

UNIVERSITE MOHAMED PREMIER
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
OIJDA

COURS DE THERMODYNAMIQUE
FILIERE SMP, SEMESTRE S4



Professeur: A. BENKADDOUR

Septembre 2013

THERMODYNAMIQUE

- I- Rappel sur la Thermodynamique
- II- Evolution Thermodynamique des Systèmes
- III- Fluides réels
- IV- Changements de phases d'un corps pur
- V- Effets Thermoélectriques
- VI- Thermodynamique du non équilibre

I. RAPPEL SUR LA THERMODYNAMIQUE

I-1. Objet de la Thermodynamique

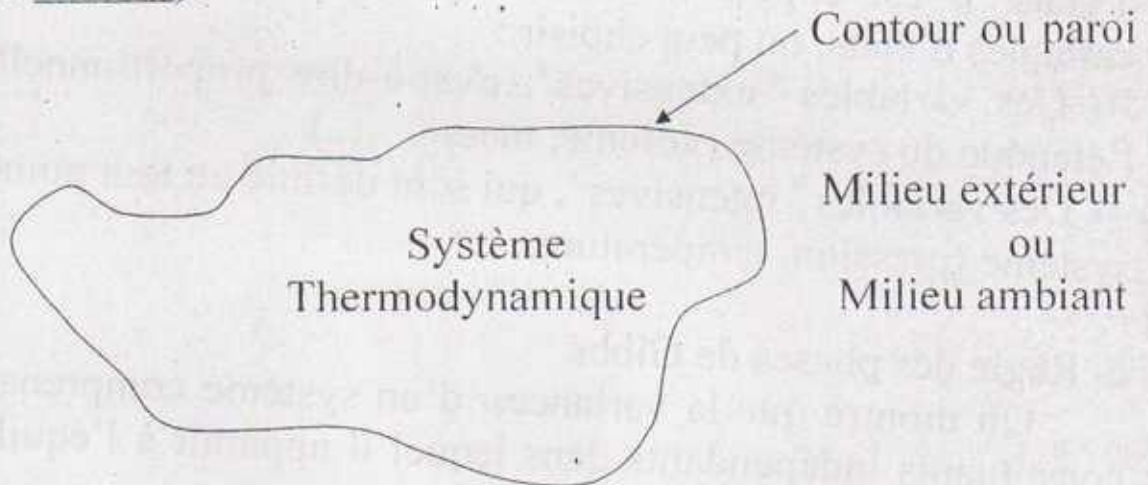
C'est la science des bilans énergétiques et de la prévision de l'évolution des systèmes.

I-2. Langage Thermodynamique

a- Système

Le système est délimité par rapport au milieu extérieur par un contour ou une paroi. Une terminologie des systèmes a été établie suivant la nature du contour vis-à-vis des deux grandeurs thermodynamiques : Matière et Energie.

(L'énergie se présente sous deux formes générales : le travail et la chaleur).



Grandeur	Contour étanche	Contour perméable
Matière	Système fermé	Système ouvert
Matière et/ou énergie	Système isolé	Système non isolé, fermé ou ouvert
chaleur	Système adiabatique	Système diatherme

b- Etat d'équilibre

Lorsque les variables d'états qui permettent de définir le système, prennent des valeurs constantes en fonction du temps, le système est dans un état d'équilibre (macroscopique).

Postulat : Il existe des systèmes en état d'équilibre macroscopique. A un seul état macroscopique peuvent correspondre plusieurs états microscopiques.

Exemple : Empilement atomique dans un solide

ABABCAB, ABACBAB,

État microscopique

Un état d'équilibre est défini par la donnée de ν variables d'états. ν est appelé la variance du système. Parmi les ν variables d'états, on peut choisir :

→ Des variables "extensives", c'est-à-dire proportionnelle à l'étendue du système (volume, masse,

→ Des variables "intensives", qui sont définie en tout point du système (pression, température,

c- Règle des phases de Gibbs

On montre que la variance ν d'un système comprenant c constituants indépendants dans lequel il apparaît à l'équilibre φ phases, est donnée par :

$$\nu = c + 2 - \varphi$$

Si on fixe l'une des variables, la variance diminue de 1 :

$$\nu = c + 1 - \varphi$$

Exemple : Corps pur (un seul constituant : $c = 1$)

Si $\varphi = 1 \Rightarrow \nu = 2$; si $\varphi = 2 \Rightarrow \nu = 1$

1-3. Premier Principe

a- Enoncé du premier principe et lois de Joule

A tout système est associé une fonction d'état U appelé énergie interne. Au cours d'une transformation quelconque, la variation de U est égale à la somme des échanges de travail et de chaleur avec le milieu extérieur.

$$\Delta U = W + Q$$

Pour une transformation élémentaire :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

δW et δQ dépendent du chemin suivi, dans le cas général.

δW et δQ ne sont pas des différentielles totales exactes alors que dU est une différentielle totale exacte.

Pour une transformation quelconque le travail du système échangé avec le milieu extérieur est donné par :

$$\delta W = -P_{ext} dV$$

Pour une transformation réversible $\delta W = -PdV$ avec P pression du système étudié.

L'échange de chaleur est donné par :

$$\delta Q = c_V dT + l dV = c_P dT + h dP = \lambda dP + \mu dV$$

Pour un gaz parfait on a : $l = P$ et $h = -V$

• Variables (T, V)

$$dU = \delta W + \delta Q = c_V dT + l dV - P dV = c_V dT + (l - P) dV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = c_V dT + (l - P) dV$$

$$\text{On conclue que : } \begin{cases} c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ l - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \end{cases}$$

Pour un gaz parfait $l = P$ et donc :

$$dU = c_V dT = 1^{ere} \text{ loi de Joule.}$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

• Variables (T,P)

$$dU = \delta W + \delta Q = c_p dT + h dP - P dV$$

Pour éliminer le terme $-P dV$, on ajoute $d(PV)$ aux deux termes de l'égalité :

$$d(U + PV) = c_p dT + h dP - P dV + P dV + V dP$$

On pose $H = U + PV =$ Enthalpie, on obtient :

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = c_p dT + (h + V) dP$$

$$\text{On en déduit que : } \begin{cases} c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \\ h + V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \end{cases}$$

Pour un gaz parfait $h = -V$ et donc :

$$\boxed{dH = c_p dT} = 2^{\text{eme}} \text{ loi de Joule}$$

1-4. Second Principe de la Thermodynamique

1-4-1 Énoncés du second principe

a- Énoncé de Clausius

La chaleur ne passe pas d'elle-même d'une source froide à une source chaude.

b- Énoncé de kelvin

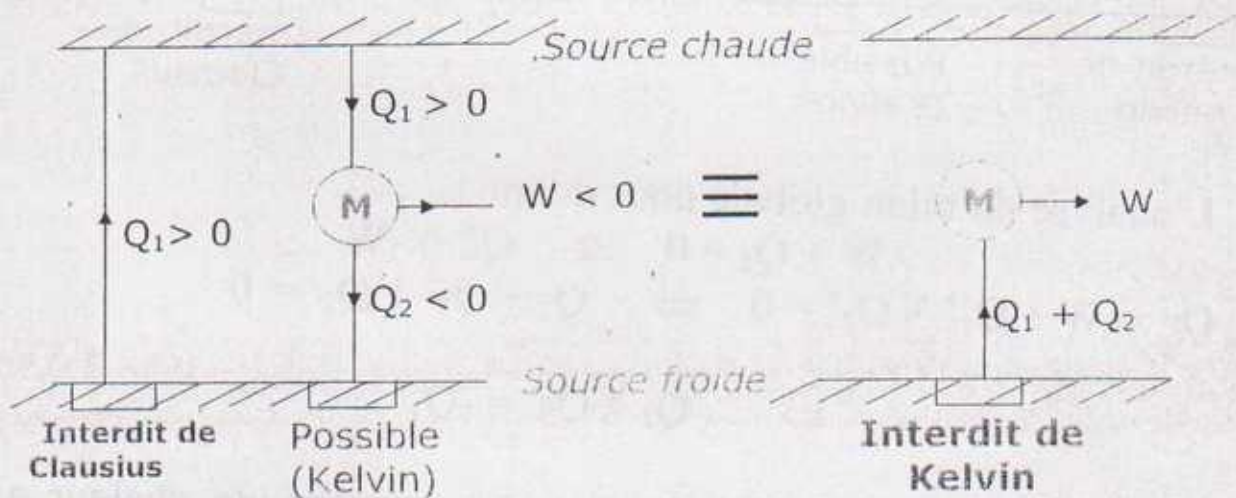
On ne peut construire un moteur qui puise de la chaleur à une seule source et la transformer entièrement en travail.

I-4-2 Équivalence des deux énoncés

On montre que les deux énoncés précédents, qui semblent différents, sont équivalents. En effet, on montre que si l'énoncé de Clausius est faux (Interdit de Clausius), l'énoncé de Kelvin l'est aussi (Interdit de Kelvin) et vis versa.

a- Interdit de Clausius $\Rightarrow$ interdit de Kelvin

Supposons qu'une quantité de chaleur Q_1 puisse passer gratuitement d'un corps froid vers un corps chaud (Interdit de Clausius), et soit un moteur thermique qui extrait cette quantité de chaleur Q_1 à la source chaude, transforme une partie en travail W et cède le reste (quantité de chaleur Q_2) à la source froide (voir le schéma ci-dessous):



Le premier principe appliqué au moteur thermique M donne :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = -W > 0$$

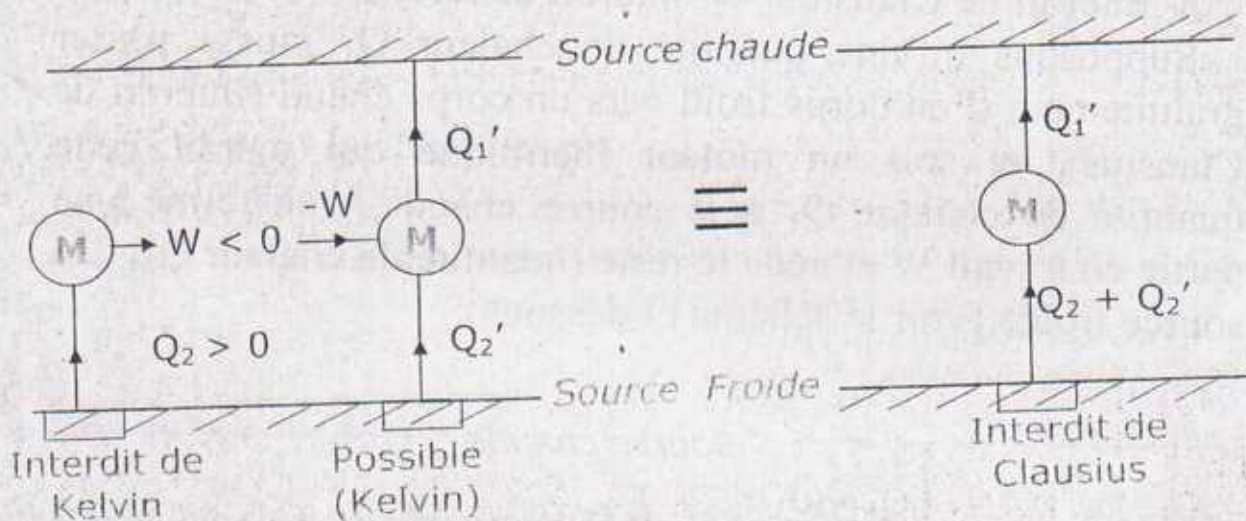
$$\Rightarrow Q_1 + Q_2 > 0$$

On en conclut que le bilan global implique qu'une quantité de chaleur $Q_1 + Q_2$ a été extraite à une seule source et transformé entièrement en travail ! On conclue alors que :

L'Interdit de Clausius $\Rightarrow$ L'Interdit de Kelvin.

b- L'Interdit de Kelvin $\Rightarrow$ L'Interdit de Clausius

Supposons maintenant qu'une quantité de chaleur Q_2 prise à la source froide puisse être transformée entièrement en travail W (Interdit de Kelvin). On utilise ce travail W pour alimenter une machine frigorifique (voir schéma ci-dessous) :



L'analyse du bilan globale nous donne :

$$W + Q_2 = 0 \Rightarrow Q_2 = -W$$

$$\text{Or : } -W + Q_1' + Q_2' = 0 \Rightarrow Q_2 + Q_1' + Q_2' = 0$$

$$\Rightarrow Q_2 + Q_2' = -Q_1'$$

On en déduit que globalement une quantité de chaleur a passé gratuitement du corps froid au corps chaud (Interdit de Clausius). On conclue que :

L'Interdit de Kelvin $\Rightarrow$ L'Interdit de Clausius.

c- Conclusion

Les énoncés du second principe de Clausius et de Kelvin sont équivalents.

I-4-3 Logique De Fonctionnement Des Machines Thermiques

a- Introduction aux machines thermiques

Une machine thermique est un système qui permet de changer un transfert d'énergie d'origine non thermique en transfert d'énergie d'origine thermique et inversement.

Une machine thermique comporte plusieurs parties dont la partie essentielle est le système thermodynamique permettant d'effectuer ces transformations. Ce système est souvent appelée l'agent de transformation. Cet agent de transformation échange de l'énergie non thermique (travail) avec un système mécanique (compresseur, etc..) et échange de l'énergie d'origine thermique (chaleur) avec un ou plusieurs thermostats (système thermodynamique gardant sa température constante quelque soit les transferts thermiques qu'il effectue).

Le fonctionnement est obtenu grâce à un système qui effectue une série de cycles au cours desquels il est mis en contact avec plusieurs sources de chaleur (système polytherme). On distingue deux types de machines thermiques:

► Moteur

L'agent de transformation reçoit ou fournit de l'énergie thermique et fournit du travail. Le rendement d'une telle

machine est donné par la relation : $\rho = -\frac{W_{cycle}}{Q_{reçu}}$.

► Réfrigérateur, Pompe à chaleur et climatiseur

L'agent de transformation reçoit du travail de l'extérieur, extrait ou cède de la chaleur aux sources thermiques. Dans le cas d'un réfrigérateur on définit un coefficient d'effet

frigorifique par la relation : $e = \frac{Q_2}{W_{cycle}}$ avec Q_2 la chaleur

extraite de la source froide. Dans le cas d'une pompe à chaleur, on définit un coefficient d'efficacité thermique par :

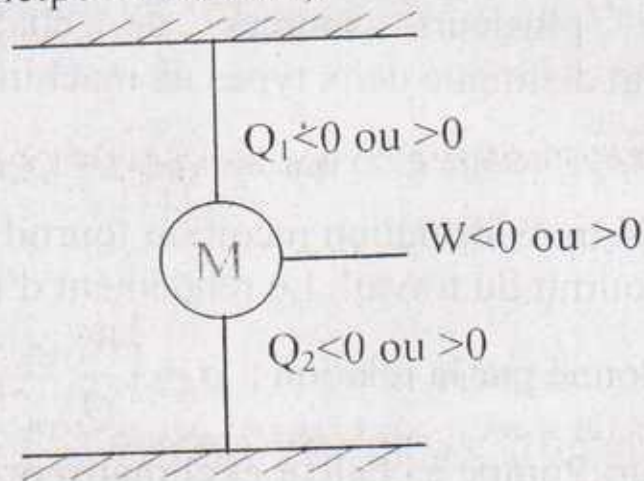
$-\frac{Q_1}{W_{cycle}}$ avec Q_1 la chaleur cédée à la source chaude.

Les échanges de chaleurs et de travail obéissent à des principes (premier et second principe de la thermodynamique) qui caractérisent directement les limites théoriques au fonctionnement d'une machine thermique. On montre qu'un moteur de Carnot a un rendement maximal (voir TD).

b- Diagramme de Raveau

Puisqu'il est impossible de pouvoir prendre une quantité de chaleur à une seule source et la transformer entièrement en travail, une machine thermique doit obligatoirement fonctionner entre au moins deux sources de chaleur.

Considérons une machine thermique qui lors d'un cycle, échange de la chaleur avec les deux sources de chaleur (chaude et froide) et du travail avec le milieu extérieur (voir schéma de principe ci-dessous):



Lors d'un cycle le second principe permet d'écrire:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \text{Relation de Clausius.}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0, \text{ pour un cycle irréversible}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \text{ pour un cycle réversible}$$

La représentation du fonctionnement de telles machines dans un diagramme de Raveau (voir figure ci-dessous) consiste à porter en abscisse la quantité de chaleur Q_2 et en ordonnée la quantité de chaleur Q_1 .

Les cycles réversibles satisfont l'égalité de Clausius ($Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$).

Le lieu des points représentatifs est la droite D_1 d'équation :

$$Q_1 = - (T_1/T_2) Q_2$$

Si le cycle n'est pas réversible, l'inégalité de Clausius interdit la partie supérieure à la droite D_1 (voir la figure ci-dessous). Si le travail reçu par l'agent thermique est nul, la chaleur totale reçue l'est aussi.

En effet d'après le premier principe on a :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$$

Le lieu de tels points est la droite D_2 d'équation :

$$Q_1 = - Q_2$$

On distingue quatre régions dans le diagramme de Raveau appelées A, B, C et D.

Région A : On a $Q_1 + Q_2 > 0$ et donc $W < 0$:

La machine est un moteur (non réversible sauf sur la droite D_1).

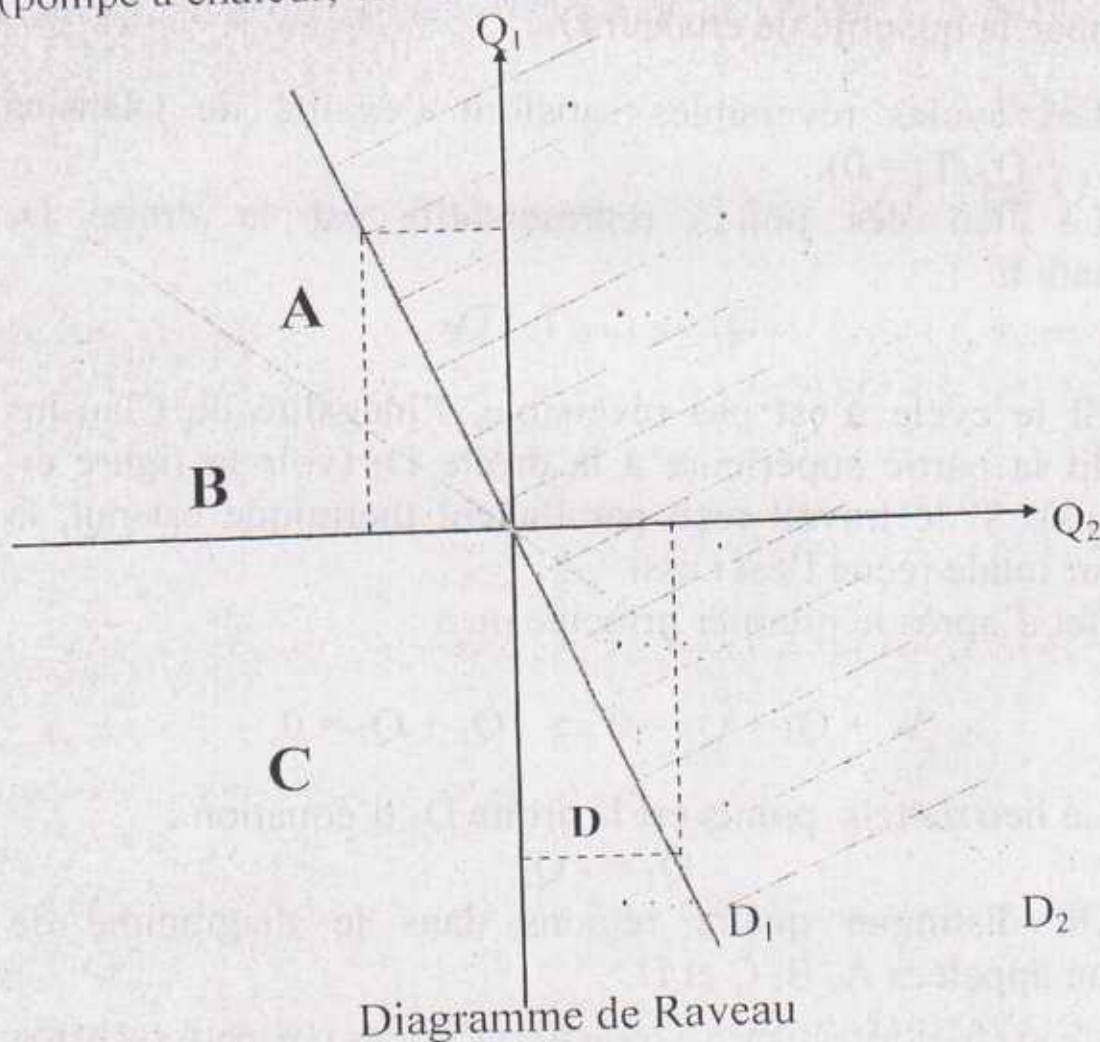
Région B : On a $Q_1 + Q_2 < 0$ et donc $W > 0$.

L'agent thermique reçoit de la chaleur Q_1 de la source chaude et du travail W du milieu extérieure et cède une quantité de chaleur Q_2 à la source froide. Ce mode de fonctionnement est sans intérêt (mais réalisable).

Région C : $Q_1 < 0$; $Q_2 < 0$ et $W > 0$.

L'agent thermique reçoit du travail et fournit de la chaleur aux deux sources. Opération non intéressante.

Région D : L'agent thermique, après avoir reçu un travail W , extrait une quantité de chaleur Q_2 à la source froide et cède Q_1 à la source chaude. Il s'agit d'une machine frigorifique (pompe à chaleur, climatiseur ou réfrigérateur).



1-5 Conséquences du second principe

a- Entropie S

S est une fonction d'état ; sa différentielle est donnée par la

relation : $dS = \frac{\delta Q}{T}$

b- Nouvelle expression du premier principe

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ avec : } \begin{cases} \delta Q = TdS \\ \delta W = -PdV \end{cases}$$

$$\Rightarrow dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

On en déduit que : $\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \end{cases}$

$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$ Définition de la température thermodynamique

c- Coefficients calorimétriques

• Variables (T, V)

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ et } dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ avec : } \begin{cases} \delta Q = C_V dT + l dV \\ \delta W = -PdV \end{cases}$$

Donc : $dU = C_V dT + (l - P)dV$ et $dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{l}{T} dV$

dU et dS sont des différentielles totales exactes :

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{\partial(l - P)}{\partial T} \right]_V \text{ et } \left[\frac{\partial \left(\frac{C_V}{T} \right)}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{l}{T} \right)}{\partial T} \right]_V$$

Soit tout calcul fait on trouve :

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \text{ et } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

• Variables (T,P)

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ et } dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ avec : } \begin{cases} \delta Q = C_p dT + h dP \\ \delta W = -P dV \end{cases}$$

$$dU = C_p dT + h dP - P dV = C_p dT + h dP - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dU = \left[C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[h - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} + \frac{h}{T} dP$$

dU et dS sont des différentielles totales exactes :

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(h - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right) \right]_P$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{C_p}{T} \right)}{\partial P} \right]_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{h}{T} \right)}{\partial T} \right]_P$$

Tout calcul fait on trouve :

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ et } \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

d- Relation de Mayer généralisée

$$V = \text{Cste} \Rightarrow \delta Q = C_V dT = C_p dT + h dP$$

$$\Rightarrow (C_p - C_V) dT = -h dP \Rightarrow (C_p - C_V) = -h \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

On remplace h par son expression $h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ on trouve :

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \text{Relation de Mayer Généralisée.}$$

II- Evolution Thermodynamique des Systèmes

II- 1 Critère d'évolution

Lors d'une transformation infinitésimale, le second principe permet d'écrire que :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \begin{cases} dS = \frac{\delta Q}{T} (\text{Transf. réversible}) \\ dS > \frac{\delta Q}{T} (\text{Transf. irréversible}) \end{cases}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow TdS \geq \delta Q \Rightarrow \delta Q - TdS \leq 0$$

$\delta Q - TdS \leq 0$ = critère d'évolution.

a- Système isolé

$$\delta Q = 0 \text{ et } dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS \geq 0 \Rightarrow \begin{cases} dS = 0 : T. \text{Réversible} \\ dS > 0 : T. \text{Irréversible} \end{cases}$$

Lors d'une transformation irréversible d'un système isolé, l'entropie augmente. L'état d'équilibre final lui correspond l'entropie maximale.

b- Système à (T,V) constants (Energie libre F)

$$V = \text{Cte} \Rightarrow \delta W = 0 \Rightarrow dU = \delta Q$$

$$\text{Critère d'évolution : } \delta Q - TdS \leq 0 \Rightarrow dU - TdS \leq 0$$

$$T = \text{Cte} \Rightarrow d(U - TS \leq 0)$$

On pose $F = U - TS$ = Energie libre $\Rightarrow dF \leq 0$

Lors de l'évolution d'un système, F diminue. L'état d'équilibre final du système doit lui correspondre la valeur minimale de F.

c- Système à (T,P) constants (Enthalpie libre G)

$$\text{On } H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV \Rightarrow dH = \delta Q + VdP$$

$$P = \text{Cte} \Rightarrow dH = \delta Q$$

$$\text{Critère d'évolution : } \delta Q - TdS \leq 0 \Rightarrow dH - TdS \leq 0$$

$$T = \text{Cte} \Rightarrow d(H - TS \leq 0)$$

$$\text{On pose } G = H - TS = \text{Enthalpie libre} \Rightarrow dG \leq 0$$

L'évolution du système est suivie par une diminution de son enthalpie libre. L'état final sera atteint lorsque la fonction G deviendra minimale.

II-2 Equation de Maxwell

Nous avons établi les fonctions d'états suivantes :

→ Energie interne U

→ Entropie S

→ Enthalpie $H = U + PV$

→ Energie libre $F = U - TS$

→ Enthalpie libre $G = H - TS$

Pour une transformation infinitésimale, la variation de ces grandeurs d'états est :

$$dU = TdS - PdV \rightarrow U = U(T, S)$$

$$dH = TdS + VdP \rightarrow H = H(T, P)$$

$$dF = -PdV - SdT \rightarrow F = F(V, T)$$

$$dG = VdP - SdT \rightarrow G = G(P, T)$$

dU , dH , dF et dG sont des différentielles totales exactes. On peut donc écrire :

$$dU \text{ D.T.E} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = 1^{\text{ere}} \text{ relation de Maxwell}$$

Cette relation peut s'écrire pour des variations finies :

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta V}\right)_S = -\left(\frac{\Delta P}{\Delta S}\right)_V$$

Transformation adiabatique
Transformation Isochore

Cette équation relie deux effets intervenants dans deux transformations distinctes. Elle a donc un rôle prédictif : si l'un des effets existe pour un système, on est assuré de l'existence de l'autre effet. On voit ici la puissance du raisonnement thermodynamique !

$$dH = TdS + PdV = D.T.E$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad 2^{\text{eme}} \text{ relation de Maxwell}$$

$$\text{Elle s'écrit pour des variations finies : } \left(\frac{\Delta T}{\Delta V}\right)_S = \left(\frac{\Delta P}{\Delta S}\right)_V$$

$$dF = -PdV - SdT = D.T.E$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad 3^{\text{eme}} \text{ relation de Maxwell}$$

$$\text{Elle s'écrit pour des variations finies : } \left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_T$$

$$dG = VdP - SdT = D.T.E$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad 4^{\text{eme}} \text{ relation de Maxwell}$$

$$\text{Elle s'écrit pour des variations finies : } \left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P = -\left(\frac{\Delta S}{\Delta P}\right)_T$$

II-3 Système de composition variable ou système ouvert.

Pour un système ouvert ou un système pour lequel le nombre de moles est variable (réaction chimique) on peut écrire que :

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

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

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

$$G = G(P, T, N)$$

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \text{ avec : } \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

→ μ = Potentiel chimique

Si le système est composé de plusieurs espèces chimiques on écrit dU sous la forme : $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$.

μ_i = Potentiel chimique de l'espèce i .

De même :

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \text{ avec : } \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P}$$

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN \text{ avec : } \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}$$

$$dG = VdP - SdT + \mu dN \text{ avec : } \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T}$$

$$\text{On a donc : } \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T}$$

μ = Grandeur intensive.

Les grandeurs d'état U , S , H , F , et G sont des grandeurs extensives et donc additives. Soit un système à un seul constituant contenant N moles :

$$\bullet U(S, V, N) = N \cdot u\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right)$$

$$\rightarrow u\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) = \text{Energie interne molaire.}$$

$$\bullet H(S, P, N) = N \cdot h\left(\frac{S}{N}, P\right)$$

$$\rightarrow h\left(\frac{S}{N}, P\right) = \text{Enthalpie molaire.}$$

$$\bullet F(T, V, N) = N \cdot f\left(T, \frac{V}{N}\right)$$

$$\rightarrow f\left(T, \frac{V}{N}\right) = \text{Energie libre molaire.}$$

$$\bullet G(T, P, N) = N \cdot g(T, P)$$

$$\rightarrow g(T, P) = \text{Enthalpie libre molaire.}$$

Remarque : $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, P} = g(T, P)$

Le potentiel chimique, dans ce cas est égal à l'enthalpie libre molaire.

$$\Rightarrow G(T, P, N) = N \cdot \mu(T, P) = \text{Relation de Gibbs Duhem}$$

$$dG = Nd\mu + \mu dN = VdP - SdT + \mu dN$$

$\Rightarrow VdP - SdT - Nd\mu = 0$: Cette relation est aussi appelée par fois relation de Gibbs Duhem.

$\Rightarrow$

$$Nd\mu = VdP - SdT \Rightarrow d\mu = \left(\frac{V}{N}\right)dP - \left(\frac{S}{N}\right)dT = v_N dP - s_N dT$$

Par comparaison avec $d\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P dT$, on obtient :

$$\rightarrow v_N = \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \text{volume molaire}$$

$$\rightarrow s_N = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = \text{entropie molaire}$$

III- FLUIDES REELS

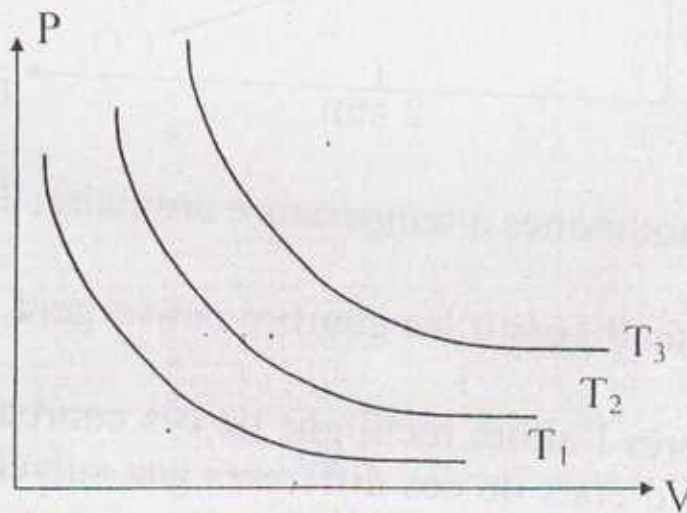
III-1 Isothermes d'un gaz parfait et d'un gaz réel dans des diagrammes de Clapeyron (P,V) et d'Amagat (PV,P)

a- Gaz parfait

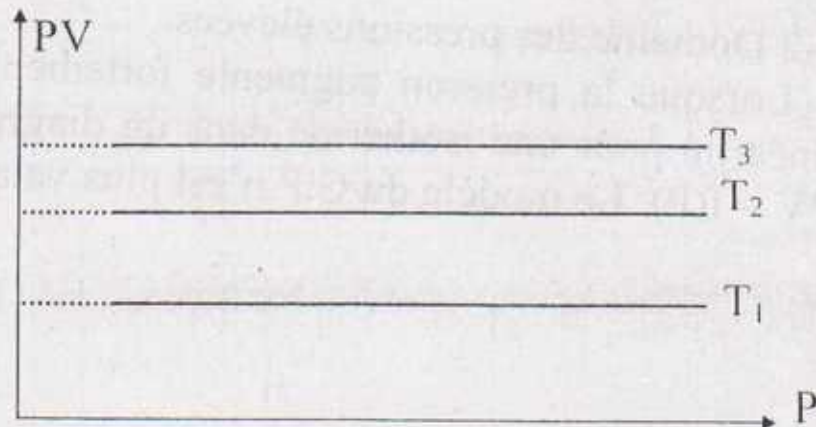
$$PV = nRT \quad (T = \text{Cte}) \Rightarrow PV = C \Rightarrow P = \frac{C}{V}$$

$$T = T_1 \rightarrow P = \frac{C_1}{V} ; T = T_2 \rightarrow P = \frac{C_2}{V} ; T = T_3 \rightarrow P = \frac{C_3}{V}$$

Dans un diagramme de Clapeyron, les isothermes sont des portions d'hyperboles :



Dans un diagramme d'Amagat les isothermes sont des droites horizontales.

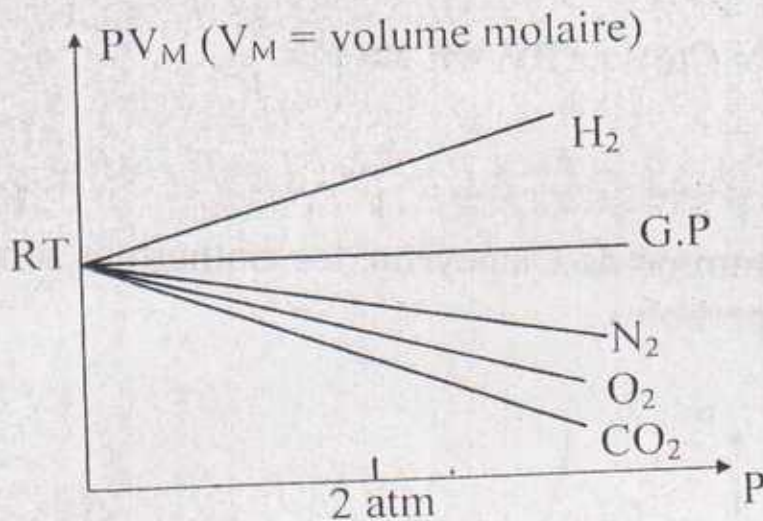


Le diagramme d'Amagat a l'avantage de faire apparaître clairement les écarts entre un gaz réel et un gaz parfait.

b- Gaz réel

b-1 Domaine des basses pressions

Si P augmente ($P \leq 2 \text{ bar}$) la loi des réels s'écarte de celle des gaz parfait : la loi des gaz parfait est une loi limite.



Isothermes à température ordinaire: $T \approx 300\text{K}$

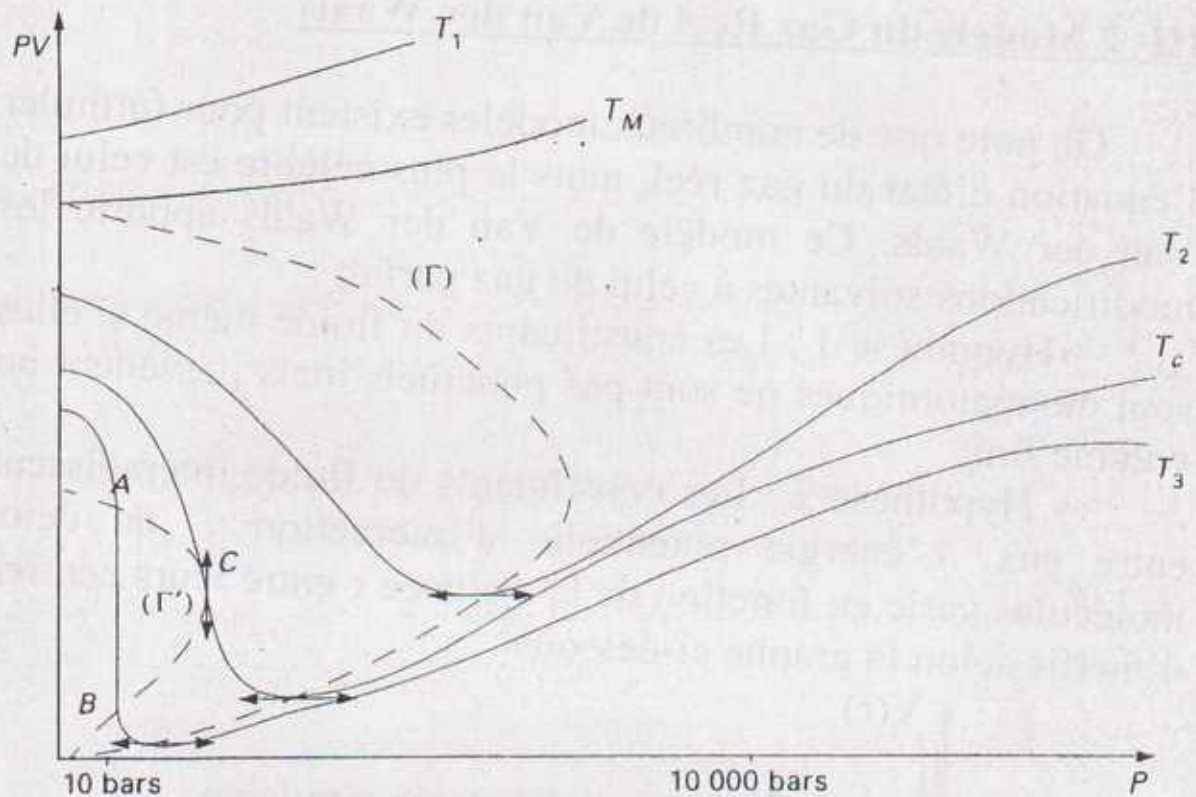
Quand P tend vers 0 les courbes convergent tous vers un seul point RT .

D'après l'allure rectiligne de ces courbes, on voit que les équations d'états de ces différents gaz suivent une loi linéaire telle que : $PV = RT + B(T)P$ ($n = 1 \text{ mole}$).

b-2 Domaine des pressions élevées

Lorsque la pression augmente fortement, on perd toute linéarité pour une isotherme dans un diagramme d'Amagat $PV = f(P)$. Le modèle du G.P n'est plus valable.

Exemple : Allure du réseau d'isothermes du dioxyde de carbone dans un diagramme $(PV, P)^{(*)}$.



Analyse : il existe une température T_M dite de Mariotte pour laquelle l'isotherme est rigoureusement horizontale aux faibles pressions.

Si :

$T > T_M$ la pente des isothermes est positive

$T < T_M$ La pente est d'abord négative, le produit PV passe par un minimum et la pente devient ensuite positive.

Le lieu des points minima a l'allure d'une parabole. On note que ce réseau d'isothermes est réalisé à une température supérieure à celle critique T_C (pour le CO_2 $T_C = 31^\circ\text{C}$). Cela implique que le gaz ne se liquéfie pas lors d'une compression isotherme. La liquéfaction ne se produit que pour des températures inférieure à T_C (voir cours sur les changements d'états).

(*)Référence de la courbe : <http://www.n-vandewiele.com/TDThermol.PDF>

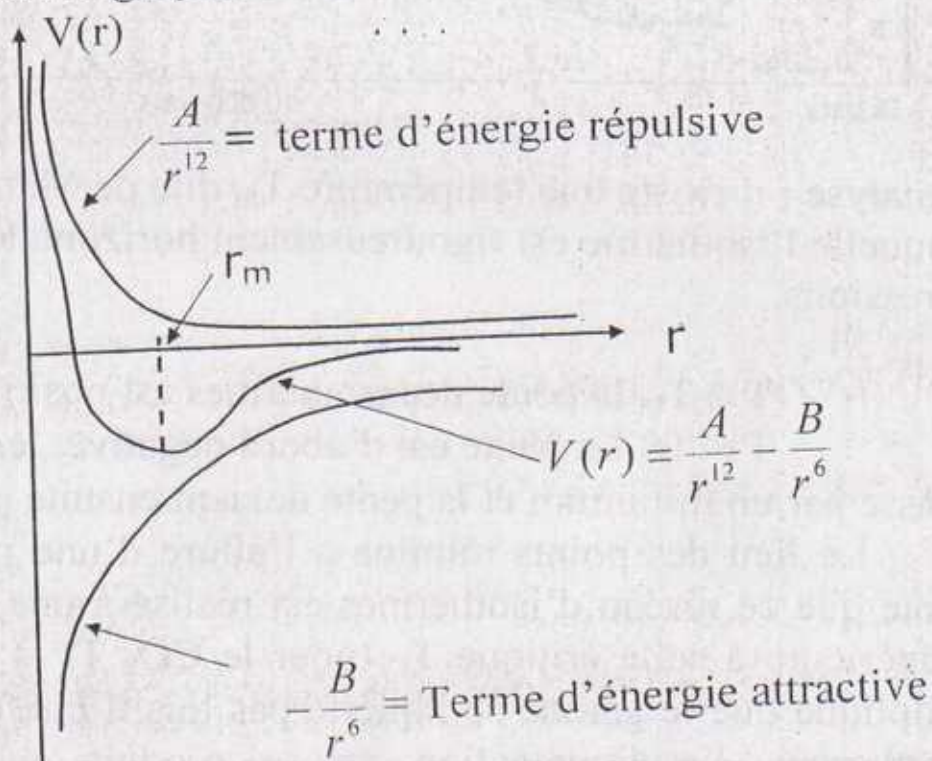
Les isothermes montrent que le modèle vérifié pour les faibles pressions ($PV = RT + B(T)P$) devient rapidement insuffisant.

III- 2 Modèle du Gaz Réel de Van der Waals

On note que de nombreux modèles existent pour formuler l'équation d'état du gaz réel, mais le plus célèbre est celui de Van der Waals. Ce modèle de Van der Waals apporte les modifications suivantes à celui du gaz parfait :

→ Hypothèse 1 : Les constituants du fluide même si elles sont monoatomiques ne sont pas ponctuels mais possèdent un volume fini.

→ Hypothèse 2 : Les constituants du fluide interagissent entre eux. L'énergie potentielle d'interaction de deux molécules varie en fonction de la distance r entre leurs centres d'inertie selon le graphe ci-dessous :



Pour $r < r_m$ les interactions sont répulsives et pour $r > r_m$ les interactions sont attractives. La distance r_m est de l'ordre de $10^{-10} m$.

On note que le terme attractif du potentiel $-\frac{B}{r^6}$ est d'origine électrostatique. Il correspond à l'énergie de Van der Waals ou à l'énergie d'interaction dipôle-dipôle.

Le terme répulsif $\frac{A}{r^{12}}$ est d'origine quantique. En effet :

Considérons deux atomes notés A et B qui se rapprochent l'une de l'autre à cause des forces attractives. Le nuage électronique de A pénètre dans celui B et vis versa (les électrons se transfèrent). Or les états quantiques d'énergie plus basse sont déjà occupés par les électrons de l'atome correspondant. Les autres électrons qui arrivent de l'autre atome, vont occuper des niveaux d'énergie plus élevés (le principe d'exclusion de Pauli empêche l'occupation multiple). Tout se passe comme si on ajoute des électrons en plus aux atomes A et B. Ce processus augmenterait l'énergie du système et donc donne lieu à des interactions répulsives.

L'hypothèse 1 implique que les molécules ont une certaine taille et vu leurs très grand nombre N , elles occupent un volume propre. Soit b le volume occupé par une mole. Le volume total occupé par les N molécules est donc :

$$V_b = nb = \text{covolume avec } N = nN \text{ (} N = \text{nombre d'Avogadro).}$$

$$b = \text{Covolume molaire.}$$

$$b \ll V = \text{volume de l'enceinte qui contient le gaz.}$$

L'hypothèse 1 implique une première modification de l'équation du gaz parfait liée au covolume :

$$P(V - nb) = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb}$$

Les molécules sont considérées être des sphères dures impénétrables de rayon Ω (modèle des sphères dures). Donc cette hypothèse prend en compte le caractère des interactions répulsives entre molécules.

Le covolume molaire b correspond au volume occupé par une mole de sphères dures : $b = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \Omega^3 \cdot N$

La mesure de $b \Rightarrow \Omega$. On obtient Ω de l'ordre de $0,1 \text{ nm}$, valeur qui correspond bien à la dimension d'un atome ou d'une molécule.

L'hypothèse 2 $\Rightarrow$ la force attractive entre les molécules se traduit par un terme correctif de la pression P . Ce terme correctif est proportionnel au carré de la densité des molécules : $\alpha \left(\frac{N}{V} \right)^2 = a \frac{n^2}{V^2}$. En effet :

Considérons deux petits éléments de volumes V_1 et V_2 choisis au hasard dans le gaz. Si V_1 et V_2 contiennent chacun 1 molécule, la force d'attraction est f . Pour plus de molécules dans les volumes V_1 et V_2 les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Nombre de molécules N_1 dans le volume V_1	Nombre de molécules N_2 dans le volume V_2	Force entre V_1 et V_2
1	1	f
2	1	$2f$
3	1	$3f$
2	2	$4f$

On pose $C_1 = \frac{N_1}{V_1}$ et $C_2 = \frac{N_2}{V_2} \Rightarrow$ La force d'attraction entre V_1 et V_2 est proportionnelle à $C_1 \cdot C_2$. Or le gaz est reparti

Uniformément dans le volume $V \Rightarrow \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V}$. On conclue donc que la force est proportionnelle à $\left(\frac{n}{V}\right)^2$.

Une deuxième modification de la loi des gaz parfaits est due aux forces attractives entre les molécules :

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

Si $b = 0$: $P = \frac{nRT}{V} + \left(-\frac{an^2}{V^2}\right)$ où le terme $\frac{nRT}{V}$ représente la pression cinétique du gaz et celui $\left(-\frac{an^2}{V^2}\right)$ représente la pression moléculaire : $P = P_c + P_m$ ($P_m < 0 \Rightarrow P < P_c$).

On tenant compte des deux hypothèses on trouve l'équation du gaz réel (Equation de Van der Waals) :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \text{ (n moles)}$$

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

Les valeurs de a et b dépendent de la nature du gaz. Le tableau ci-dessous rassemble quelques valeurs de ces grandeurs.

Gaz	$a(\text{atm.l}^2 / (\text{mole})^2)$	$b(\text{l / mole})$
O ₂	1,360	0,0318
CO ₂	3,590	0,0427
H ₂	0,244	0,0266
He	0,034	0,0237

Remarque :

Pour les faibles pressions on peut chercher une équation empirique $PV = f(P)$ ou $PV = f(V)$ du gaz sous la forme :

$$PV = f(P) \rightarrow PV = A + BP + CP^2 + DP^2 + \dots$$

$$PV = f(V) \rightarrow PV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots$$

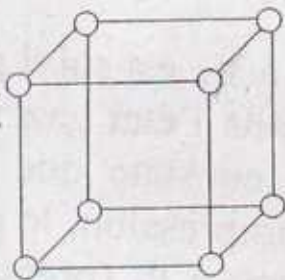
A, B, C, D, B', C' et D' sont des coefficients qui peuvent dépendre de T. On les appelle les coefficients du viriel.

IV. CHANGEMENT DE PHASES D'UN CORPS PUR

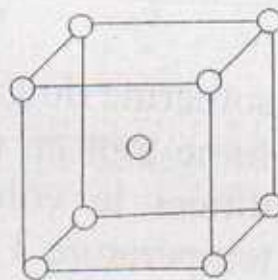
IV-1. Différents états de la matière

La matière existe sous trois principaux états : solide ; liquide ; gazeux.

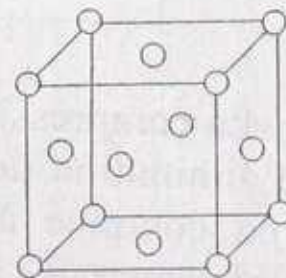
► Le solide a une forme propre et un volume propre. A l'échelle microscopique, les atomes s'arrangent sur un réseau cristallin. Le solide s'obtient par une répétition périodique d'une entité élémentaire dite maille. Un solide peut cristalliser dans une maille ayant une forme géométrique quelconque. On distingue en particulier la maille cubique :



Maille cubique simple



Maille cubique centré
(Fe α , Cr, Mo,)



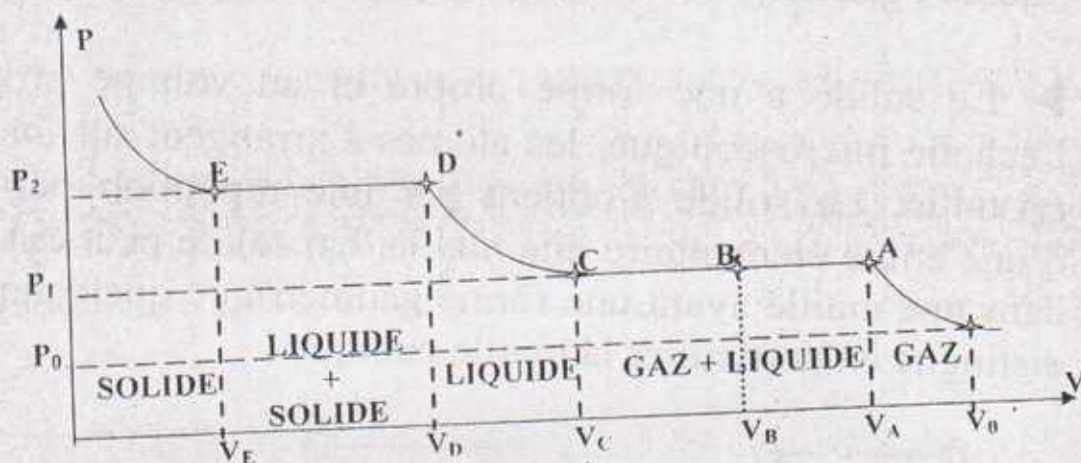
Maille cubique faces centrées
(Ni, Cu, Ag,.....)

► Le liquide a un volume propre mais n'a pas de forme propre. Les différentes molécules le constituant se disposent en couches pouvant glisser les unes sur les autres. Les différentes forces de frottements des couches les unes sur les autres caractérisent la viscosité du fluide.

► Le gaz n'a ni volume ni forme propre. Il occupe tout le volume dont il peut disposer. Les molécules le constituant, sont réparties au hasard et leurs interactions principales sont dues aux chocs entre eux.

IV-2. Mécanisme de changement de phase

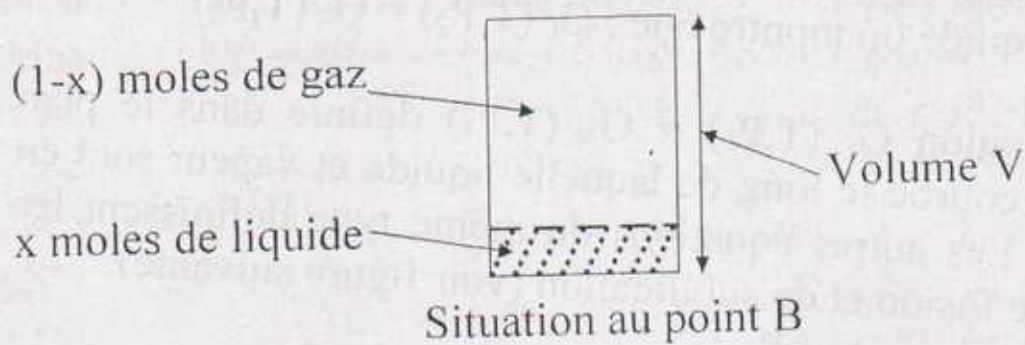
Considérons une mole de gaz de volume V_0 et de pression P_0 . On comprime ce gaz de façon isotherme et réversible. On décrit alors la courbe ci-dessous tracée dans diagramme (P,V).



La compression isotherme du gaz de V_0 à V_A est suivi par une diminution du volume tout en restant dans l'état gazeux. Si on continue à diminuer le volume, on constate que du liquide apparaît : à la température T, de la compression, le gaz n'est plus stable sous une pression supérieure à P_1 (pression de vapeur saturante). Le gaz se transforme progressivement en liquide pendant toute la durée du palier AC (Palier de liquéfaction) au cours duquel température et pression restent constantes. La variation élémentaire de l'enthalpie libre pendant l'évolution le long du palier est :

$$dG = VdP - SdT = 0$$

Soit B un point quelconque du palier de coordonnées (P_1, V) . Au point B, liquide et gaz coexistent ensemble (état biphasé). Soient x le nombre de mole du liquide et $1-x$ le nombre de moles du gaz (voir figure ci-dessous).



Soient :

→ $G_L(T, P_1)$ l'enthalpie libre d'une mole de liquide

→ $G_V(T, P_1)$ l'enthalpie libre d'une mole de vapeur.

L'enthalpie du système au point B du palier est donnée par :

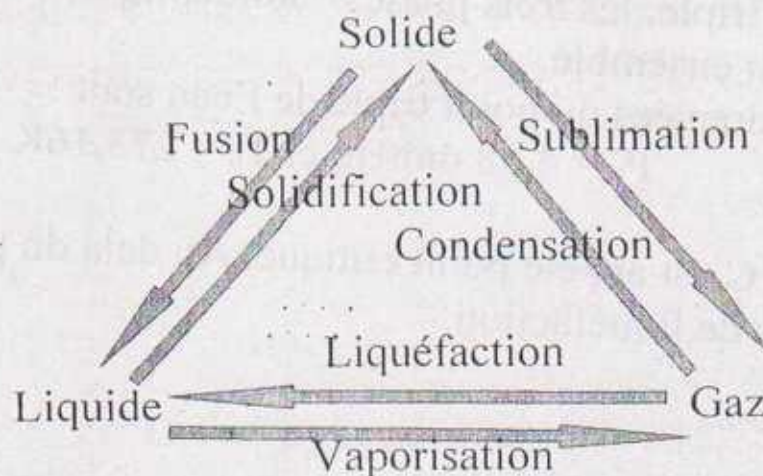
$$G = x G_L(T, P_1) + (1-x) G_V(T, P_1)$$

$$dG = 0 \implies G_L(T, P_1) dx - G_V(T, P_1) dx = 0$$

$$\implies \boxed{G_L(T, P_1) = G_V(T, P_1)}$$

Les enthalpies libres molaires de la vapeur et du liquide sont identiques.

Le même raisonnement pourra être appliqué aux autres changements de phases (voir terminologie sur la figure ci-dessous).



Dans le cas de l'équilibre entre les phases solide et liquide on montre que : $G_L(T, P_2) = G_S(T, P_2)$

L'équation $G_L(T, P_1) = G_V(T, P_1)$ définie dans le plan (P,T) une courbe le long de laquelle liquide et vapeur sont en équilibre. Les autres équations du même type définissent les courbes de fusion et de sublimation (voir figure suivante).

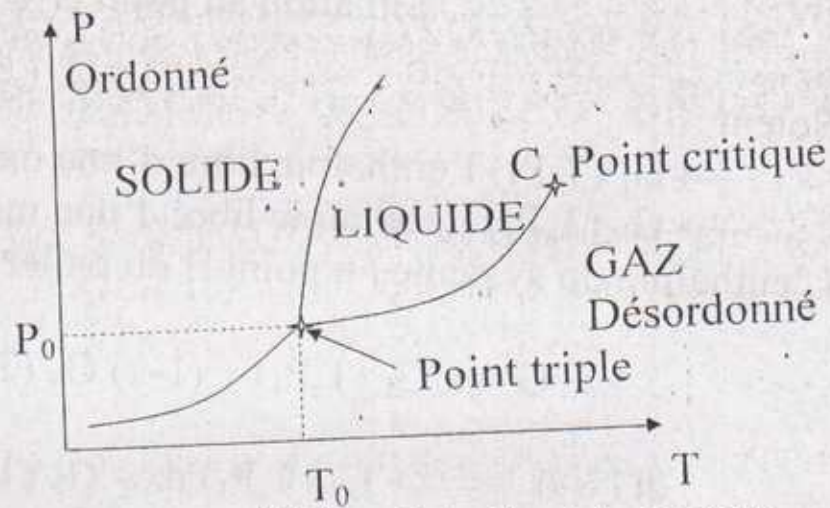


Diagramme d'équilibre solide-liquide-vapeur
(Cas général)

Au point triple, les enthalpies libres des trois phases sont égales :

$$G_V(T_0, P_0) = G_L(T_0, P_0) = G_S(T_0, P_0)$$

Au point triple, les trois phases : solide, liquide et gaz coexistent ensemble.

Les coordonnées du point triple de l'eau sont :

$$P_0 = 4,58 \text{ mmHg et } T_0 = 273,16\text{K}$$

Le point C est appelé point critique. Au delà du point C, il n'y aura plus de liquéfaction.

On note que le diagramme d'équilibre (P,T) de l'eau présente une courbe de fusion ayant une pente légèrement négative (voir diagramme ci-dessous).

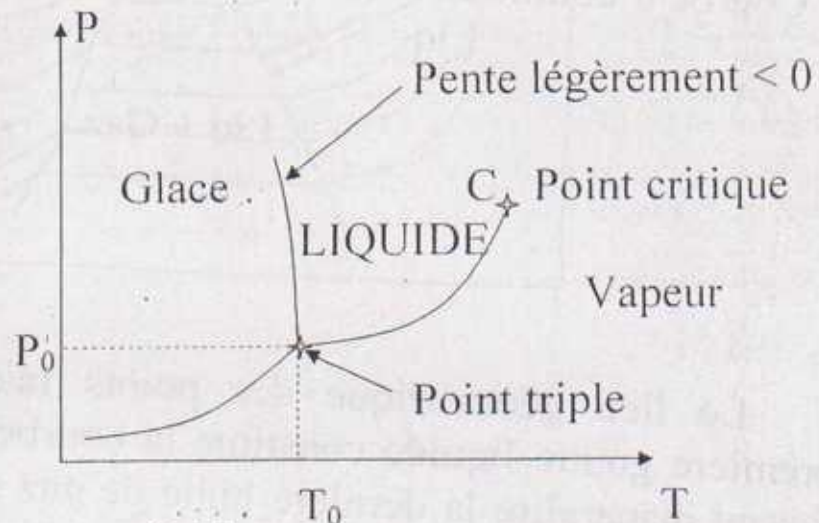


Diagramme d'équilibre glace-liquide-vapeur
(Cas de l'eau)

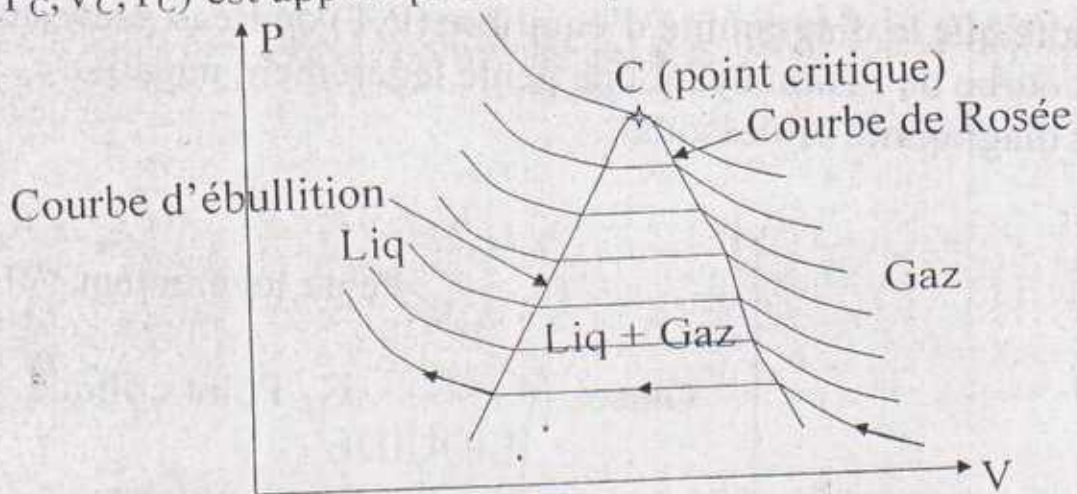
La courbe de fusion qui présente une pente légèrement négative est liée au fait que le volume massique de la glace est supérieur au volume massique de l'eau liquide. Cela explique pourquoi les glaçons flottent dans l'eau.

IV-3. Isothermes d'Andrews et point critique

Si on change la température à laquelle on effectue la transformation gaz $\rightarrow$ liquide, on obtient une autre courbe qui représente l'évolution du système. Le réseau d'isotherme (voir figure ci-dessous) faisant apparaître les phases gaz ; gaz en équilibre avec du liquide ; liquide, constituent les isothermes d'Andrews.

On constate qu'en élevant la température, il arrive un moment où la liquéfaction ne se produit plus : la pression du système augmente de manière continue. Cette température

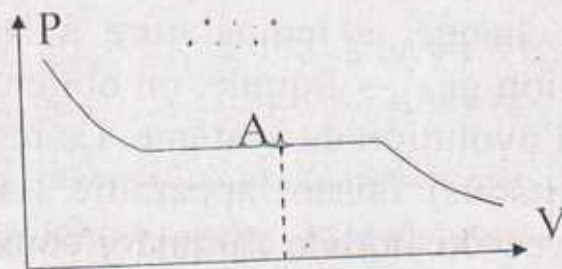
correspondante est appelée température critique. Le point $C(P_C, V_C, T_C)$ est appelé point critique.



Le lieu géométrique des points faisant apparaître la première goutte liquide constitue la courbe de Rosée et celui faisant disparaître la dernière bulle de gaz s'appelle la courbe d'ébullition. Les deux courbes de rosée et d'ébullition constituent la courbe de saturation.

Remarque : On note que l'équation de Van der Waals prédit très bien le point critique mais ne prédit pas le palier de changement d'état.

IV-4. Chaleur latente de changement d'état



Soit un système constitué par une mole de matière. Pour augmenter la proportion x du liquide en partant d'un point A

quelconque du palier de liquéfaction, il suffit d'extraire de la chaleur au système. Si on fournit de la chaleur au système, on augmente plutôt la proportion $1 - x$ du gaz. La quantité de chaleur à fournir ou à extraire pour transformer complètement une mole du corps considéré est appelée chaleur latente L :

- chaleur latente de fusion L_F
- chaleur latente de liquéfaction L_L
- chaleur latente de sublimation L_S

Au point A du palier, l'entropie et le volume d'une mole du système considéré sont :

$$S = (1 - x)S_V + xS_L$$

$$V = (1 - x)V_V + xV_L$$

S_V et S_L sont respectivement les entropies molaires de la vapeur et du liquide. V_V et V_L sont respectivement les volumes molaires de la vapeur et du liquide.

Pour augmenter la fraction molaire du liquide de dx il faut que le système échange avec le milieu extérieur la quantité de chaleur :

$$\delta Q = TdS = T(S_L - S_V)dx < 0$$

La chaleur totale libérée par le système pour se liquéfier est donc : $Q = T(S_L - S_V)$ soit :

$$L = |Q| = T(S_V - S_L) = \text{Chaleur latente}$$

L'existence de cette chaleur latente est due au fait que l'entropie du système varie au cours du changement de phase.

D'après l'expression différentielle de l'enthalpie libre :

$$dG = -SdT + VdP = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \text{ On obtient :}$$

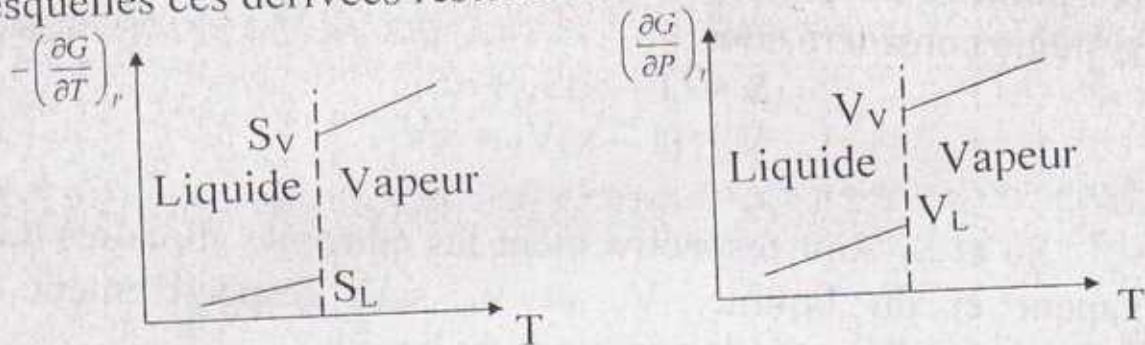
$$s = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \text{ et } v = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

Or l'entropie molaire S du liquide et de la vapeur sont différentes lorsqu'il existe une chaleur latente ; il s'ensuit que :

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ est discontinue à la température du changement de phase. De même :

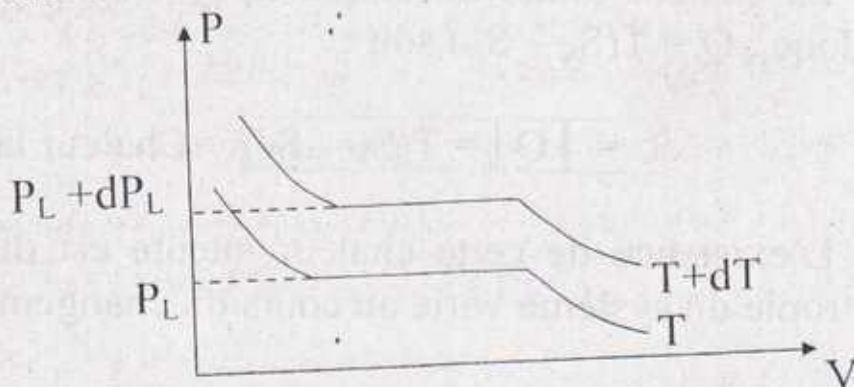
$v = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ est discontinue à la pression de liquéfaction.

Les transformations qui présentent ces discontinuités et donc une chaleur latente, sont appelées transitions du premier ordre par opposition aux transitions du second ordre pour lesquelles ces dérivées restent continues.

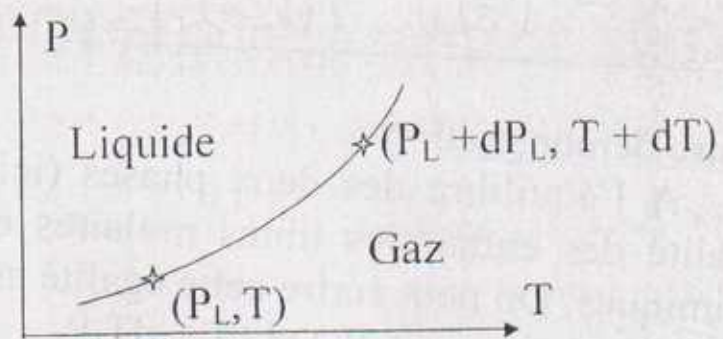


IV-5. Formule de Clapeyron

La formule de Clapeyron traduit la variation de la pression à laquelle se produit le changement de phase lorsque la température varie. La question qui se pose est quel est l'accroissement dP_L résultant d'un accroissement de température dT ?



Dans un diagramme (P,T) on :



Lors de l'évolution le long du palier, l'échange de chaleur est donnée par :

$$\delta Q = TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_i dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_i dV$$

Le long du palier on a $T = \text{Constante}$ et donc $dT = 0$:

$$\Rightarrow \delta Q = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_i dV$$

En tenant compte de la troisième équation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_i = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_i \text{ qui ressort de } dF = -PdV - SdT.$$

$$\text{On a alors : } \delta Q = T \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right) dV$$

Or la pression de liquéfaction P_L dépend de la température T mais pas du volume. Donc $\left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_i$ est indépendante du volume.

$$Q = T \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_i \int_{V_i}^{V_f} dV = T \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_i (V_f - V_i)$$

$$\Rightarrow -Q = T \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_i (V_i - V_f) \text{ et donc } L = T \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_i (V_f - V_i)$$

$$\text{D'où : } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_L = \frac{L}{T(V_v - V_l)} \quad \text{Formule de Clapeyron}$$

Autre démonstration

A l'équilibre des deux phases (ici liquide et gaz) on a égalité des enthalpies libres molaires et donc des potentiels chimiques. On peut écrire cette égalité aux points :

$$(T, P_L) \text{ et } (T + dT, P_L + dP_L)$$

$$(T, P_L) \rightarrow G_L(T, P_L) = G_v(T, P_L)$$

$$(T + dT, P_L + dP_L) \rightarrow G_L(T + dT, P_L + dP_L) = G_v(T + dT, P_L + dP_L)$$

Or $dG = G(T + dT, P + dP) - G(T, P)$, on obtient donc :

$$G_L(T, P_L) + dG_L = G_v(T, P_L) + dG_v$$

Sachant que $G_L(T, P_L) = G_v(T, P_L)$ on obtient que : $dG_L = dG_v$

En explicitant ces différentielles, on obtient :

$$V_l dP_L - S_l dT = V_v dP_v - S_v dT \Rightarrow (S_v - S_l) dT = (V_v - V_l) dP_L$$

$$\Rightarrow \frac{dP_L}{dT} = \frac{S_v - S_l}{V_v - V_l} = \frac{L}{T(V_v - V_l)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dP_L}{dT} = \frac{L}{T(V_v - V_l)}}$$

Le même raisonnement serait évidemment valable dans le cas d'une transformation liquide-solide ou solide-gaz.

Dans le cas de la transformation liquide-solide, les volumes molaires du liquide et du solide sont en général très voisins et donc $\frac{dP}{dT}$ est très grand. On note que le volume molaire du liquide est supérieur au volume molaire du solide (sauf pour la glace et quelques autres substances) :

$$\Rightarrow \frac{dP_i}{dT} = \frac{L}{T(V_i - V_s)} > 0$$

$\Rightarrow$ une augmentation de la pression entraîne une augmentation de la température de solidification.

$$\text{Par contre, si } V_L < V_S \Rightarrow \frac{dP_i}{dT} = \frac{L}{T(V_i - V_s)} < 0$$

$\Rightarrow$ un accroissement de la pression diminue la température de solidification. A température $< 0^\circ\text{C}$, il suffit, par exemple, de comprimer la glace pour obtenir la fusion alors que le phénomène inverse se produit pour la plus part des cas.

Si on applique la formule de Clapeyron à la liquéfaction (liquide-gaz) ou à la sublimation (solide-gaz) on peut donner une valeur approximative de la pression de vapeur saturante. En effet, dans ces deux cas, le volume de la phase condensée (liquide ou solide) est très faible devant le volume de la vapeur. $\Rightarrow \frac{dP}{dT} \approx \frac{L}{TV_i}$.

Si on considère la vapeur comme un gaz parfait :

$$PV_v = RT \Rightarrow V_v = \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{dP}{dT} \approx \frac{LP}{RT^2}$$

$$\text{et donc } \frac{dP}{P} = \frac{L}{RT^2} dT = \frac{L}{R} d\left(-\frac{1}{T}\right)$$

On supposant que L est indépendant de T, on peut écrire que : $\frac{dP}{P} = d\left(-\frac{L}{RT}\right) \Rightarrow \lim_{c \rightarrow P} \text{Log} P = -\frac{L}{RT} + c$ avec $c = \text{cte}$.

On obtient alors : $P = P_0 \cdot e^{-\frac{L}{RT}}$

La mesure de P à une température donnée, nous permet de déterminer la constante d'intégration P_0 . La relation

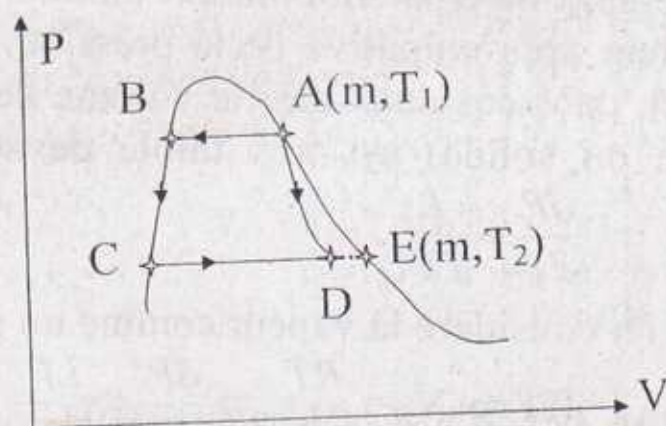
$P = P_0 \cdot e^{-\frac{L}{RT}}$ montre que la pression de vapeur saturante décroît très vite quand la température diminue.

IV-6. Exercice d'Application

Une masse m de vapeur d'eau saturante à la température T_1 subit une détente adiabatique réversible. Au cours de cette détente la vapeur se condense partiellement : calculer la proportion x (titre massique) d'eau liquide ainsi obtenu en fonction de la température finale T_2 , des valeurs L_1 et L_2 prises à T_1 et T_2 par la chaleur latente de vaporisation, et la chaleur massique c de l'eau liquide (c est supposée indépendante de la température).

A.N: $T_1 = 373^\circ\text{K}$; $T_2 = 298^\circ\text{K}$; $L_1 = 539\text{cal/g}$; $L_2 = 582\text{cal/g}$; $c = 1\text{cal/g}^\circ\text{K}$

Réponse:



Transformation adiabatique réversible $\Rightarrow$ Entropie constante :
 $\Delta S = 0$

On peut faire passer le système de l'état initial $A(m, T_1)$ à l'état final $D(m(1-x), T_2)$ en passant par un autre chemin réversible tel que :

- de A à B liquéfaction de toute la vapeur à T_1 ; le système cède la quantité de chaleur $Q_1 = -m.L_1$, soit $\Delta S_1 = -\frac{mL_1}{T_1}$,
- Refroidissement de l'eau liquide de T_1 à T_2 , la pression étant continuellement maintenue égale à la pression de vapeur saturante correspondante. En tenant compte du fait que le liquide est très peu compressible, on a :

$$\delta Q = mc_p dT + l dV \approx mc dT$$

$$\text{Soit : } \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_2}{T} = mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = mc \text{Log} \frac{T_2}{T_1}$$

-Vaporisation à la température T_2 d'une masse $m(1-x)$
d'eau : $\Delta S_3 = \frac{m(1-x)L_2}{T_2}$

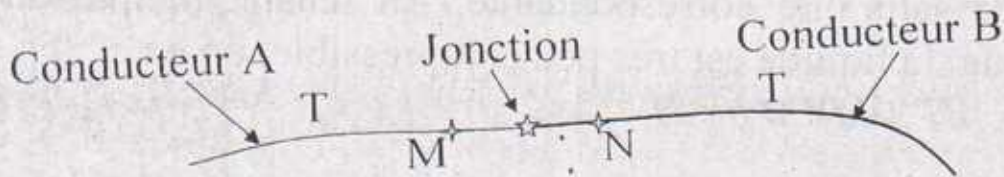
Finalement on a : $\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0$ soit :

$$0 = -\frac{mL_1}{T_1} + mc \text{Log} \frac{T_2}{T_1} + \frac{m(1-x)L_2}{T_2} = 0 \text{ on obtient alors :}$$

$$x = 1 - \frac{T_2}{L_2} \left(\frac{L_1}{T_1} + c \text{Log} \frac{T_2}{T_1} \right) \text{ A.N : } \boxed{x \approx 0,14}$$

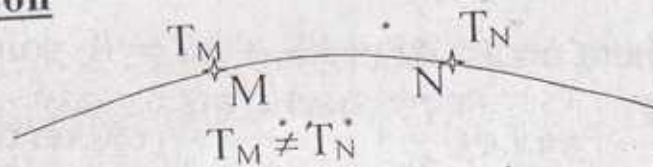
V. EFFETS THERMO-ELECTRIQUES

V-1. Effet Peltier



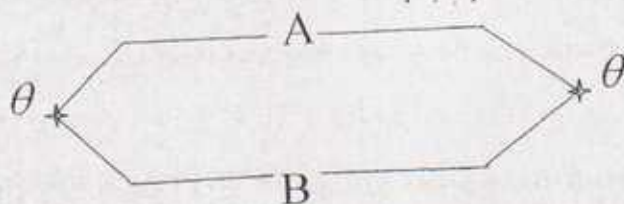
A la jonction entre deux conducteurs A et B différents, mais à même température T , apparaît une f.e.m qui ne dépend que de la nature de A et B ; c'est la f.e.m Peltier.

V-2. Effet Thomson



Entre deux points M et N d'un même conducteur homogène, placés à des températures différentes, s'établit une f.e.m. C'est l'effet Thomson.

V-3. Effet Seebeck



Deux métaux A et B $\neq$ soudés entre eux à leurs deux extrémités qui elles même placées à des températures différentes, constituent un couple thermoélectrique, siège

d'une f.e.m résultant des effets superposés Peltier et Thomson.

Le couple thermoélectrique (thermocouple) est noté :
 $E(\theta, \theta'; A/B)$

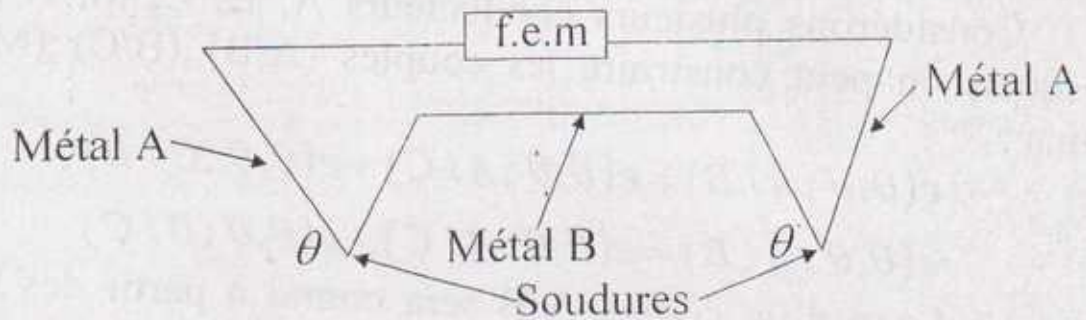


Schéma de principe d'un thermocouple

La f.e.m dépend des conducteurs A et B et aussi des températures θ et θ' . L'une des température sert de référence (c'est souvent 0°C).

Un thermocouple présente une sensibilité thermique ou pouvoir thermoélectrique définie par :

$$e = \frac{de(\theta, \theta')}{d\theta} (\mu\text{V} / ^\circ\text{C}) \quad (e \text{ varie de } 6 \text{ à } 80 \mu\text{V} / ^\circ\text{C})$$

V-4. Lois des circuits des thermocouples

a- Convention

$$e(\theta, \theta'; A/B) = -e(\theta', \theta; A/B) = -e(\theta, \theta'; B/A) = e(\theta', \theta; B/A)$$

b- Lois des températures successives

Soit un thermocouple A/B et soit $\theta_0 \in [\theta, \theta']$

$$e(\theta, \theta') = e(\theta, \theta_0) + e(\theta_0, \theta') = e(\theta, \theta_0) - e(\theta', \theta_0)$$

$$\text{Si } \theta_0 = 0^\circ\text{C} \Rightarrow e(\theta, \theta') = e(\theta, 0) - e(\theta', 0)$$

$$\Rightarrow e(\theta, 0) = e(\theta, \theta') + e(\theta', 0)$$

Les tables numériques donnent les valeurs de $e(\theta, 0)$ pour les couples A/B. On mesure $e(\theta, \theta)$ et connaissant θ , la relation $e(\theta, 0) = e(\theta, \theta) + e(\theta, 0)$ (θ = température de la soudure froide) nous permet alors à l'aide des tables numériques d'en déduire la valeur de la température θ .

c- Lois des métaux successifs

Considérons plusieurs conducteurs A, B, C, M, N avec lesquels on peut construire les couples (A/B); (B/C); (M/N).

On a :

$$e(\theta, \theta; A/B) = e(\theta, \theta; A/C) + e(\theta, \theta; C/B)$$

$$e(\theta, \theta; A/B) = e(\theta, \theta; A/C) - e(\theta, \theta; B/C)$$

La f.e.m d'un couple A/B sera connu à partir des f.e.m des couples de A et B, séparément rapportés à un métal de référence C. Le métal de référence utilisé est le platine.

d- Lois des métaux intermédiaires

Un troisième conducteur homogène peut toujours s'ajouter dans un circuit, sans effet sur la f.e.m total pourvu que ses extrémités (jonctions) soient à la même température. Donc un voltmètre ou tout autre appareil (équivalent à un conducteur unique peut être aussi intercalé sans qu'il modifie la f.e.m à mesurer.

