, il s'agit de la variation de l'enthalpie du système à cause du mélange.

Un autre problème important se pose, pas complètement étranger à celui soulevé au paragraphe précédent : celui des notations. En effet, certaines notations sont utilisées à toutes les sauces, comme par exemple Δ . Nous rappellerons que cette lettre grecque est utilisée avec, au moins, quatre significations complètement différentes. D'autres notations prêtent aussi à confusion.

Dans cet ouvrage, nous allons essayer de présenter la thermodynamique avec la rationalité qu'elle mérite :

- en suggérant un jeu de notations parfaitement cohérent, c'est-à-dire que grandeurs, coefficients ou fonctions différents auront des notations différentes. Ainsi les Δ seront tous remplacés.

¹Loi de Mariotte indépendante de la nature des molécules, énergie ne dépendant que de la température...

- en requalifiant certaines notions précisant leur définition et leur dénomination.
- en minimisant au strict nécessaire l'utilisation de la réversibilité.

Même si l'histoire de la thermodynamique, qui a débuté fin XVIII^e début XIX^e siècle, est intéressante en soi, nous avons préféré présenter cette science de façon axiomatique. Cela nous semble plus logique, même si cette axiomatique n'aurait pu se mettre en forme sans le travail des "Grands Anciens" de l'Histoire (Rumford, Joule, Carnot, Fourier, Mayer, Helmholtz, Maxwell, Kirchhoff, Clausius, Boltzmann, Gibbs, Kelvin, de Donder, Duhem, Prigogine...).

Au Chapitre 1, nous revisitons avec détails les différentes notions utiles en Thermodynamique et qu'il faut bien comprendre. Le point central concerne les notions de variables et de fonctions d'état.

Le Chapitre 2 est consacré aux deux premiers Principes de la Thermodynamique. Seront distinguées les fonctions d'état conservatives comme l'énergie et les grandeurs dissipatives comme l'entropie. Travail et chaleur seront minutieusement définis et également les fonctions potentiel.

Le Chapitre 3 est une digression sur la Thermodynamique des Processus Irréversibles. Le but est principalement de donner de la culture générale en montrant que la thermodynamique est une science moderne. Il s'agit, par exemple, de montrer que l'irréversibilité est source d'ordre spatio-temporel. Il est mis en évidence des forces (causes) et des flux (conséquences). Dans le cadre de la Thermodynamique linéaire proche des équilibres, on déduit certaines lois phénoménologiques (loi de Fourier, loi d'Ohm...) ou la justification de certains phénomènes couplés (thermoélectricité, thermodiffusion...). Une description simplifiée des phénomènes non linéaires hors équilibre permet de montrer comment peuvent naître des structures ordonnées dans le temps et l'espace (structures dissipatives) à l'origine de la vie ou de phénomènes naturels. Vive l'irréversibilité! Quelques lignes seront aussi consacrées à la théorie du chaos et à la loi constructale.

Dans le Chapitre 3, il n'a pas été question des réactions chimiques, la force correspondante n'ayant pas de définition évidente. Mais De Donder (1930) a défini cette force, l'affinité. Nous présentons, dans le Chapitre 4, toutes les relations permettant d'utiliser cette notion d'affinité avec les réactions chimiques. Les lois des équilibres chimiques et de phases en seront déduites.

Le Chapitre 5 est consacré à la thermodynamique des solutions. Le premier concept présenté est celui des grandeurs molaires partielles. Un cas particulier est le potentiel chimique qui est une des fonctions les plus utiles pour l'étude des réactions chimiques ou des équilibres chimiques ou de phases. La règle des phases et le théorème de Duhem peuvent alors être démontrés. Les états indifférents seront définis.

À ce stade, on pourrait dire que toutes les lois générales de la thermodynamique ont été présentées. Mais pour les applications, il est nécessaire d'analyser les propriétés des gaz parfaits car celles des corps réels leur seront systématiquement comparées. Ainsi, les gaz parfaits purs ou en mélange seront étudiés au Chapitre 6. Les lois des équilibres chimiques seront détaillées. La généralisation aux systèmes idéaux liquide ou solide en sera déduite.

En continuité, le Chapitre 7 décrit les propriétés des gaz réels et des systèmes réels. Les notions de fugacité ou d'activité sont présentées. Il est alors possible d'adapter les

lois générales concernant les réactions chimiques et en particulier les lois des équilibres chimiques ou de phases. Il est souligné l'importance des états de référence. Enfin, un paragraphe sera consacré aux équations d'état des corps purs ou des mélanges.

Le chapitre 8 décrit les équilibres entre les phases vapeur, liquide et solide du corps pur. Les transformations du 2^{ème} ordre, la surfusion, le polymorphisme et les cristaux liquides sont évoqués.

Avec le chapitre précédent, les prérequis nécessaires pour expliquer le Troisième Principe de la Thermodynamique ont été présentés. Ainsi le Chapitre 9 est dédié à ce Troisième Principe qui est confirmé par des résultats expérimentaux. La principale conséquence est l'impossibilité d'atteindre la température du zéro absolu.

Le Chapitre 10 aborde l'étude des équilibres de phases des solutions binaires. Il est tout d'abord donné des détails sur l'équilibre d'une solution liquide idéale avec un gaz parfait. Bien que ce cas soit rare, il sert de modèle pour les transformations de systèmes plus complexes. Ainsi, des cas typiques sont décrits (azéotropie, démixtion, solubilités partielles, composés stœchiométriques, équilibre osmotique...). Les transformations solide-liquide ou solide-solide sont décrites dans leur complexité et justifiées par une étude des équilibres thermodynamiques. Seront aussi décrites les conditions thermodynamiques aux séparations de phases.

Le Chapitre 11 est relatif à l'étude des systèmes ouverts. Pour être précis, nous donnons toutes les définitions et notations nécessaires pour l'étude de la thermodynamique des systèmes ouverts dans le cas le plus général possible : solutions non idéales, réactions chimiques possibles, énergies potentielles ou cinétiques des substances qui entrent ou qui sortent etc. Il est largement analysé la notion d'exergie. Les cas des états stationnaires, plus réalistes, permettent de faire des bilans énergétiques, entropiques et exergétiques et de définir les rendements correspondants.

Le Chapitre 12 devrait permettre d'éclairer le débat actuel sur la politique de l'énergie en précisant de quoi on parle : le mot énergie est utilisé dans le public avec des significations très différentes (sources, vecteurs, stockage, filières...) qu'il est nécessaire de décoder. Nous décrirons les différentes filières énergétiques et donnerons des éléments statistiques permettant de juger rationnellement l'état réel des utilisations de l'énergie et de leurs possibles évolutions.

Le Chapitre 13 est une récapitulation sous forme de tableaux des notations conseillées auxquelles on pourra se référer.

La plupart des chapitres seront illustrés par des exercices avec leur correction détaillée. Certains chapitres seront aussi prolongés par un complément numérique proposant généralement un développement du cours et/ou des problèmes avec leur solution détaillée. Les liens correspondants sont donnés à la fin du Chapitre.

Bien sûr, ce manuel n'est pas un livre de recherche. Il n'y a aucune originalité, ni découverte en thermodynamique. Il a simplement l'ambition d'aider à la pédagogie de cette science, pour rendre, nous semble-t-il, le discours plus cohérent. Les spécialistes (chimistes, motoristes, énergéticiens...) n'y trouveront pas les détails nécessaires et devront faire appel à d'autres manuels mais les bases sont présentées. Il est important de préciser enfin que ce livre traite exclusivement de la thermodynamique macroscopique et exclut, par exemple, la thermodynamique statistique (sauf une allusion au paragraphe 3.6.3.) ou la thermodynamique des interfaces.



Il sera confirmé, qu'en fait, la thermodynamique n'a vraiment "inventé", au delà de l'énergie puis de l'entropie, que la notion de chaleur. Ce qui ne relève pas de la chaleur (travail ?) est décrit par d'autres sciences (mécanique, électricité, électromagnétisme,...) qui fournissent les relations utilisées que, souvent, nous rappellerons sans démonstration. Le lecteur curieux ou très débutant voudra bien se référer à l'étude de ces sciences pour les ultimes justifications.

Tous les tableaux, formules et figures sont référencés par chapitre et notés par deux chiffres ou nombres séparés par un point, le premier indiquant le numéro du chapitre. Parfois le numéro de la page est indiqué. Comme dans tous ouvrages de pédagogie, la bibliographie n'est pas très fournie puisque de nombreux livres traitent des mêmes sujets. Il y a aussi des informations qui peuvent provenir d'internet. Quelques adresses sont indiquées dans la bibliographie ou les notes de bas de page. Mais le lecteur pourra faire ses propres recherches à partir de mots ou locutions du texte.

Cet ouvrage a pour axe directeur la pédagogie de la thermodynamique dans l'Enseignement Supérieur. C'est pourquoi, outre la cohérence recherchée comme expliqué ci-dessus, il est systématiquement donné beaucoup de détails dans les démonstrations ou les solutions d'exercices. Il est aussi ajouté beaucoup d'informations de culture générale comme illustration des principaux thèmes du cours. Ainsi, on peut penser que ce livre pourrait être utile pour tous enseignements de thermodynamique générale à tous niveaux de différents cursus : Classes Préparatoires, UFR Sciences en Licence et Maîtrise, IUT (Départements Génie Thermique et Énergie, Mesures Physiques, Génie Chimique-Génie des Procédés, Chimie,...) et la Première Année de toutes Écoles d'Ingénieurs dont la Spécialité concerne l'Énergie, la Thermique Industrielle ou l'Environnement...

Remerciements

Ce livre est la compilation des cours de thermodynamique que j'ai effectués tout au long de ma carrière, en particulier à l'E.N.S Takkadoum de Rabat, puis à la Faculté des Sciences (Licence, IUP, Master) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et finalement à l'École Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles (1ère Année Ingénieur) de cette même Université.

Il convient de remercier tous les étudiants qui, par leurs remarques ou questions, ont contribué à la réflexion pour améliorer la pédagogie de la thermodynamique macroscopique.

Bien sûr, ce texte s'est nourri des remarques et discussions avec de très nombreux collègues enseignants et/ou chercheurs. Tout d'abord je voudrais exprimer une pensée émue pour le Pr. Lucien Babin[†] qui a été mon Professeur de Thermodynamique lors de mes études universitaires et mon Directeur de Thèse d'État. J'ai aussi eu des conversations très fructueuses avec mes collègues palois de l'UFR Sciences et Techniques ou de l'École Nationale de Génie des Technologies Industrielles : Danièle Clausse, Fernand Broto, Françoise Strub, Elisabeth Poquet, Pascal Stouffs, Jean Castaing-Lasvignottes, Bernard Lagourette, Alain Graciaa, Jean Pierre Bédécarrats, Stéphane Gibout, Erwin Franquet, Didier Haillot, Pierre Cézac, Stéphane Laurent, Jean Paul Serin, Sabine Sochard... ainsi que mes collègues de Tétouan (Maroc) : Abdelaziz Mimet..., de l'INSA, de Lyon : André Lallemand, Philippe Haberschill, Jocelyn Bonjour, Frédéric Kuznik, Kevyn Johannes..., de Marseille : Lounès Tadrist..., de Béthune : Laurent Zalewski..., de Nancy : Michel Feidt, Daniel Tondeur, Jean-Noël Jaubert..., de Paris : Diego Queiros-Condé..., d'Orsay : Michel Pons..., de Perpignan : Xavier Py, Régis Olivès, Pierre Neveu..., de Bucarest : Alexendru Drobovicescu..., de Sherbrooke (Québec) : Marcel Lacroix..., de Montréal : Daniel Rousse...

Je n'oublie pas non plus des institutions ou associations qui organisent des rencontres où les thématiques de la thermodynamique et de l'énergétique sont largement débattues telles que la Société Française de Thermique, l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, le Programme Énergie du CNRS (A.N.C.R.E.), la Section Thermodynamique de la Société Française de Génie des Procédés...

Enfin, je voudrais remercier l'Éditeur De Boeck Supérieur d'avoir accepté de publier ce manuscrit. En particulier je remercie M. Alain Luguët Éditeur Sciences de m'avoir fait confiance ainsi que M. Hervé Soulard, maquettiste, de m'avoir aidé pour toutes les questions techniques.

À Claudie, ma compagne pour son soutien et sa patience.

À mon fils Gilles, son épouse Cécile et leur fille Maïa.

À mon fils Franck, son épouse Yuan et leur fille Meïline.

À ma famille pour son affection et ses encouragements.

Chapitre 1

Définitions générales

L'objet de ce livre concerne des volumes "à taille humaine". Il s'agit en fait de traiter des ensembles de "beaucoup de molécules". De nombreuses études concernent, en physique, seulement quelques molécules mais les volumes d'objet que l'on rencontre tous les jours en comportent un nombre vraiment très grand. 1 g d'eau liquide contient $3,34 \cdot 10^{22}$ molécules, 1 m³ d'air à la pression atmosphérique et à la température ambiante en contient $2,46 \cdot 10^{25}$. Ainsi, les grandeurs définies ne seront pas caractéristiques des molécules prises individuellement mais une grandeur moyenne d'un milieu où les molécules sont indifférenciées. Comme on le précisera, les molécules sont en mouvement linéaire (gaz et liquides), vibrationnel ou rotationnel (solide) et seuls les comportements statistiques sur des intervalles de temps supérieurs à la durée de ces mouvements (fraction de ms) très inférieurs à la durée des évolutions observées (de quelques secondes à plusieurs heures) seront considérés.

Bien sûr, les propriétés microscopiques et macroscopiques sont liées. On distinguera, par exemple, les cas où les molécules ont un mouvement d'ensemble (voir paragraphe 2.1.2.4.) ou au contraire complètement désordonné (voir paragraphe 2.1.2.5.)¹. Nous indiquerons aussi que, si un corps est considéré comme plus "chaud" qu'un autre, c'est que l'agitation de ses molécules est plus grande (plus grande vitesse linéaire, rotationnelle ou fréquence de vibrations). Il est clair aussi que les réactions chimiques ont lieu au niveau atomique ou moléculaire mais, ce qui nous intéressera, c'est le résultat sur un nombre très importants de molécules. En fait, on sera amené à analyser les réactions concernant des **moles**². Une mole comprend $6,02 \cdot 10^{23}$ molécules³. C'est le nombre d'atomes contenus dans 12 g exactement de l'isotope de carbone ¹²C.

1.1. Système

Partie de l'espace délimitée par une frontière réelle ou fictive (voir Fig. 1.1) contenant tous les objets, êtres vivants ou appareils dont on veut décrire et prévoir l'évolution.

Il est nécessaire de bien préciser la **frontière** ou **interface** car seront seuls comptés les échanges à travers. C'est ainsi que la frontière réelle ou fictive est toujours choisie comme une surface mathématique fermée. Il s'agit de bien séparer l'intérieur de l'interface qui constitue le système et le milieu extérieur avec lequel se feront les échanges (nous préciserons comment aux Chapitres 2 et 11).

¹C'est l'essence même du 2ème Principe.

²En fait, on devrait parler de moles de molécules. Voir plus loin (paragraphe 10.4.2. page 250), la définition des osmoles qui sont des moles de particules.

³Plus précisément $6,0221409 \cdot 10^{23}$ molécules.

Remarque

L'interface a souvent en pratique une épaisseur plus ou moins grande mais elle peut être choisie comme une surface fermée mathématique et infiniment mince. Par contre (sauf restrictions de la Remarque suivante), nous considérerons l'interface comme faisant partie du système. Voir par exemple le problème du travail d'un piston signalé au paragraphe 2.1.2.4. page 27.

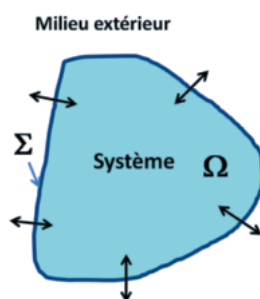


Figure 1.1. Schéma d'un système dont l'intérieur est Ω et l'interface Σ .

Remarque

Même si dans certains cas nous considérerons l'interface comme infiniment fine, nous ne traiterons pas, dans cet ouvrage, les phénomènes physiques ou physico-chimiques qui pourraient s'y produire comme le prévoit le modèle de Gibbs. Cela fait l'objet de la *Thermodynamique des Interfaces*⁴. En fait, nous considérerons ces phénomènes comme négligeables réservant notre étude aux systèmes dont le rapport surface/volume est très faible. Nous excluons par exemple l'étude des pores ou des dispersions telles qu'émulsions ou mousses ainsi que les lames minces et tout phénomène de capillarité. Précisons que des systèmes de taille de quelques dixièmes de μm (environ $3 \cdot 10^9$ molécules) pourraient être, à la limite, considérés comme des corps macroscopiques. Mais compte tenu de la remarque ci-dessus sur les phénomènes superficiels il est préférable de réserver cette étude de la thermodynamique macroscopique à des corps de dimension d'au moins 1 mm. Elle pourra encore s'appliquer à des systèmes de dimensions industrielles ou des bâtiments. Par contre, nous excluons les très grands systèmes de type astronomique qui posent d'autres problèmes que nous laisserons à d'autres spécialistes.

Si on peut identifier dans le système plusieurs parties, chacune sera définie comme un **sous-système**. *A contrario*, lorsqu'il s'agira d'étudier un système dont l'intérieur est complexe, il sera toujours possible de le diviser en sous-systèmes qui pourront être étudiés séparément (voir chapitre 2). Nous supposerons néanmoins que ces sous-systèmes ont une taille suffisante pour que la remarque ci-dessus s'applique.

⁴Voir par exemple les travaux pionniers de Defay et Prigogine [23]. Citons aussi les travaux décrits dans [13, 14].

Pour le début de ce livre nous considérerons le système comme étant élémentaire avec un minimum de fonctions. Pour décrire la complexité des situations nous serons amenés à assembler de tels systèmes et nous donnerons les indications nécessaires au fur et à mesure si nécessaire.

Suivant les événements on caractérisera les systèmes en :

- **Système fermé** : n'échange que de l'énergie avec le milieu extérieur
- **Système ouvert** : échange énergie et/ou matière avec le milieu extérieur⁵
- **Système isolé** : n'échange rien (généralement sans intérêt pratique).

1.2. Phases

Partie homogène (ou sous-système homogène) d'un système : on distinguera différents types de phases constituées de gaz (synonyme : vapeur) , de liquide ou de solide. On ne parlera pas des plasmas⁶ dans cet ouvrage.

Nous allons préciser la définition de ces phases et examiner leur nature dans le cas où elles sont constituées de plusieurs substances.

1.2.1. Gaz

Molécules assez éloignées avec peu (ou pas dans le cas des gaz parfaits) d'interactions, en grand mouvement constituant une *agitation moléculaire* désordonnée importante.

Si on mélange plusieurs constituants gazeux, ils donneront toujours une seule phase gazeuse.

Il est toutefois possible d'imaginer différentes phases gazeuses si les sous-systèmes sont séparés par des interfaces solides (parois poreuses ou non à certains constituants) ou liquide (mousses...).

1.2.2. Liquide

Molécules beaucoup plus proches, en interaction déjà assez forte mais permettant aussi une *agitation* désordonnée des molécules les unes par rapport aux autres (mouvement Brownien). C'est une phase dense et le liquide occupe toute la partie basse (sous pesanteur) dans un récipient. Si on mélange plusieurs constituants liquides (et éventuellement avec certains solides), ils donneront, en général, une seule phase liquide appelée **solution liquide** ou simplement **solution**.

Mais il y a la possibilité de **démixtion** c'est-à-dire la coexistence de deux solutions liquides de concentrations différentes (voir sections 6.4. page 127 et 7.7.2. page 157).

⁵Bien sûr, au niveau des ouvertures où est échangée la matière, la frontière devient fictive (voir Fig. 11.1).

⁶Gaz ionisé par de très fortes températures et/ou de forts champs électriques. On comprend alors que les plasmas obéissent à une physique plus complexe.

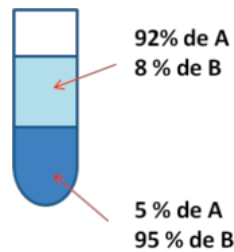


Figure 1.2. Exemple de démixtion liquide avec deux phases.

La Fig. 1.2 donne l'exemple de la coexistence de solutions, l'une riche en un constituant A et pauvre en constituant B et l'autre, à l'inverse, riche en constituant B et pauvre en constituant A.

Un cas particulier de liquides, les verres, sera présenté au paragraphe 8.9.4..

1.2.3. Solide

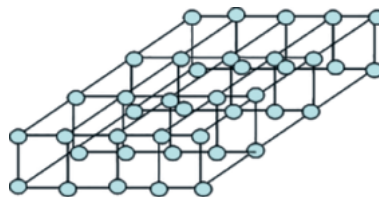


Figure 1.3. Exemple de répartition spatiale des molécules dans un cristal.

Un solide est un **cristal**, c'est-à-dire un ensemble de molécules en interaction forte et disposées régulièrement dans l'espace dans les trois dimensions (voir Fig. 1.3).

Remarquons toutefois que si, pour simplifier, on considère les molécules comme occupant des positions fixes, ce n'est vrai qu'en moyenne, *statistiquement*. En effet ces molécules peuvent avoir des mouvements de rotation ou de vibrations autour de leur position moyenne. Il est, là aussi possible, d'évoquer une *agitation moléculaire*.

Pour un même constituant, différentes dispositions possibles des atomes correspondent à des phases différentes (polymorphisme : voir paragraphe 8.7.).

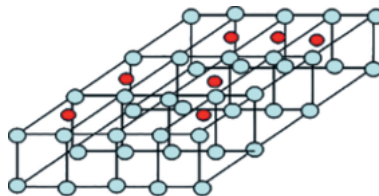


Figure 1.4. Exemple de solution solide binaire.

Les différents grains (y compris d'une poudre) ou morceaux d'un même constituant ayant la même structure cristallographique constituent une seule phase.

Quand il y a plusieurs constituants, il est très souvent observé que chaque constituant donne une phase solide différente et donc qu'il y a autant de phases solides pures différentes.

Par contre, il existe des solutions solides ou alliages (voir Fig. 1.4) : des molécules d'un autre constituant peuvent être placées à des endroits du réseau bien déterminés (solutions solides d'insertion) ou en substitution de molécules sur leur site (solutions solides de substitution). Dans ces cas, on a une solution solide *homogène* dont on peut calculer une concentration.

1.3. Variables d'état

On a vu qu'il est nécessaire de définir correctement un système (élémentaire) par sa géométrie. Mais il faut le définir aussi par son état. Celui-ci est donné par les valeurs de certaines *variables* dites *d'état* qui le caractérisent.

Ainsi le système est caractérisé par des variables :

- **extensives ou globales** dépendant de la quantité de matière : le volume V , la masse totale M , la masse de chacun des constituants i^α se trouvant dans la phase α (tous les constituants pourraient ne pas tous se trouver dans toutes les phases) soit $m_{i\alpha}^\alpha$, le nombre total de moles n , n_i le nombre de moles de constituant i , $n_{i\alpha}^\alpha$ le nombre de moles de constituant i^α dans la phase α , l'énergie totale E , l'enthalpie totale H , l'entropie totale S ...

Ces grandeurs sont alors **additives** : la grandeur extensive de plusieurs systèmes est la somme des grandeurs de même type de chacun des systèmes⁷. Exemple : le volume total est la somme des volumes, la masse est la somme des masses⁸...

- **intensives ou locales** ne dépendant pas de la quantité de matière : température T , pression P , fraction molaire x_i de chaque constituant, $x_{i\alpha}^\alpha$ fraction molaire du constituant i^α dans la phase α , grandeurs molaires ou massiques, champs (électrique $\vec{E}$, induction magnétique $\vec{B}$, gravitationnel $\vec{g}$...), potentiel chimique μ_i , potentiel électrique $\mathcal{V}$...

Pour que ces variables intensives soient caractéristiques du système (ou des sous-systèmes), il faut qu'elles soient homogènes (même valeur en tous points). Nous préciserons ci-dessous que cela implique que le système soit en équilibre.

1.3.1. Précisions sur quelques définitions

Les différentes variables définies ci-dessus ont, pour la plupart, des définitions connues de tous. C'est notamment le cas des variables extensives mais trois variables intensives, la pression, la température et les fractions molaires, demandent à être précisées.

⁷Nous sommes toujours dans le cas où l'on néglige les effets de surface.

⁸Nous négligeons les "défauts de masses" prévus par la théorie de la relativité.

1.3.1.1. Température

C'est la grandeur qui demande une définition axiomatique. C'est ce qui constitue le **Principe zéro de la thermodynamique**. En effet cette notion de température est due à notre sensation physiologique de chaud et de froid.

Outre la sensation physiologique, il a été observé une agitation des molécules (rectiligne, de vibration ou de rotation) dont l'importance dépendait de cette sensation de *froid* ou de *chaud*. L'agitation augmente avec la sensation d'augmentation de *chaud*. On peut donc dire que la température est le reflet de l'agitation moléculaire et que tout phénomène qui fera augmenter (ou diminuer) la température d'un système fera augmenter (ou diminuer) l'agitation moléculaire.

Bien sûr, cette définition intuitive ne peut avoir un réel contenu scientifique. Par contre, il a été observé que tous les corps solide, liquide ou gazeux changeaient de dimension en fonction de cette sensation de froid ou de chaud. Concrètement, plus c'est chaud, plus le volume augmente. Un tel corps peut, *a priori*, servir à mesurer la température et donc servir de *thermomètre*. On a observé aussi que la résistance électrique des conducteurs métalliques était d'autant plus grande qu'ils étaient chauds. La mesure de cette résistance électrique (rapport de la différence de potentiel électrique et de l'intensité du courant) peut aussi servir de thermomètre.

De plus, lorsqu'un corps A est en équilibre (voir section suivante 1.4.) avec un corps C et qu'un corps B est aussi en équilibre avec ce corps C, les corps A et B sont en équilibre entre eux. Ainsi, si le corps C est un thermomètre, on peut attribuer une Température par une mesure. Pour que cette valeur soit universelle, il faut choisir le corps et définir une échelle.

Historiquement, plusieurs échelles ont été définies⁹. Rappelons les principales que nous serons amenés à utiliser pour les plages de températures utilisées dans cet ouvrage :

- l'échelle Celsius (°C) construite en attribuant la température 0 °C à la fusion de la glace et 100 °C à l'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique de 101,3 MPa (mesure de la résistance électrique du platine).
- l'échelle des gaz parfaits. Comme on le verra au Chapitre 6 ces gaz ont des propriétés universelles utilisables pour construire une échelle.
- la définition exacte appelée *température thermodynamique* dont l'échelle Kelvin (K) correspondante est la même que l'échelle Celsius à laquelle il est rajouté 273,15. On démontrera au complément numérique du chapitre 6 page 129 qu'on peut la choisir égale à celle issue des gaz parfaits.
- une échelle historique encore utilisée dans des pays anglo-saxons : l'échelle Fahrenheit dont la correspondance avec l'échelle Celsius est :

$$T(^{\circ}\text{F}) = T(^{\circ}\text{C}) \times 1,8 + 32 \qquad T(^{\circ}\text{C}) = \frac{T(^{\circ}\text{F}) - 32}{1,8} \qquad (1.1)$$

⁹Actuellement la norme en vigueur est ITS-90 issue de la 18ème Conférence Générale des Poids et Mesures tenue en 1989.

En réalité, nous constaterons que nous pouvons utiliser la température thermodynamique T (voir Eq. (4.8) page 84 ou complément numérique du chapitre 6 page 129) comme variable d'état, ce que nous ferons dès les paragraphes suivants.

1.3.1.2. Pression

D'une manière générale la pression est la force par unité de surface exprimée en Pa [Pascal = Newton/m²] (une unité plus pratique est le Bar = 10⁵ Pa). En phase gazeuse, la pression représente la somme des forces dues aux collisions sur les parois. Par exemple pour un gaz parfait où seule l'énergie cinétique des molécules doit être prise en compte, la pression est proportionnelle à la moyenne des carrés des vitesses $\langle v^2 \rangle$. Ne pas considérer que la pression est une notion simplement liée au parois. La pression P forcément, dans un gaz, est homogène et si on mettait une sonde (manomètre) en n'importe quel point du volume gazeux, elle donnerait la même valeur P (action des molécules de gaz sur la paroi du manomètre). Le liquide étant un fluide, nous pouvons faire les mêmes remarques que pour un gaz. Toutefois, dans le cas où la hauteur z (positive vers le haut) du liquide est importante et à cause de la valeur relativement importante de la masse volumique ρ , on doit tenir compte de la *loi de hydrostatique* indiquant que :

$$P(z) = P(0) - \rho \|\vec{g}\| z \quad (1.2)$$

où $P(0)$ est la pression à $z=0$ et $\|\vec{g}\|$ le module de l'accélération de la pesanteur¹⁰. Les applications concernent des mesures de faibles différences de pression avec des colonnes d'eau ou l'historique expérience de E. Torricelli (1643) pour déterminer la pression atmosphérique. En phase solide, c'est plus compliqué si le solide est *anisotrope* car il faut considérer la direction des contraintes et tenir compte du tenseur des déformations pour les évaluer. Dans cet ouvrage, nous ne présenterons pas une étude aussi fine. Nous supposerons des solides *isotropes* subissant des contraintes uniformes.

1.3.1.3. Fractions molaires

Comme nous le verrons, il est important de ne pas se tromper sur la définition des fractions molaires :

- dans le cas d'une seule phase, la définition de la fraction molaire du constituant i est :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad i = 1, 2, 3, \dots, C \quad (1.3)$$

où C est le nombre de constituants dans la phase. On a :

$$\sum_i x_i = 1 \quad (1.4)$$

¹⁰Par exemple, en plongée ($z < 0$) la pression augmente de 1 bar environ tous les 10 m de profondeur.

- dans le cas multiphasique :
s'il y a plusieurs phases α on définit une fraction molaire dans chacune des phases α (c'est une grandeur locale) :

$$x_{i\alpha}^{\alpha} = \frac{n_{i\alpha}^{\alpha}}{\sum_{i\alpha} n_{i\alpha}^{\alpha}} \quad i^{\alpha} = 1, 2, 3, \dots C^{\alpha} \quad \forall \alpha \quad (1.5)$$

où C^{α} est le nombre de constituants i^{α} dans la phase α .

On a aussi :

$$\sum_{i\alpha} x_{i\alpha}^{\alpha} = 1 \quad \forall \alpha \quad (1.6)$$

Il y a bien sûr *autant de relations de ce type que de phases*.

Il est important de rappeler que dans l'équation (1.5) la sommation du dénominateur ne concerne **que** les constituants appartenant à la phase α . *De nombreuses erreurs sont faites lorsque la sommation est aussi étendue à l'ensemble des phases.*

Dans tout ce livre nous ne considérerons que les fractions *molaires* x_i car, écrivant les équations générales, surtout dans le cas où existeraient des réactions chimiques, les comptes de quantités de matières par *moles*, s'imposent.

Bien entendu, on peut écrire les lois de la thermodynamique en faisant intervenir des grandeurs *massiques*. Dans les cas où il n'y a pas de réactions chimiques, beaucoup de calculs peuvent être menés en utilisant des fractions massiques du type :

$$y_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{M_i n_i}{\sum_i M_i n_i} = \frac{M_i x_i}{\sum_i M_i x_i} \quad (1.7)$$

où les M_i sont les masses molaires des constituants i .

On a aussi, bien sûr :

$$\sum_i y_i = 1 \quad (1.8)$$

Corrélativement, on a :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{M_i^{-1} m_i}{\sum_i M_i^{-1} m_i} = \frac{M_i^{-1} y_i}{\sum_i M_i^{-1} y_i} \quad (1.9)$$

Ainsi pour un binaire on aura les relations :

$$y_2 = \frac{M_2 x_2}{(1 - x_2)M_1 + M_2 x_2} \quad x_2 = \frac{M_1 y_2}{(1 - y_2)M_2 + M_1 y_2} \quad (1.10)$$

Dans la suite de cet ouvrage nous utiliserons préférentiellement les fractions molaires pour leur caractère plus universel.

1.4. État d'équilibre

Un système est en *équilibre* s'il ne se passe rien en fonction du temps :

- sur le plan macroscopique : toutes les variables d'état sont indépendantes du temps

- sur le plan microscopique : *statistiquement* indépendant du temps : par exemple vitesse moyenne des molécules nulle dans un gaz ou à l'équilibre liquide-vapeur autant de molécules dans le sens liquide-vapeur que dans le sens vapeur-liquide.

Ne pas confondre avec un état *stationnaire* où :

- sur le plan macroscopique : toutes les variables d'état sont indépendantes du temps
- sur le plan microscopique : il y a un mouvement d'ensemble régulier des molécules. Les caractéristiques de ce mouvement d'ensemble sont néanmoins indépendantes du temps.

Ex : courant électrique continu : mouvement des électrons à vitesse constante sous l'action d'une différence de potentiel électrique constante ou circulation d'un liquide dans une conduite à débit constant sous l'influence d'une différence de pression constante. Cas aussi d'un moteur tournant à vitesse de rotation constante...

Pour qu'il y ait équilibre, il faut, bien sûr, l'homogénéité de toutes les variables locales du système : pression homogène ou égalité des pressions entre deux parties du système (équilibre mécanique), température homogène pour la globalité du système (équilibre thermique), concentrations homogènes dans chaque phase (équilibre chimique)...

A fortiori, puisque chaque variable locale doit caractériser le système, il faut qu'il soit en équilibre et donc la valeur de chaque variable est indépendante de l'HISTOIRE du système. Chacune de ces valeurs est indépendante de la façon dont le système est arrivé dans cet état et indépendante de son évolution future.

Si le système est en évolution, deux cas sont à considérer :

- soit l'évolution est rapide et les variables locales ne sont pas homogènes. Dans ce cas, le système ne peut pas être caractérisé. On considérera qu'on ne sait rien du système pendant cette évolution (transformation) et on verra que ce n'est pas si gênant que ça.

- soit l'évolution est suffisamment lente pour que l'on puisse considérer que les différences locales des valeurs des variables sont faibles, inférieures aux erreurs expérimentales ou approximations permises. Dans ce cas on pourra dire que l'on connaît le système à chaque instant, sachant que cette connaissance est entachée d'une erreur acceptée.

1.5. Équation caractéristique

En réalité, toutes les variables qui définissent le système ne sont pas indépendantes. Cela se comprend, en particulier parce qu'il y a des interactions entre molécules. Ainsi il existe une ou plusieurs relations entre les différentes variables du système. Ce sont les *équations caractéristiques* du type :

$$\varphi(T, P, x_i, \dots) = 0 \quad (1.11)$$

Ainsi, pour caractériser un système, il est nécessaire de trouver un *jeu de variables indépendantes*.

Exemple : pour un gaz pur, il y a une relation entre les trois variables pression P , volume V et température T ¹¹ et donc on peut choisir un des jeux $[P, V]$, $[P, T]$ ou $[T, V]$ suivant les circonstances.

Quand on choisit un jeu de variables, on peut écrire que chacune des autres variables dépend de ces variables indépendantes. Par exemple, s'il existe une relation du type $\varphi(P, V, T) = 0$ entre les variables P , V , T et même s'il y a éventuellement d'autres variables comme X , on peut écrire :

$$\begin{aligned} dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,X} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,X} dV \\ dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,X} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,X} dP \\ dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{V,X} dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{P,X} dV \end{aligned}$$

Combinant ces équations, on a :

$$\begin{aligned} dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,X} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,X} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,X} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,X} dP \right] \\ dP &= \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,X} + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,X} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,X} \right] dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,X} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,X} dP \end{aligned} \quad (1.12)$$

Par identification, on a tout d'abord :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,X} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,X} = 1 \quad \text{soit :} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,X} = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,X}} \quad (1.13)$$

En fait, si on avait utilisé les autres équations on aurait eu une équation de forme générale :

$$\left(\frac{\partial a}{\partial b} \right)_{c,X} = \frac{1}{\left(\frac{\partial b}{\partial a} \right)_{c,X}} \quad (1.14)$$

où a , b ou c remplacent P ou V ou T suivant les cas.

Ainsi : $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,X} = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{V,X}}$ et de l'équation (1.12) on tire :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,X} + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,X} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,X} = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{V,X}} + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,X} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,X} = 0$$

D'où on déduit :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,X} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,X} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{V,X} = -1 \quad (1.15)$$

¹¹ Voir par exemple la relation $PV = nRT$ pour les gaz parfaits démontrée au Chapitre 6.

ou avec n'importe quelle permutation rotatoire des variables du type :

$$\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_{c,X} \left(\frac{\partial b}{\partial c}\right)_{a,X} \left(\frac{\partial c}{\partial a}\right)_{b,X} = -1 \quad (1.16)$$

L'utilisation détaillée de cette *équation caractéristique* $\varphi(T, P, x_i, \dots) = 0$ ou plus exactement de cette équation exprimée pour une mole dite *équation d'état* sera présentée au paragraphe 7.11..

1.6. Règle des phases

S'il n'est pas évident de trouver le nombre de variables indépendantes, il est toutefois possible de connaître le nombre de variables intensives indépendantes (nécessaires et suffisantes) pour définir une situation d'équilibre.

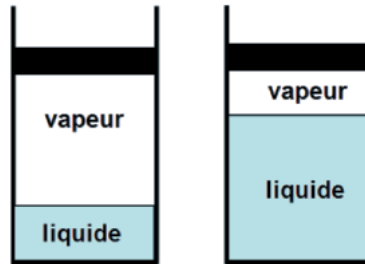


Figure 1.5. Exemple d'équilibre liquide-vapeur.

Ainsi, par exemple dans le cas présenté à la Fig. 1.5, on a deux situations d'équilibre différentes par les variables extensives. On comprend bien que l'équilibre est dépendant uniquement des variables intensives.

Il y a une formule (qui sera démontrée ultérieurement au paragraphe 5.10.) donnant ce nombre de variables indépendantes appelé *variance* notée w . On a :

$$w = C - r' + 2 - \varphi \quad (1.17)$$

où : - C est le nombre de constituants

- r' est le nombre de réactions chimiques « vraies ¹² »

- φ est le nombre de phases.

Exemple 1 : équilibre liquide-vapeur du corps pur (Fig. 1.6[a])

$w = 1 - 0 + 2 - 2 = 1$ il n'y a qu'une variable intensive indépendante à l'équilibre. Sachant qu'il n'y a que les variables intensives T et P , on en déduit que $P(T)$ ou $T(P)$ ce qui constitue la justification des diagrammes de phases d'équilibre du corps pur (voir Chapitre 8).

¹²Les changements de phases ne sont pas comptés ici comme le suggérerait le paragraphe 1.8.5..

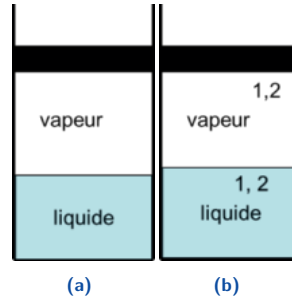


Figure 1.6. Exemple d'équilibre liquide-vapeur [a] d'un corps pur [b] d'une solution binaire

Exemple 2 : équilibre liquide-vapeur d'un binaire (2 constituants) (Fig. 1.6[b])

$w = 2 - 0 + 2 - 2 = 2$. Il y a deux variables intensives indépendantes seulement à choisir entre $T, P, x_1^L, x_1^V, x_2^L$ et x_2^V . Il suffira d'en choisir deux pour que toutes les autres soient déterminées (voir Chapitre 10).

1.7. Fonction d'état

C'est une *fonction des variables d'état*. Bien sûr, cette fonction B sera correctement exprimée par un jeu de variables *indépendantes*. Soit :

$$B(\underbrace{T, P, V, x_i, \dots}_{\text{indépendantes}}) \quad (1.18)$$

La fonction d'état est parfaitement connue à l'équilibre comme sont connues parfaitement les variables d'état. Par contre, conformément à ce que nous avons dit sur les variables d'état, si le système est en évolution :

- rapide : la fonction n'est pas calculable,
- suffisamment lente : elle est connue avec l'erreur permise par les valeurs approchées des variables.

Puisque, lorsque le système est en équilibre, la valeur des variables est indépendante de l'HISTOIRE du système, il en est de même de la valeur de la fonction d'état. Cela a une conséquence dans le cas de transformations.

1.7.1. Transformations

On appellera *transformation* une évolution du système d'un instant initial t_1 d'équilibre jusqu'à un autre état d'équilibre à l'instant final t_2 .

Ainsi la valeur de la fonction d'état B à l'équilibre initial à t_1 :

$$B_1 = B[P(t_1), V(t_1), T(t_1), x_i(t_1), \dots] = B[P_1, V_1, T_1, x_{i1}, \dots] \quad (1.19)$$

ne dépend que des valeurs des variables à cet instant *indépendamment de la transformation qui va suivre*.

La valeur de la fonction d'état B à l'équilibre final à t_2 :

$$B_2 = B[P(t_2), V(t_2), T(t_2), x_k(t_2), \dots] = B[P_2, V_2, T_2, x_{k2}, \dots] \quad (1.20)$$

ne dépend que des valeurs des variables à cet instant *indépendamment de la transformation qui a permis d'arriver dans cet état*.

On en déduit que la différence $B_2 - B_1$ ne dépend que des valeurs des variables à l'instant final et à l'instant initial *indépendamment de la transformation*. On dira que cette différence est *indépendante du chemin suivi ou de l'HISTOIRE du système*.

Conséquence

Une conséquence importante est qu'on peut remplacer dans les calculs une transformation dont on ne sait rien (la plupart du temps comme souligné plus haut) par une transformation « *imaginaire* » mathématiquement analysable pourvu qu'elle démarre du même état initial pour arriver au même état final [voir schéma de la Fig. 1.7].

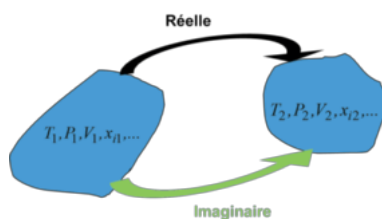


Figure 1.7. Schéma de transformations possibles.

1.7.2. Notation

Il est habituel d'écrire la différence entre la valeur de la fonction dans l'état initial et la valeur de la fonction dans l'état final par :

$$\Delta B = B_2 - B_1 \quad (1.21)$$

mais cette notation est source de confusion voire de fautes.

En effet, outre que Δ pourrait représenter le laplacien de B (même si la notation ∇^2 est désormais plus courante), on a déjà vu utiliser Δ avec une signification complètement différente ajoutant à la confusion :

- dans le cas de l'expression de grandeurs liées aux réactions chimiques telles que les "enthalpies de réaction" $\Delta_r H_{T,P}$ ou "enthalpies libres de réaction" $\Delta_r G_{T,P}$ qui sont des grandeurs molaires caractérisant la réaction
- ou pour les différences entre entrée et sortie dans le cas des systèmes ouverts telles que $H_{entr} - H_{sort}$ par exemple.

C'est pourquoi il est conseillé de ne jamais utiliser Δ , mais d'écrire $B_2 - B_1$ ou de prendre une notation très différente. Il est proposé :

$$\text{VAR}(B) = B_2 - B_1 \quad (1.22)$$

ou plus précisément

$$\text{VAR}_{1 \rightarrow 2}(B) = B_2 - B_1 \quad (1.23)$$

On réservera la notation VAR uniquement pour exprimer *la modification d'une fonction d'état entre l'instant initial et l'instant final*.

Pour une transformation *infinitésimale* d'un système en équilibre défini par des variables X évoluant vers une autre position d'équilibre définie par des variables $X + dX$, la variation de la fonction d'état $B(X + dX) - B(X)$ sera notée dB .

À la limite, si les modifications des variables sont des infiniment petits du 1er ordre, dB sera la différentielle (au sens mathématique) de la fonction B .

$$dB = \underbrace{\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{P,V,x_i} dT + \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{V,T,x_i} dP + \left(\frac{\partial B}{\partial V} \right)_{P,T,x_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial B}{\partial x_i} \right)_{P,V,T} dx_i + \dots}_{\text{indépendantes}} \quad (1.24)$$

Ne nous faisons pas trop d'illusion sur la réalité de ces transformations infinitésimales (rappelons que les variables sont relatives au système dans son intégralité macroscopique).

Par contre ces transformations infinitésimales pourront être des *transformations imaginaires* faciles à utiliser grâce aux méthodes analytiques du calcul différentiel ou aux méthodes numériques (très) approchées.

1.7.3. Transformations particulières

On aura l'occasion d'étudier des transformations sous des contraintes particulières telles que :

- **adiabatique** : sans échange de chaleur [définition de la chaleur au Chapitre 2.1.2.5.]
- **isotherme** : la température T du système reste constante au cours de la transformation
- **isobare** : la pression P du système reste constante au cours de la transformation
- **isochore** : le volume V du système reste constant au cours de la transformation
- **iso-X** : la variable ou fonction X du système reste constante au cours de la transformation
- **monotherme** : les échanges de chaleur se font avec une seule source de chaleur [voir Fig. 1.8]

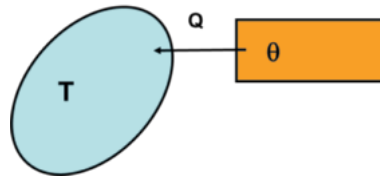


Figure 1.8. Schéma d'un système avec une source de chaleur

Une *source de chaleur* est une partie du milieu extérieur capable de fournir de la chaleur sans être modifiée.

Ceci est possible par régulation commandée de la source ou par approximation si elle est de grande dimension (air ambiant, mer...).

- **transformations bi- ou poly- thermes** : échange avec deux ou plusieurs sources.

1.7.4. Transformations réversibles ou irréversibles

La distinction entre *réversible* et *irréversible* concernant les transformations a fait l'objet de beaucoup de littérature. Notre approche sera claire : *les transformations réversibles n'existent pas*.

* transformations irréversibles

C'est assez simple. Toutes les transformations *réelles* sont irréversibles.

Elles peuvent être renversables mais cela se fait avec un échange global d'énergie ou de matière avec le milieu extérieur. Par exemple, supposons un véhicule roulant en marche avant sur une longueur donnée et qui revient par le même chemin en marche arrière. Cela peut se faire, mais en échangeant de la chaleur avec l'air extérieur et en consommant du carburant.

* transformations réversibles

Il s'agirait d'une transformation qui pourrait, à *chaque instant*, avoir lieu dans les deux sens. On devrait donc la confondre avec une suite d'états d'équilibre (aussi appelée transformation *quasi-statique*). Mais cette précédente phrase est paradoxale car s'il y a équilibre, l'état est théoriquement figé. Ainsi une transformation réversible ne pourrait exister qu'avec une vitesse infiniment lente (et donc une puissance nulle). Ce qui est bien sûr impossible.

On conclut qu'une transformation réversible sera forcément infinitésimale et, comme nous l'avons signalé, *imaginaire* et, même si ces transformations n'existent pas, on sera obligé de les *imaginer* pour certains calculs (2ème Principe)¹³.

1.7.5. Grandeurs thermomécaniques

Par définition, on définit des grandeurs caractéristiques des systèmes :

- coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha' = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.25)$$

- coefficient de variation isochore de pression :

$$\beta' = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.26)$$

- coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.27)$$

¹³Mais il ne faut pas en conclure que, à l'inverse, toute transformation infinitésimale est réversible (voir chapitre 4).

- coefficient de compressibilité adiabatique ¹⁴ :

$$\chi_{adiab} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{adiab} \quad (1.28)$$

Une relation du type (1.16) $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,X} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,X} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{V,X} = -1$ entraîne que :

$$\alpha' = \beta' P \chi_T \quad (1.29)$$

1.8. Degré d'avancement

1.8.1. Définition pour une réaction dans une phase

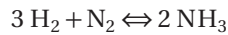
Cette notion est relative aux réactions chimiques entre les constituants $\mathbb{B}_i$, notées symboliquement :

$$\sum_i \nu_i \mathbb{B}_i = 0 \quad (1.30)$$

où les *coefficients stœchiométriques* ν_i sont > 0 pour les produits, < 0 pour les réactifs, voire $= 0$ pour les constituants qui ne participent pas à la réaction.

Les réactions qui ont lieu dans une même phase sont dites *homogènes*.

Exemple de la synthèse de l'ammoniac gazeux à partir de deux gaz :



où les coefficients stœchiométriques sont -3 pour H_2 , -1 pour N_2 et +2 pour NH_3 .

Si, au départ, les nombres de moles de chaque constituants sont $n_{\text{H}_2}^0$, $n_{\text{N}_2}^0$ ou $n_{\text{NH}_3}^0$ et si au bout d'une durée t les nombres de moles sont n_{H_2} , n_{N_2} ou n_{NH_3} on a, dans le cas d'un système *fermé* :

$$\frac{n_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2}^0}{-3} = \frac{n_{\text{N}_2} - n_{\text{N}_2}^0}{-1} = \frac{n_{\text{NH}_3} - n_{\text{NH}_3}^0}{+2} = \xi \quad (1.31)$$

ξ est le *degré d'avancement*.

D'une manière générale : $\frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} = \xi \quad \forall i$

Soit ¹⁵ :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad \forall i \quad (1.32)$$

Remarque

Ainsi, dans le cas d'un système *fermé*, les nombres de moles ne sont pas indépendants et il suffit de connaître la seule variable indépendante ξ , ce qui réduit le nombre de variables indépendantes.

¹⁴Voir la relation de Reech au paragraphe 4.5..

¹⁵Remarquons aussi que la valeur numérique de ξ dépend du choix de l'instant initial $t = 0$.

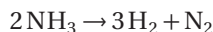
Remarque

Un degré d'avancement $\xi > 0$ indique que la réaction a lieu dans le sens d'écriture de la réaction (de gauche à droite) et $\xi < 0$ indique une réaction dans l'autre sens.

Pour une variation infinitésimale on aurait :

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi \quad \forall i \quad (1.33)$$

Il est bien sûr possible (dans le cas des réactions totales¹⁶ c'est pas très malin) d'écrire les réactions en sens inverse. Par exemple, avec la réaction de l'ammoniac, on pourrait écrire :



Dans ces conditions les coefficients stœchiométriques sont de signe opposé, soit +3 pour H_2 , +1 pour N_2 et -2 pour NH_3 . Toutefois, la relation équivalente à (1.31) donne un degré d'avancement de signe opposé.

Remarque

Ainsi le choix de l'écriture du sens de la réaction n'est pas important mais il faut s'y tenir jusqu'au bout pour tous les calculs¹⁷. Le signe du degré d'avancement calculé *in fine* indiquera le vrai sens de la réaction.

1.8.2. Taux d'avancement

On peut définir le *taux d'avancement* $\hat{\chi}$ par [28] :

$$d\hat{\chi} = \frac{dn_i}{\nu_i a_k} \quad \forall i \quad \text{avec} \quad a_k = \frac{n_k^0}{|\nu_k|} \quad (1.34)$$

On fait ainsi référence au nombre de moles initial d'un constituant particulier k , soit n_k^0 , (généralement celui qui est déficitaire).

$\hat{\chi}$ est donc une notion relative comprise entre -1 et +1 généralement, assimilable à une grandeur *intensive* et à un rendement de réaction.

Par contre, ξ est un nombre de moles (au signe près) et est donc une grandeur *extensive*.

La notion de taux d'avancement est pratique dans le cas où le rendement d'une réaction donnée est suivie dans le temps. Le constituant de référence est alors bien identifié.

Par contre, pour des raisons pédagogiques où les réactions chimiques sont traitées de manière générale, il est plus aisé d'utiliser le degré d'avancement ξ qui ne demande pas de faire référence à un constituant particulier.

¹⁶Une réaction totale est une réaction dont un des constituants disparaît totalement.

¹⁷Attention toutefois : il faut vérifier que les valeurs de certaines grandeurs données dans la littérature, permettant ces calculs, sont ou non en accord avec ce sens choisi.

1.8.3. Réaction hétérogène

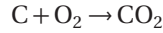
Une réaction où plusieurs phases α (de nombre φ) sont concernées du type :

$$\sum_{\alpha} \sum_{ia} \nu_{ia}^{\alpha} \mathbb{B}_{ia} = 0 \quad (1.35)$$

où i^{α} correspond à un constituant se trouvant dans la phase α sont dites des réactions chimiques *hétérogènes*.

On observe souvent que certains constituants se trouvent dans une seule phase particulière.

Exemple : le carbone étant solide, l'oxygène et le dioxyde de carbone étant gazeux avec la réaction qui s'écrit :



on a : $\nu_{\text{C}}^{\text{S}} = -1$, $\nu_{\text{O}_2}^{\text{G}} = -1$ et $\nu_{\text{CO}_2}^{\text{G}} = +1$.

1.8.4. Cas de plusieurs réactions

S'il y a plusieurs (r') réactions *homogènes* du type :

$$\sum_i \nu_i^{\rho} \mathbb{B}_i = 0 \quad \rho = 1, 2, 3 \dots r' \quad (1.36)$$

chaque réaction a un degré d'avancement ξ_{ρ} . Ainsi, dans un système *fermé*, au cours d'une réaction infinitésimale, la variation du nombre de moles de i à cause de la réaction n° ρ , $dn_i^{(\rho)}$ est :

$$dn_i^{(\rho)} = \nu_i^{\rho} d\xi_{\rho} \quad \rho = 1, 2, 3 \dots r' \quad (1.37)$$

La variation totale du nombre de moles de constituant i est donc :

$$dn_i = \sum_{\rho} dn_i^{(\rho)} = \sum_{\rho} \nu_i^{\rho} d\xi_{\rho} \quad (1.38)$$

Soit :

$$n_i = n_i^0 + \sum_{\rho} \nu_i^{\rho} \xi_{\rho} \quad (1.39)$$

S'il y a plusieurs réactions *hétérogènes* du type :

$$\sum_{\alpha} \sum_{ia} \nu_{ia}^{\alpha\rho} \mathbb{B}_{ia} = 0 \quad \rho = 1, 2, 3 \dots r' \quad (1.40)$$

chaque réaction a un degré d'avancement ξ_{ρ} . Ainsi, dans un système *fermé*, la variation du nombre de moles de i dans la phase α est :

$$dn_i^{\alpha} = \sum_{\rho} dn_i^{\alpha(\rho)} = \sum_{\rho} \nu_{ia}^{\alpha\rho} d\xi_{\rho} \quad (1.41)$$

ou

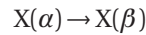
$$\sum_{\alpha} n_i^{\alpha} = n_i^0 + \sum_{\alpha} \sum_{\rho} \nu_{ia}^{\alpha\rho} \xi_{\rho} \quad (1.42)$$

Ainsi, dans le cas d'un système *fermé*, les nombres de moles ne sont pas indépendants et il suffit de connaître les variables indépendantes ξ_{ρ} qui sont en nombre plus faible.

1.8.5. Cas particulier des changements de phases

1.8.5.1. Corps pur

Si un constituant X passe de la phase α à la phase β , on pourra considérer que c'est équivalent à une réaction chimique hétérogène du type :



Dans un système *fermé* la conservation des masses s'écrit :

$$-dn_X^\alpha = dn_X^\beta = d\xi \quad (1.43)$$

1.8.5.2. Plusieurs constituants

S'il y a plusieurs constituants I et plusieurs phases on peut remplacer les différentes transformations de phases par une série de réactions chimiques du type :

- | | | | | |
|-----|-------------------------------------|------|---|---------------|
| (1) | $I(\alpha) \rightarrow I(\beta)$ | avec | $-dn_i^\alpha = dn_i^\beta = d\xi_1$ | |
| (2) | $I(\beta) \rightarrow I(\gamma)$ | avec | $-dn_i^\beta = dn_i^\gamma = d\xi_2$ | |
| (3) | $I(\gamma) \rightarrow I(\epsilon)$ | avec | $-dn_i^\gamma = dn_i^\epsilon = d\xi_3$ | etc... puis : |
| (4) | $J(\alpha) \rightarrow J(\beta)$ | avec | $-dn_j^\alpha = dn_j^\beta = d\xi_4$ | |
- etc...

Remarque

Dans le paragraphe relatif à la règle des phases ci-dessus (paragraphe 1.6.), ce qui est appelé réactions chimiques "vraies" exclut les transformations de phases même si on les décrit, comme dans ce paragraphe, par des réactions chimiques particulières. Comme nous le verrons, les transformations de phases sont bien comptées dans la formule de la variance mais pas dans le décompte r' .

1.8.6. Vitesses de réaction

On définit les vitesses de réaction par :

- **1 réaction**

$$\vartheta = \frac{d\xi}{dt} \quad (1.44)$$

- **Plusieurs réactions** : vitesse de la $\rho^{ième}$ réaction

$$\vartheta_\rho = \frac{d\xi_\rho}{dt} \quad \rho = 1, 2, 3, \dots, r' \quad (1.45)$$

Dans cet ouvrage la science des cinétiques de réaction n'est pas développée, nous privilégierons plutôt l'étude des équilibres.

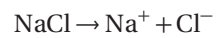
1.8.7. Osmoles

Cette notion sera utilisée dans le cas d'équilibres de solutions (voir les paragraphes 10.2.3. et 10.5.).

Une *osmole* est une *mole de particules*. Cela peut être différent d'une mole de molécules en ce sens qu'il faut compter séparément et additionner les ions lorsqu'il y a ionisation.

Exemples :

* quand il y a ionisation totale d'une mole de NaCl, on a



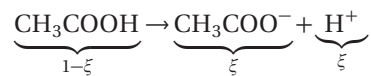
et on obtient 2 osmoles (1 de Na^+ et l'autre de Cl^-)

* quand il y a ionisation totale d'une mole de CaCl_2 , on a :



et on obtient 3 osmoles (1 de Ca^{++} et 2 de Cl^-)

* avec un acide faible dont le degré d'avancement est ξ on a pour une mole de départ (exemple de l'acide acétique) :



soit au total $1 + \xi$ osmoles.

Chapitre 2

Principes de la thermodynamique

Nous allons considérer un système, éventuellement comprenant des sous-systèmes, bien connu dans sa composition (constituants, phases...), mais aussi types de machines, d'échangeurs...) et donc, on sait ce qu'il est capable de faire. Il est en contact avec un milieu extérieur, lui aussi bien identifié. L'interface entre le système et le milieu extérieur est, elle aussi, connue.

Dans les cas les plus simples, on suppose que l'on connaît le système (simple) par des variables indépendantes à choisir parmi P , T , V , n_i^a ou x_i^a ... On considérera qu'il comprend C constituants, φ phases et est le siège de r' réactions chimiques vraies.

2.1. Premier Principe de la Thermodynamique

2.1.1. Énoncé

Il existe une fonction d'état, E , appelée *énergie totale*, qui est CONSERVATIVE. Cette fonction est **extensive**, proportionnelle au volume (ou à la masse du système)¹. On en déduit aussi que c'est une fonction **additive**. Si le système est constitué d'un certain nombre de sous-systèmes k d'énergie E_k , l'énergie est $E = \sum_k E_k$.
L'unité est le JOULE.

Ainsi, on exprime que l'énergie est conservative :

$$\text{VAR}(E) = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = \text{énergie échangée par l'interface} \quad (2.1)$$

La conséquence, du fait que l'énergie est conservative, est qu'elle ne peut être modifiée que par des échanges extérieurs et sa modification est strictement égale à la somme des quantités échangées.

Nous allons expliquer plus en détail ci-dessous qu'il y a, en fait, trois façons d'échanger de l'énergie : le travail W , la chaleur Q et par échange de matière (dans le cas d'un système ouvert) $\sum e_{\text{éch}} n_{\text{éch}}$. D'où :

$$\text{VAR}(E) = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = W + Q + \sum e_{\text{éch}} n_{\text{éch}} \quad (2.2)$$

¹On dira qu'il s'agit d'une fonction homogène d'ordre 1 [voir section 5.1., page 90].



Thermodynamique

Science moderne et universelle, la thermodynamique n'en demeure pas moins complexe pour de nombreux étudiants. Afin de faciliter son apprentissage, ce manuel – réalisé en couleur – a été rédigé avec une rare cohérence dans les notations, les dénominations de grandeurs ou de fonctions et les méthodes de calcul.

Il aborde ainsi l'analyse des principes, les propriétés physiques ou chimiques des gaz parfaits ou réels, les transformations de phases des corps purs ou des solutions binaires même complexes et les lois spécifiques aux systèmes ouverts. Un chapitre sur la thermodynamique des processus irréversibles justifie le ton général privilégiant les transformations irréversibles créatrices d'évolutions. Un autre chapitre présente les enjeux de l'énergétique si prégnants pour l'avenir.

Ce livre est destiné à tous les étudiants des UFR de sciences (licence et maîtrise), ceux des IUT (départements Génie thermique et énergie, Mesures physiques, Génie chimique-Génie des procédés, Chimie...), aux élèves des classes préparatoires scientifiques et à ceux des écoles d'ingénieurs dont la spécialité concerne l'énergie, la thermique Industrielle ou l'environnement.

Sommaire

Avant-propos – Introduction

1. Définitions générales
2. Principes de la thermodynamique
3. Thermodynamique des processus irréversibles
4. Affinité
5. Notions de thermodynamique des solutions
6. Gaz parfaits – Systèmes idéaux
7. Gaz réels – Systèmes non-idéaux

8. Équilibre de phases des corps purs
9. Troisième principe de la thermodynamique
10. Équilibre de phases des binaires
11. Thermodynamique des systèmes ouverts
12. Énergétique
13. Tableaux récapitulatifs

Annexe : rappels mathématiques

Bibliographie – Index

LES PLUS

- **Démonstrations du cours et solutions des exercices et problèmes détaillées.**
- **Nouvelles notations et dénominations justifiées.**

Physicien, professeur émérite, **Jean Pierre Dumas** a enseigné la thermodynamique et la physique générale à l'École nationale supérieure d'ingénieurs en génie des technologies industrielles (ENSGTI) de l'Université de Pau et des pays de l'Adour (UPPA). Membre du Laboratoire de thermique, énergétique et procédés (LaTEP) de l'UPPA, ses activités de recherche concernent la cristallisation des liquides surfondus, le stockage latent d'énergie et la calorimétrie.

ISBN : 978-2-8073-4848-6



30,90 €

deboeck
SUPÉRIEUR

www.deboecksuperieur.com