

Chapitre 1 : Vocabulaire thermodynamique

1.1 Introduction

D'origine grec, le mot thermodynamique est composé de deux parties : «thermo» qui veut dire chaleur et «dynamique» qui signifie travail ou mouvement. Le mot composé veut dire mouvement produit à partir de la chaleur. La thermodynamique est apparue en tant que science à partir du XVIII^e siècle avec la création de la machine à vapeur. Son but est d'étudier les différentes formes d'énergies et les possibilités de conversion entre elles : énergie thermique ↔ énergie mécanique, chimique,....etc.

La thermodynamique compte plusieurs branches, à savoir :

- **Thermodynamique classique** (considère les systèmes sous leurs aspects macroscopiques en utilisant des grandeurs mesurables telles que la pression P , la température T et le volume V)
- **Thermodynamique chimique** (étude des chaleurs des réactions et des propriétés thermodynamiques des équilibres chimiques)
- **Thermodynamique statistique** (considère les systèmes sous leurs aspects microscopiques et s'appuie sur la mécanique statistique)
- **Thermodynamique technique** (application de la thermodynamique à l'étude des machines thermiques, frigorifiques,..etc)

Quelques dates historiques

- **1747** : le physiologiste A. HALLER a attribué la constance de la température, du corps humain au frottement accompagnant la circulation du sang.
- **1765** : J. WATT a créé la première machine à vapeur pratiquement sans fondement théorique.
- **1824** : S. CARNOT a découvert le deuxième principe de la thermodynamique, qui a été complété plus tard (en 1848) par W. THOMSON et R. CLAUSIUS (en 1850).
- **1842** : R. MAYER a découvert le premier de la thermodynamique, qui a été confirmé par J. JOULE en 1845.
- **1869** : M. MASSIEU, J.W. GIBBS (1875), H.L.F. HELMOLTZ (1882), et P. DUHEM (1886) ont découvert les fonctions caractéristiques et les potentielles thermodynamiques, et ont initié l'application de la thermodynamique à la chimie.
- **1877** : L. BOLTZMANN a introduit la thermodynamique statistique.

- **1906** : W. NERST a présenté le troisième principe de la thermodynamique.
- **1931** : L. ONSAGER a introduit la thermodynamique des processus irréversibles.

1.2 Système thermodynamique

Un système est une quantité de matière (solide, liquide ou gaz) séparée du milieu extérieur par une surface appelée frontière à travers laquelle se fait un échange d'énergie (chaleur Q , travail W) et de matière.

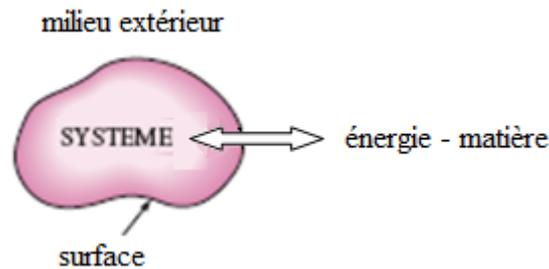


Figure 1.1 : Système thermodynamique

La nature de la surface (ou frontière) du système thermodynamique sert de base à la classification des différents systèmes :

- **Système ouvert** (fig.1.2a): échange d'énergie (sous forme de travail W ou de chaleur Q) et de matière avec le milieu extérieur.
- **Système fermé** (fig.1.2b): échange d'énergie seulement avec le milieu l'extérieur.
- **Système isolé** (fig.1.2c) : aucun échange d'énergie ni de matière avec le milieu extérieur.
- **Système adiabatique** (fig.1d): aucun échange de chaleur avec l'extérieur (surface imperméable à la chaleur)
- **Surface diathermane** : surface (ou paroi) permettant le passage de la chaleur.

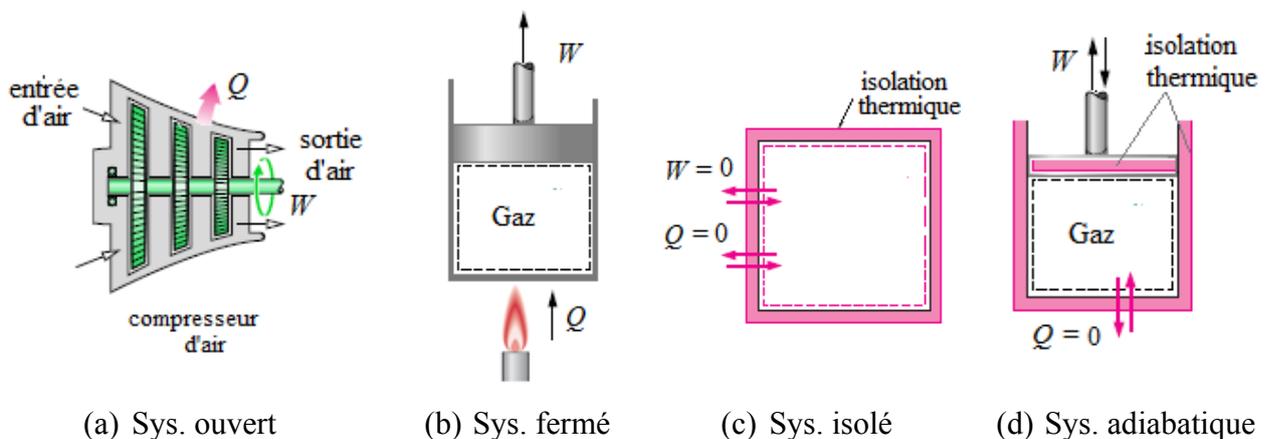


Figure 1.2 : Schéma montrant les différents types de systèmes thermodynamiques

1.3 Etat d'un système

L'état d'un système est défini par les valeurs d'un certain nombre de grandeurs physiques mesurables dites variables (ou paramètres) d'état. Exp : volume, pression, température, viscosité,...etc.

1.3.1 Variables d'état

Les variables qui définissent l'état d'un système peuvent être classées en deux catégories :

- Variables intensives : ce sont des grandeurs indépendantes de la quantité de matière (ne sont pas additives) et définies ponctuellement, exp : la pression (P , [kPa]), la température (T , [K]), la masse volumique (ρ , [kg/m³]), potentiel chimique (μ , [kJ/kmol]),...etc.
- Variables extensives : ce sont des grandeurs proportionnelles à la quantité de matière (sont additives), exp : la masse (m , [kg]), le volume (V , [m³]), le nombre de mole (n , [kmol]),...etc.

Par exemple, supposons deux systèmes identiques placés ensemble. Il est clair que les variables extensives (m , V et n) vont doubler alors que les variables intensives (P , T et ρ) ne vont pas changer.

1.3.2 Fonctions d'état

Ce sont des relations mathématiques qui lient les variables d'état (intensives ou extensives) d'un système thermodynamique, exp : l'énergie interne (U , [kJ]), l'enthalpie (H , [kJ]), l'entropie (S , [kJ/K]),...etc. Les fonctions d'état sont extensives et leurs variation, au cours d'une transformation, dépend uniquement de l'état initial et final du système et non du chemin suivi (la manière dont le système passe de l'état initial à l'état final).

Remarque : une fonction d'état (extensive) rapportée à l'unité de matière (masse, volume,... etc) devient intensive. Par exemple, l'énergie interne (U , [kJ]) est extensive mais l'énergie interne massique ($u=U/m$, [kJ/kg]) est intensive.

1.4 Equilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque toutes ses variables d'état intensives demeurent uniformes (identiques en tout point du système) et constantes dans le temps. L'équilibre thermodynamique résulte de la conjonction de trois équilibres : thermique, mécanique et chimique.

- Equilibre thermique (égalité des températures) : la température, en tout point du système, uniforme et constante.

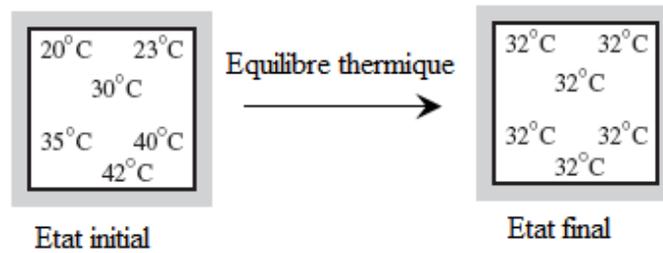


Figure 1.3 : Equilibre thermique d'un système

- Equilibre mécanique (égalité des pressions) : la pression, en tout point du système, uniforme et constante.

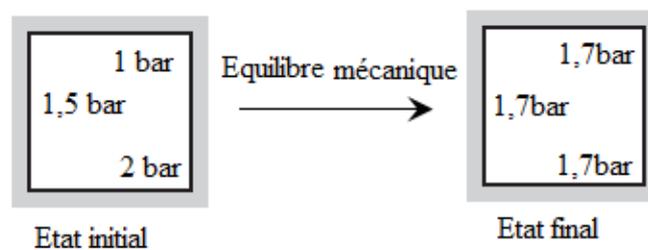


Figure 1.4 : Equilibre mécanique d'un système

- Equilibre chimique (égalité du potentiel chimique) : la composition chimique du système uniforme et constante.

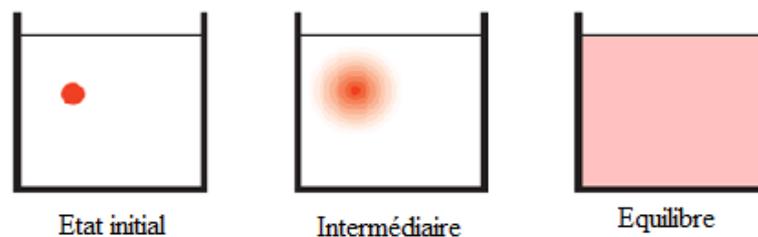


Figure 1.5 : Equilibre chimique après diffusion de l'encre dans l'eau

1.5 Transformation thermodynamique

C'est le passage d'un état d'équilibre initial (1) à un état d'équilibre final (2) au cours duquel au moins une variable d'état est modifiée.

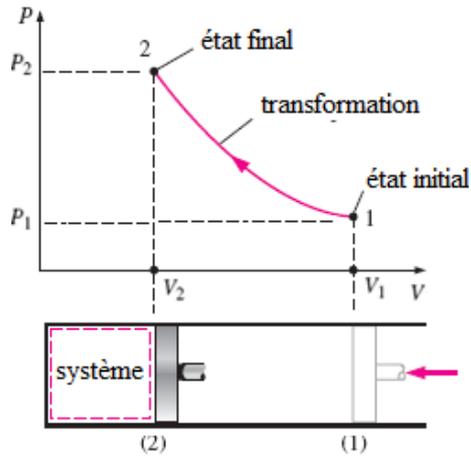


Figure 1.6 : Représentation graphique d'une transformation thermodynamique

1.5.1 Transformation irréversible

Si au cours d'une transformation, qui fait passer le système d'un état d'équilibre (1) à un état d'équilibre (2), les états successifs intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre, la transformation est dite *irréversible*. Notons que toutes les transformations réelles sont irréversibles.

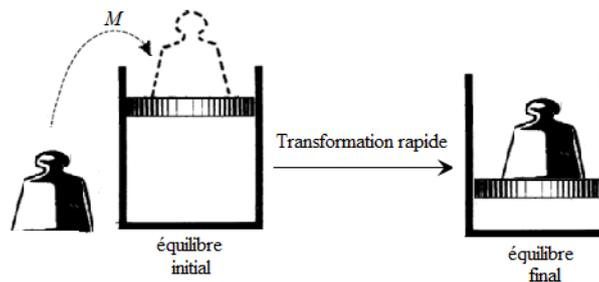


Figure 1.7 : Compression irréversible par dépôt brusque de la masse M

Les causes d'irréversibilité sont :

- les frottements de tous ordres (mécanique, visqueux..) ;
- le transfert de chaleur (corps placé dans un four...) ;
- les phénomènes de diffusion (encre dans l'eau, fuite d'un gaz comprimé vers l'extérieur..) ;
- les réactions chimiques.

1.5.2 Transformation quasi-statique

C'est une transformation qui fait passer un système d'un état d'équilibre à un autre par une succession d'états d'équilibres. De telles transformations ne peuvent avoir lieu que de manière infiniment lente (puisque l'état d'équilibre doit être réalisé à tout moment).

1.5.3 Transformation réversible

Une transformation réversible est une transformation quasi-statique qui peut évoluer en sens inverse (transformation inversable) et passe exactement par les mêmes états d'équilibre intermédiaires aussi bien pour le système que pour le milieu extérieur. Dans la pratique, une transformation peut approcher la réversibilité si elle est effectuée aussi lentement que possible et si les frottements sont négligeables, et si les écarts de température (comme tous les gradients des variables intensives) restent faibles

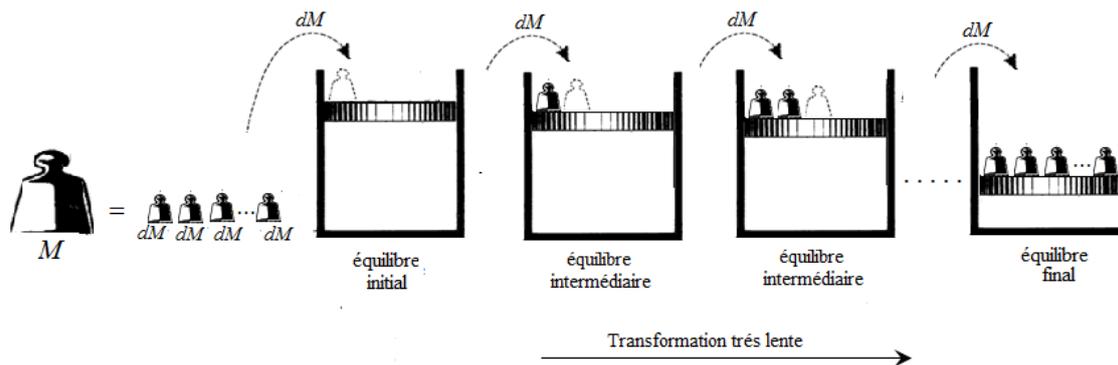


Figure 1.8 : Compression réversible par dépôt progressif de la masse M

1.5.3 Transformations particulières

- Transformation isotherme : transformation à température constante.
- Transformation isochore : transformation à volume constant.
- Transformation isobare : transformation à pression constante.
- Transformation adiabatique : transformation qui s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.
- Transformation fermée (cyclique) : transformation à la fin de laquelle le système revient à son état initial.

Ces transformations peuvent être réalisées de façon réversible comme de façon irréversible.

1.6 Pression et température

1.6.1 Pression et échelle de pression

C'est la mesure de la force exercée par unité de surface d'un système ($P=F/S$). Elle est due aux collisions (chocs) des molécules avec les surfaces du système. En thermodynamique, on utilise différents types de pressions :

- Pression atmosphérique (P_{atm}): pression du milieu ambiant mesurée à l'aide d'un baromètre (Fig1.9)

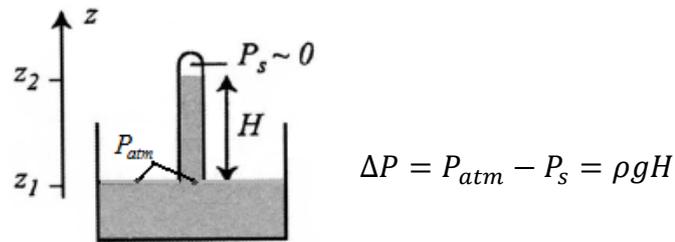


Figure 1.9 : Principe du baromètre à mercure

- Pression absolue (P_{abs}): toute pression mesurée à partir du 0 bar (le vide)
- Pression effective (P_{eff}): c'est l'écart entre la pression absolue et atmosphérique, mesuré à l'aide d'un manomètre.

$$P_{eff} = P_{abs} - P_{atm}$$

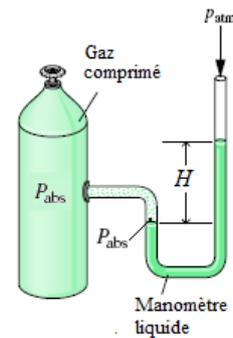


Figure 1.10 : Manomètres pour mesure des pressions

- Pression du vide (P_{vide}): c'est l'écart entre la pression atmosphérique et la pression absolue, mesuré à l'aide d'un indicateur de vide.

$$P_{vide} = P_{atm} - P_{abs}$$

. L'unité SI de la pression est le pascal, abréviation (Pa) :

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg/ms}^2 \quad , \quad 1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar} \quad , \quad 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

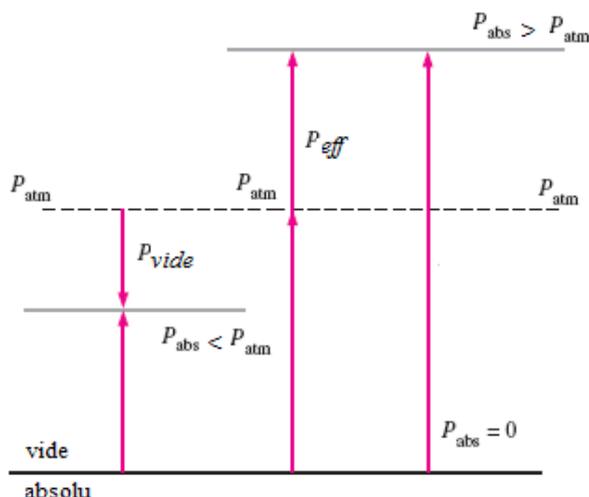


Figure 1.11 : Schéma montrant la relation entre les différentes pressions

1.6.2 Température et échelle de température

Du point de vue microscopique, la température est une mesure de l'agitation moléculaire (énergie cinétique moyenne) de la substance : *plus le mouvement des molécules est important plus la température est élevée*. Du point de vue macroscopique, la température est une valeur numérique qui caractérise le degré d'échauffement de la substance et permet de prédire le sens du transfert de chaleur.

- **Echelle Celsius** ($^{\circ}\text{C}$) : échelle utilisée dans le monde entier, elle fixe la température de congélation de l'eau à 0°C et sa température d'ébullition à 100°C .
- **Echelle Fahrenheit** ($^{\circ}\text{F}$) : utilisée dans les pays anglo-saxons, en particulier les USA. La température de congélation de l'eau est fixée à 32°F et sa température d'ébullition à 212°F .
- **Echelle Kelvin** (K) : c'est une échelle de température thermodynamique (indépendante des propriétés de la matière) qui repose sur un seul point de référence, il s'agit du point triple¹ de l'eau ($T_{\text{tp}} = 273,16 \text{ K}$)
- **Echelle Rankine** (R) : échelle absolue utilisée dans les pays anglo-saxons.

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

$$T(\text{R}) = T(^{\circ}\text{F}) \quad 459,67 T(\text{R}) = 1,8 \times T(\text{K}) \quad T(^{\circ}\text{F}) = 1,8 \times T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

$$\Delta T(\text{K}) = \Delta T(^{\circ}\text{C}) \quad \text{et} \quad \Delta T(\text{R}) = \Delta T(^{\circ}\text{F})$$

¹ Le point triple est un état où les trois phases de la matière (solide, liquide et gaz) coexistent

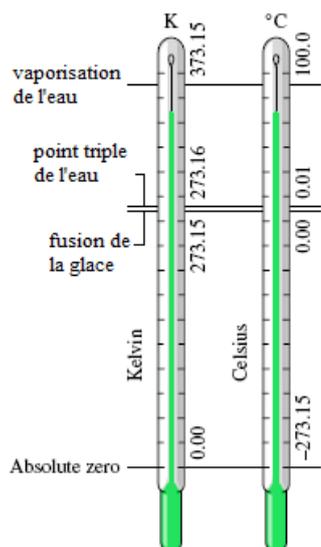


Figure 1.12 : Comparaison entre l'échelle Kelvin et Celsius

1.7 Travail et chaleur

Le travail et la chaleur sont des formes d'énergies² en transit et non contenues par le système. On les appelle aussi fonction de parcours car ils dépendent du chemin suivi (et non de l'état initial et final). L'unité de ces énergies est le joule (J)

1.7.1 Travail (W)

Dans ce cours de thermodynamique, on s'intéresse essentiellement au travail mécanique des forces extérieures (dit travail des forces de pression ou travail en vase clos : piston...) et au travail mécanique technique (travail fait ou reçu par une machine, on l'appelle aussi travail utile)³.

- Travail des forces de pression

Le travail élémentaire δW des forces extérieures \vec{F}_{ext} le long d'un parcours \vec{dl} est :

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \times \vec{dl}$$

En intégrant entre l'état initial (1) et (2), on obtient le travail total :

$$W = \int_{(1)}^{(2)} \vec{F}_{ext} \times \vec{dl}$$

Appliquons cette relation au cas de la compression d'un gaz

$$W = \int_{(1)}^{(2)} \vec{F}_{ext} \times \vec{dl} = \int_{(1)}^{(2)} P_{ext} \times S \times dl = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \times dV$$

² L'énergie cinétique, l'énergie potentielle et l'énergie interne sont d'autres formes d'énergies. Ce sont des propriétés du système

³ Il y a d'autres formes de travaux, tel que : le travail électrique (dû aux forces électriques), travail dans le champ de gravitation (dû à la force de gravitation), travail élastique (forces élastiques), travail magnétique ...etc

dV , désigne la variation élémentaire du volume du système. Le signe (-) dans cette relation vient du fait que dl et dV varient dans des sens contraires. W est donc positif lors d'une compression (énergie reçue par le gaz) et négatif lors d'une détente (énergie fournie par le gaz). Cette relation est générale, elle est valable quelque soit la transformation (compression, détente, réversible, irréversible, ...).

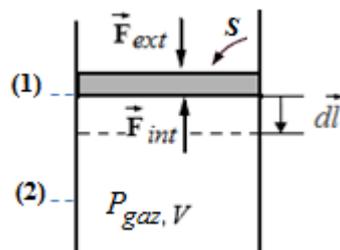


Figure 1.13 : Travail des forces de pression lors de la compression d'un gaz

- ✓ à P_{ext} constante : $W = -P_{ext}(V_2 - V_1)$
- ✓ à P_{ext} variable et transformation irréversible ($P_{ext} \neq P_{gaz}$) : $W_{irr} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \times dV$
- ✓ à P_{ext} variable et transformation réversible ($P_{ext} = P_{gaz}$) : $W_{rév} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{gaz} \times dV$

Sur le diagramme de Clapeyron (P, V), le travail (W) mis en jeu lors d'une transformation réversible (1)-(2) correspond à l'aire entre la courbe qui désigne cette transformation et l'axe des abscisses (V). On remarque sur la figure ci-dessus que le travail est une fonction de parcours puisque à deux chemins différents deux surfaces différentes.

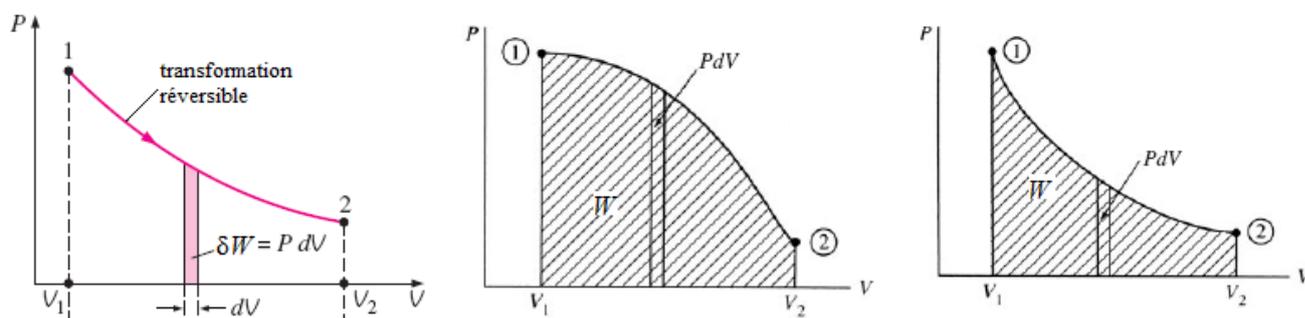


Figure 1.14 : Travail des forces de pression (W) sur le diagramme de Clapeyron

- ✓ Transformation isochore ($V = \text{cst}$) : $W = 0$
- ✓ Transformation cyclique : le travail correspond à l'aire du cycle dans le diagramme de Clapeyron (Fig. 1.15) δW

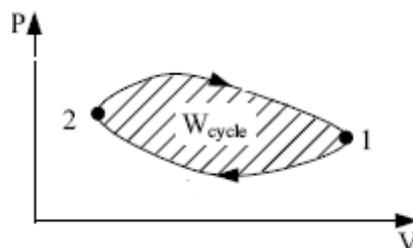


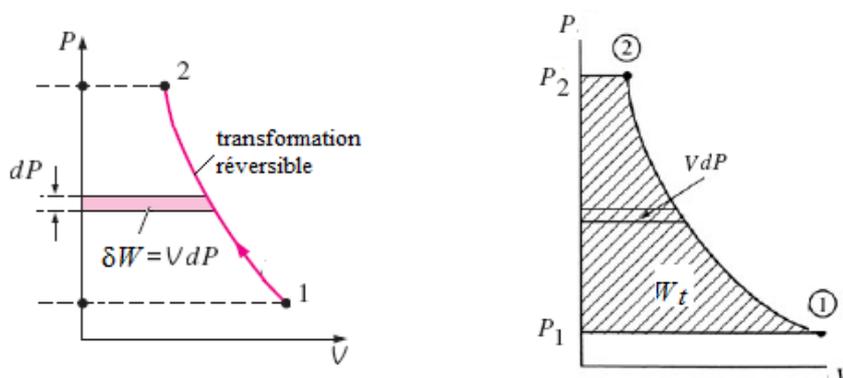
Figure 1.15 : Travail d'une transformation cyclique

- **Travail technique**

Le travail technique est donné par la relation suivante :

$$W_t = \int_{(1)}^{(2)} V \times dP$$

Sur le diagramme de Clapeyron (P, V), le travail (W_t) mis en jeu lors d'une transformation réversible (1)-(2) correspond à l'aire entre la courbe qui désigne cette transformation et l'axe des abscisses (P)

Figure 1.16 : Travail technique (W_t) sur le diagramme de Clapeyron

1.7.2 Chaleur (Q)

La chaleur est une énergie qui apparaît lorsque deux corps de température différente sont mis en contact. Elle passe du corps chaud au corps froid, JAMAIS l'inverse. *On rappelle toujours qu'un corps NE POSSEDE PAS une quantité de chaleur déterminée, mais il l'échange en fonction des corps avec lesquels il rentre en contact et en fonction du type de transformation.*

Dans le cas d'un gaz⁴ qui subit une transformation réversible allant de (1) à (2):

⁴ Pour les liquides et les solides on écrit simplement $\delta Q = m c dT$ (m la masse, c la chaleur spécifique et dT l'écart de température).

$$Q = \int_{(1)}^{(2)} \delta Q = \int_{(1)}^{(2)} T dS$$

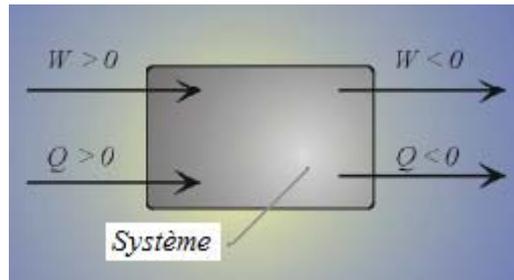
S , étant l'entropie du système.

- Lorsque l'échange de chaleur a pour effet de faire varier la température d'un système, on parle de **chaleur sensible**
- Lorsque la chaleur échangée ne provoque pas de variation de température mais un changement de phase (exp : passage de la glace (état solide) à l'eau (état liquide)), on parle de **chaleur latente** (chaleur latente de fusion, chaleur latente de vaporisation)

Chapitre 2 : Le premier principe de la thermodynamique

2.1 Convention de signe pour un système thermodynamique

On rappelle que la convention sur le signe de l'énergie, en thermodynamique, est telle que l'énergie reçue par le système est positive (> 0), et négative (< 0) si elle est cédée par le système



2.2 Les différentes énergies d'un système

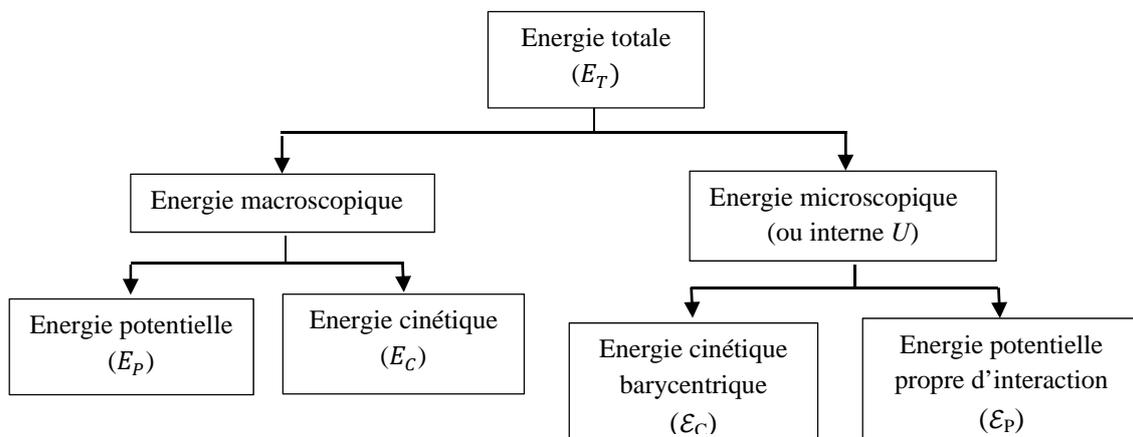


Figure 2.1 : Différentes énergies d'un système

a) Energie macroscopique (ou externe)

C'est l'énergie que possède l'ensemble du système par rapport à un référentiel externe exp : énergie potentielle et cinétique.

➤ l'énergie potentielle (E_P) est liée à l'élévation du système dans le champ gravitationnel

$$E_P = mgz \quad [\text{kJ}]$$

masse du système [kg] accélération terrestre [m/s^2] élévation du centre de gravité [m]

➤ l'énergie cinétique (E_C) est liée au déplacement du système par rapport à un référentiel fixe

$$E_C = m C^2 / 2 \quad [\text{kJ}]$$

vitesse de déplacement
du système [m/s]

b) Energie microscopique (ou interne)

C'est l'énergie liée à la structure moléculaire du système et au degré d'activité des molécules (mouvements de translation, rotation, vibration et interaction entre molécules). Cette énergie est notée U (énergie interne qui est une fonction d'état¹ extensive) et elle ne dépend d'aucun référentiel externe du système.

$$U = \mathcal{E}_P + \mathcal{E}_C$$

énergie potentielle
d'interaction énergie cinétique
barycentrique

c) Energie totale

L'énergie totale (E_T) d'un système est donc la somme de son énergie macroscopique (externe) et microscopique (interne) :

$$E_T = E_P + E_C + U$$

La variation de l'énergie totale d'un système est de ce fait égale à :

$$\Delta E_T = \Delta E_P + \Delta E_C + \Delta U$$

ou sous forme différentielle :

$$dE_T = dE_P + dE_C + dU$$

Remarque

L'expression de l'énergie totale donnée ci-dessus concerne un système thermomécanique (considéré dans ce cours). Pour d'autres types de système, il peut y avoir d'autres formes d'énergie (propre au système), telles que : l'énergie électrique (cas de condensateur), nucléaire, magnétique, ...etc.

2.3 Le premier principe de la thermodynamique pour un système fermé

Lors d'une transformation (réversible ou non) entre deux états d'équilibre 1 et 2, toute variation de l'énergie totale d'un système résulte d'un échange d'énergie sous quelque forme que ce soit avec le milieu extérieur.

¹ La variation de U dépend uniquement de l'état initial et final de la transformation et non du chemin suivi

$$\underbrace{Q_{12} + W_{12} + e_{12} + \dots}_{\text{énergies échangées avec l'extérieur}} = \Delta E_{T_{12}} = \underbrace{\Delta E_{P_{12}} + \Delta E_{C_{12}} + \Delta U_{12}}_{\text{variation de l'énergie totale du système}} \quad (2.1)$$

avec

Q_{12} énergie thermique

W_{12} énergie mécanique (travail de forces de pression)

e_{12} énergie électrique

$\Delta E_{P_{12}}$ variation de l'énergie potentielle macroscopique (ou externe)

$\Delta E_{C_{12}}$ variation de l'énergie cinétique macroscopique (ou externe)

ΔU_{12} variation de l'énergie interne

Comme dans beaucoup de cas, nous avons affaire à des systèmes fermés au repos ou stationnaires ($\Delta E_{C_{12}} = 0$) et dont l'énergie potentielle extérieure est souvent constantes ($\Delta E_{P_{12}} = 0$), la relation (2.1) se simplifie. Elle devient :

$$Q_{12} + W_{12} + e_{12} + \dots = \Delta E_{T_{12}} = \Delta U_{12}$$

Si de plus nous considérons que les seules formes d'énergies échangées avec le milieu extérieur sont de nature mécanique (W) et/ou thermique (Q), cette expression se réduit à :

$$Q_{12} + W_{12} = \Delta E_{T_{12}} = \Delta U_{12} = U_2 - U_1$$

Nous avons là une deuxième forme (utilisée le plus souvent) du premier principe de la thermodynamique que nous énonçons de la façon suivante :

La somme (algébrique) des énergies thermique et mécanique échangées entre un système et le milieu extérieur, au cours d'une transformation quelconque (réversible ou non), est égale à la variation de son énergie interne

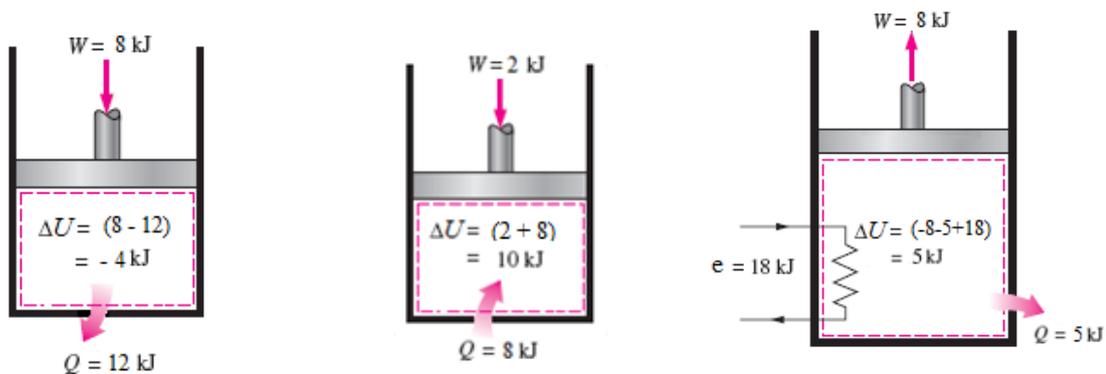


Figure 2.2 : Illustration du premier principe de la thermodynamique

Si on évolue entre les états d'équilibre (1) et (2) de deux façons différentes, l'une réversible (a) et l'autre irréversible (b) (voir Fig. 2.3), on peut tout à fait écrire :

$$\underbrace{(Q_{12})_a + (W_{12})_a}_{\substack{\text{énergies échangées} \\ \text{de façon réversible}}} = \underbrace{(Q_{12})_b + (W_{12})_b}_{\substack{\text{énergies échangées} \\ \text{de façon irréversible}}} = \Delta U_{12} = U_2 - U_1$$

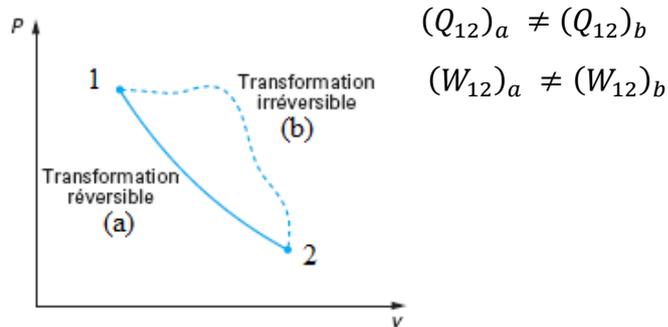


Figure 2.3 : Représentation d'une transformation réversible (a) et irréversible (b)

Pour une transformation élémentaire on écrit² :

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

2.3.1 Application du premier principe à quelques transformations particulières

➤ Transformation cyclique

Supposons que dans un premier temps on fournit un certain travail W , au système ci-dessous (Fig. 2.4), en faisant tourner un agitateur. Dans un deuxième temps, on laisse le système revenir à son état initial par échange d'une quantité de chaleur Q avec le milieu extérieur. L'ensemble des deux transformations constitue donc un cycle.

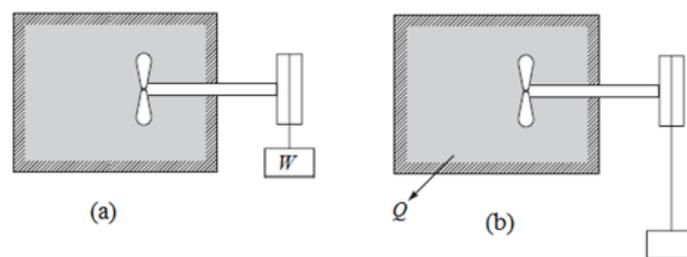


Figure 2.4 : Application du premier principe de la thermodynamique à un cycle

L'application du premier principe de la thermodynamique, nous permet d'écrire :

² On utilise " δ " pour désigner la variation infinitésimale (ou élémentaire) d'une grandeur de parcours et " d " pour la variation infinitésimale d'une grandeur d'état

$$Q + W = \Delta U = U_{final} - U_{initial} = 0 \quad (2.2)$$

(Étant donné que l'état initial est confondu à l'état final et que U est une fonction d'état $\Rightarrow U_{final} = U_{initial}$)

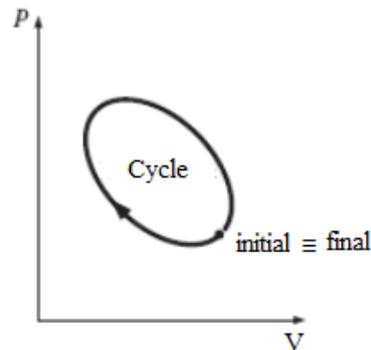


Figure 2.5 : Représentation d'une transformation cyclique

La relation (2.2) traduit le principe d'équivalence³, qui dit que :

Si, au cours d'une transformation cyclique, un système quelconque ne peut échanger avec le milieu extérieur que du travail et de la chaleur, la somme du travail et de la chaleur échangés par le système est nulle

➤ **Transformation adiabatique ($Q = 0$)**

Dans ce cas le travail mécanique (W) échangé correspond à la variation de l'énergie interne (Fig. 2.6a) :

$$W = \Delta U \quad \text{ou} \quad \delta W = dU$$

➤ **Transformation isochore ($V=Cste$)**

Pour un système isochore (parois fixes), la chaleur (Q) échangée avec le milieu extérieur correspond à la variation de l'énergie interne (Fig. 2.6b) :

$$Q = \Delta U \quad \text{ou} \quad \delta Q = dU$$

➤ **Transformation isobare ($P=Cste$)**

Lorsque la transformation est isobare et réversible (Fig.2.6c), la chaleur (Q) échangée avec le milieu extérieur correspond à la variation de l'enthalpie :

$$Q + W = Q - P\Delta V = \Delta U \Rightarrow$$

³ Historiquement, le premier principe de la thermodynamique a été appelé principe d'équivalence (ou de conservation d'énergie) car il stipulait l'équivalence entre deux formes d'énergie : W (mécanique) et Q (thermique)

$$Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$$

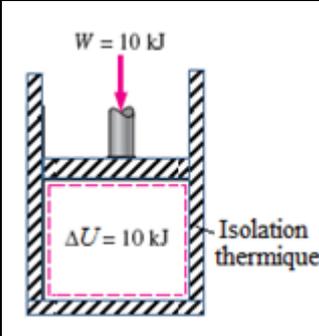
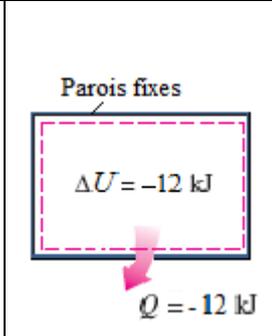
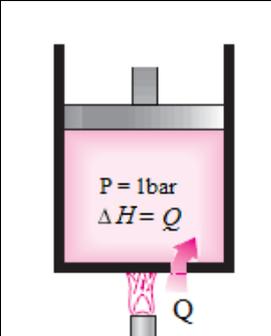
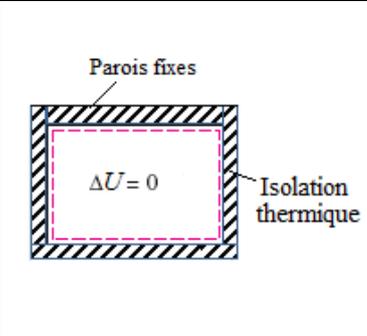
Pour une transformation infinitésimale :

$$\delta Q = dH$$

➤ **Système isolé ($Q = 0$ et $W = 0$)**

Pour un système isolé (Fig. 2.6d), la variation de l'énergie interne est nulle :

$$0 = \Delta U \text{ ou } 0 = dU \Rightarrow U = Cste$$

(a) Transformation adiabatique	(b) Transformation isochore	(c) Transformation isobare	(d) Système isolé
			
<p>Figure 2.6 : Illustration du premier principe de la thermodynamique pour des systèmes particuliers</p>			

2.4 Le premier principe de la thermodynamique pour un système ouvert

Lorsque le système est ouvert, il y a lieu de tenir compte de l'énergie accompagnant la matière qui traverse le système (Fig. 2.7) par les différentes canalisations d'entrées (i) et de sorties (j). Cette énergie se présente (dans les études habituelles de thermoénergétique) sous les formes suivantes :

- énergie interne $= \sum_{\text{entrée}} U_i - \sum_{\text{sortie}} U_j$
- énergie cinétique $= \sum_{\text{entrée}} m_i \frac{C_i^2}{2} - \sum_{\text{sortie}} m_j \frac{C_j^2}{2}$
- énergie potentielle $= \sum_{\text{entrée}} m_i g z_i - \sum_{\text{sortie}} m_j g z_j$

$$- \text{travail de transvasement}^4 = \sum_{\text{entrée}} P_i V_i - \sum_{\text{sortie}} P_j V_j$$

m_i et m_j désignent, respectivement, la masse de fluide correspondant au flux de matière à l'entrée et sortie du système; U_i, C_i, z_i, P_i, V_i (et U_j, C_j, z_j, P_j, V_j) sont l'énergie interne, la vitesse, l'altitude, la pression et le volume du fluide lorsque celui-ci traverse la frontière système-milieu extérieur.

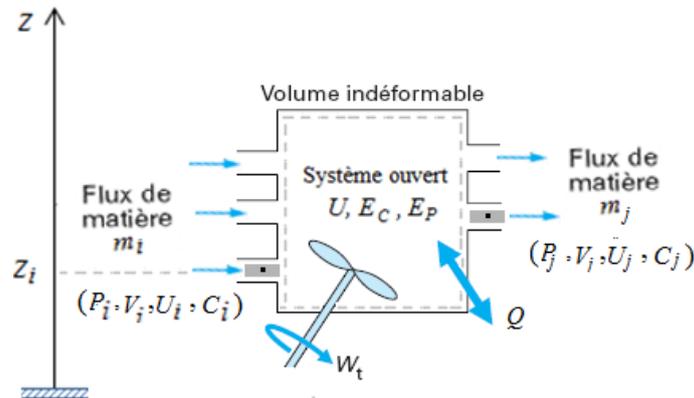


Figure 2.7 : Schéma d'un système ouvert à plusieurs entrées (i) et sorties (j)

Le bilan énergétique d'un système ouvert s'écrit donc :

$$\Delta E_T = \Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P =$$

$$Q + W_t + \sum_{\text{entrée}} \left(U_i + m_i \frac{C_i^2}{2} + m_i g z_i + P_i V_i \right) - \sum_{\text{sortie}} \left(U_j + m_j \frac{C_j^2}{2} + m_j g z_j + P_j V_j \right)$$

Où, W_t est le travail technique (utilisable techniquement)

Si on introduit l'enthalpie $H=U+PV$:

$$\Delta E_T = Q + W_t + \sum_{\text{entrée}} \left(H_i + m_i \frac{C_i^2}{2} + m_i g z_i \right) - \sum_{\text{sortie}} \left(H_j + m_j \frac{C_j^2}{2} + m_j g z_j \right) \quad (2.3)$$

Si de plus on note par :

$$h_T = h + \frac{C^2}{2} + g z : \quad \text{l'enthalpie totale de l'unité de masse de fluide, [kJ/kg]}$$

La relation (2.3) devient :

⁴ Le travail de transvasement est le travail requis pour faire passer la matière à travers les sections d'entrées et de sorties du système ouvert (voir démonstration dans annexe)

$$\Delta E_T = Q + W_t + \sum_{\text{entrée}} m_i (h_T)_i - \sum_{\text{sortie}} m_j (h_T)_j \quad (2.3a)$$

ou encore sous forme différentielle :

$$dE_T = \delta Q + \delta W_t + \sum_{\text{entrée}} dm_i h_{T_i} - \sum_{\text{sortie}} dm_j h_{T_j} \quad (2.3b)$$

Ces équations sont valables quel que soit le nombre de flux de matière (c'est-à-dire le nombre des entrées et sorties), que le régime soit permanent ou transitoire.

En divisant (2.3b) par le temps dt , on obtient une écriture en puissance du bilan d'énergie:

$$\dot{E}_T = \dot{Q} + \dot{W}_t + \sum_{\text{entrée}} \dot{m}_i h_{T_i} - \sum_{\text{sortie}} \dot{m}_j h_{T_j}$$

avec

- \dot{E}_T la variation de l'énergie totale du système pendant l'unité de temps, [kW]
- \dot{Q} la puissance thermique échangée entre le système et le milieu extérieur, [kW]
- \dot{W}_t la puissance technique échangée entre le système et le milieu extérieur, [kW]
- \dot{m}_i, \dot{m}_j le débit massique du fluide, [kg/s]

Dans de nombreuses applications, le système ouvert possède une seule entrée (1) et sortie (2) (Fig. 3.8). On a alors, en considérant le principe de conservation de la masse $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$:

$$\dot{E}_T = \dot{Q} + \dot{W}_t + \dot{m}(h_{T_1} - h_{T_2})$$

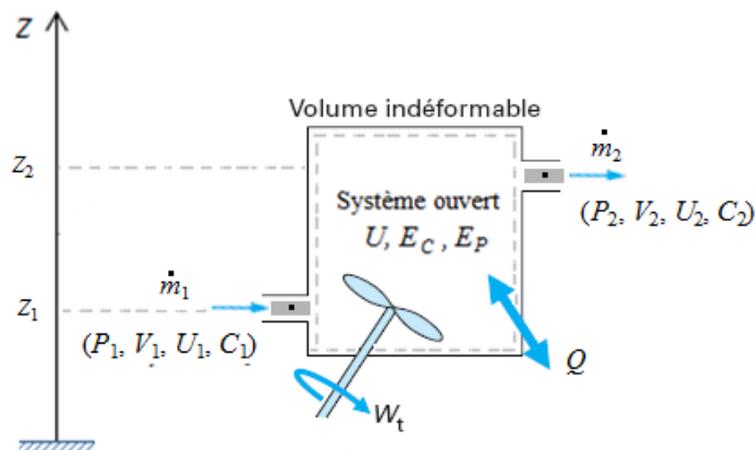


Figure 2.8 : Schéma d'un système ouvert à une seule entrée et sortie

Si le système ouvert est en régime permanent (pas de variation des propriétés au cours du temps), son énergie totale est constante :

$$\dot{E}_T = dE_T = 0$$

Le premier principe de la thermodynamique (en terme de puissance [kW]) se réduit donc à :

$$\begin{aligned} \dot{Q} + \dot{W}_t &= \dot{m}(h_{T_2} - h_{T_1}) = \dot{m}\Delta h_T \\ &= \dot{m} \left[(h_2 - h_1) + \frac{C_2^2 - C_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \right] \end{aligned}$$

en divisant cette relation par le débit massique \dot{m} , on aura :

$$q + w_t = \Delta h_T \quad , \text{ [kJ/kg]}$$

w_t et q sont, respectivement, les échanges d'énergie mécanique et thermique rapportés à l'unité de masse qui entre et sort du système.

En multipliant par la masse m , on obtient :

$$Q + W_t = \Delta H_T \quad , \text{ [kJ]} \quad \mathbf{c}$$

ou encore pour une transformation élémentaire :

$$\delta Q + \delta W_t = dH_T$$

2.4.1 Application du premier principe à quelques machines en régime permanent

➤ Compresseur et Pompe

Un compresseur (Fig. 2.9) est un organe qui transfère de l'énergie (travail technique W_t) à un gaz, ce qui augmente la pression de ce dernier ($P_2 > P_1$). Une pompe fonctionne aussi de la même façon mais en utilisant un liquide. Si on suppose négligeable (et c'est pratiquement le cas) l'échange de chaleur avec le milieu extérieur ($Q \cong 0$), la variation de l'énergie cinétique ($\Delta E_C = m \frac{C_2^2 - C_1^2}{2} \cong 0$) et la variation de l'énergie potentielle ($\Delta E_P = mg(z_2 - z_1) \cong 0$), le bilan d'énergie s'écrit des façons suivantes :

$$W_t = \Delta H = H_2 - H_1 > 0 \quad \text{[kJ]}$$

$$w_t = \Delta h = h_2 - h_1 > 0 \quad \text{[kJ/kg]}$$

$$\dot{W}_t = \dot{m}\Delta h = \dot{m}(h_2 - h_1) > 0 \quad \text{[kW]}$$

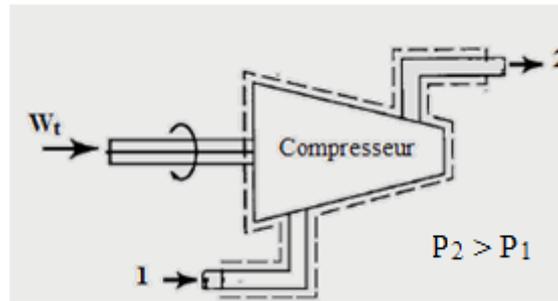


Figure 2.9 : Schéma d'un compresseur

Le travail consommé par le compresseur (ou la pompe) se retrouve dans l'augmentation de l'enthalpie du fluide ($H_2 > H_1$)

➤ **Turbine à gaz (ou à vapeur)**

Dans cet organe (Fig. 2.10) le fluide (gaz ou vapeur d'eau à haute température) fournit de l'énergie (W_t) au milieu extérieur. Il en résulte une chute de pression du fluide entre l'entrée et la sortie de la turbine (détente). En négligeant Q , ΔE_C et ΔE_P , on aura:

$$W_t = \Delta H = H_2 - H_1 < 0 \quad [\text{kJ}]$$

$$w_t = \Delta h = h_2 - h_1 < 0 \quad [\text{kJ}/\text{kg}]$$

$$\dot{W}_t = \dot{m}\Delta h = \dot{m}(h_2 - h_1) < 0 \quad [\text{kW}]$$

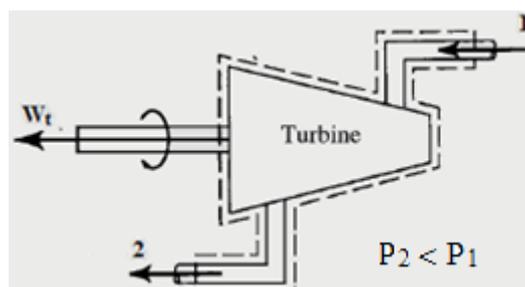


Figure 2.10 : Schéma d'une turbine

Le travail fournit au milieu extérieur provient de la chute d'enthalpie du fluide ($H_2 < H_1$)

➤ **Echangeur de chaleur**

Un échangeur de chaleur (Fig. 2.11) transfère de l'énergie thermique (Q) d'un fluide chaud (A) à un fluide froid (B). Le système composé des deux fluides (A et B) est supposé

adiabatique et la variation de l'énergie cinétique et potentielle est nulle. De plus, comme il n'y a pas de mise en jeu de travail technique dans ce type d'organe, le bilan d'énergie (pour tout l'échangeur) s'écrit simplement:

$$\begin{aligned} 0 &= \dot{m}_A \Delta h_A + \dot{m}_B \Delta h_B \\ &= \dot{m}_A (h_{A2} - h_{A1}) + \dot{m}_B (h_{B2} - h_{B1}) \end{aligned} \quad [\text{kW}]$$

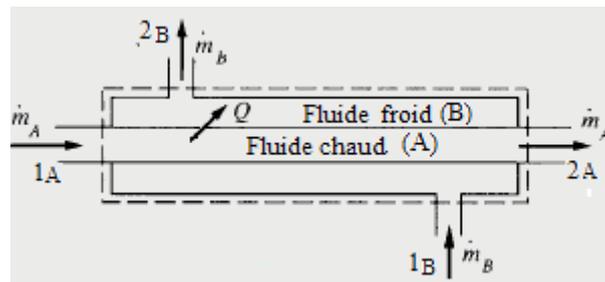


Figure 2.11 : Schéma d'un échangeur de chaleur

Chapitre 3 : Les gaz parfaits

3.1 Définition d'une équation d'état

Une équation d'état est une relation de dépendance entre les différents paramètres d'un système en état d'équilibre. En thermodynamique, elle s'écrit sous la forme générale suivante :

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

L'équation d'état peut être appliquée :

- le long de la transformation si celle-ci est réversible ;
- seulement pour l'état initial et final (à condition qu'ils soient des états d'équilibres) si la transformation est irréversible.

3.2 Gaz parfaits

Gaz hypothétiques dont les particules sont considérées comme des points matériels¹ sans interaction (attraction ou répulsion) entre eux. Les conditions thermodynamiques pour lesquelles un gaz quelconque se comporte comme un gaz parfait sont les suivantes :

- très faible pression ($P \rightarrow 0 \text{ bar}$)
- faible densité (gaz dilué)
- faible pression ($P \ll P_{cr}$) et haute température ($T \gg T_{cr}$)²

Par exemple à $T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{bar}$:

- o l'Hydrogène ($T_{cr} = -240^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 13\text{bar}$), l'Oxygène ($T_{cr} = -119.2^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 50.5\text{bar}$) et l'Azote ($T_{cr} = -147.2^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 33.9 \text{ bar}$) se comportent comme des gaz parfaits
- o Par contre, les gaz lourds ou denses comme la vapeur d'eau ($T_{cr} = 374.2^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 220.9\text{bar}$) ou les réfrigérants vapeurs (exp : R134a ; $T_{cr} = 100.9^\circ\text{C}$, $P_{cr} = 40.7\text{bar}$) ne sont pas considérés comme des gaz parfaits.

¹ Cela veut dire aussi que le volume propre des molécules d'un gaz parfait est infiniment petit par rapport à l'espace dans lequel elles se déplacent (c'est-à-dire par rapport au volume occupé par le gaz).

² Ces deux conditions doivent être vérifiées à la fois

3.3 Lois essentielles des gaz parfaits

3.3.1 Loi de BOYLE-MARIOTTE : (loi de compressibilité des gaz)

Boyle et Mariotte établissent qu'à température constante, le produit de la pression (P) par le volume (V) d'une masse de gaz invariable est une constante. :

$$P \times V = Cst \quad (3.1)$$

Cette relation constitue l'équation caractéristique d'une transformation isotherme d'un gaz parfait.

Expérience : considérons un mécanisme cylindre-piston renfermant un gaz parfait maintenu à une température constante. En faisant varier la pression, le volume varie dans le sens inverse (P est inversement proportionnelle à V). Sur le diagramme de Clapeyron (P - V), la loi de variation de P en fonction de V constitue une branche hyperbolique ($y = a/x$)(Fig.3.1)

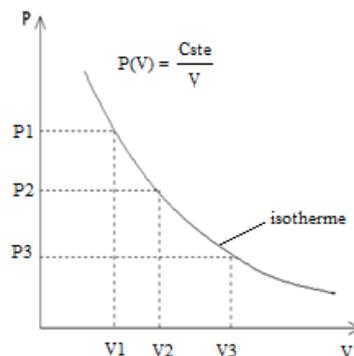


Figure 3.1 : Loi de Boyle-Mariotte
($P \propto 1/V$)

En tout point de la transformation réversible représentée par la Figure 3.1 la relation (3.1) est vérifiée. Nous pouvons donc écrire :

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 = \dots = P_n \times V_n = Cst$$

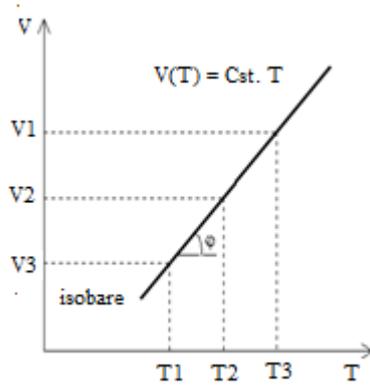
3.3.2 Loi de GUY LUSSAC : (dilatation des gaz à pression constante)

A pression constante, le volume d'une masse invariable de gaz est proportionnel à sa température absolue :

$$V = Cst \times T \text{ ou } V/T = Cst \quad (3.2)$$

Cette relation est l'équation caractéristique d'une transformation isobare d'un gaz parfait.

Expérience : considérons le même mécanisme cylindre-piston. La pression est maintenue constante sur le piston. En faisant varier la température du gaz, le volume varie proportionnellement. La loi de variation de V en fonction de T est linéaire (Fig.3.2).

Figure 3.2 : Loi de Guy Lussac ($V \propto T$)

Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V_n}{T_n} = Cst$$

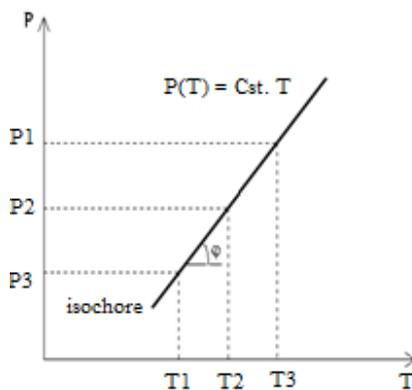
3.3.3 Loi de CHARLES AMONTONS (variation de la pression à volume constant)

A volume constant, la pression d'une masse invariable de gaz est proportionnelle à sa température absolue.

$$P = Cst \times T \text{ ou } P/T = Cst \quad (3.3)$$

Cette relation est l'équation caractéristique d'une transformation isochore d'un gaz parfait.

Expérience : Considérons un réservoir fermé, à parois fixes, rempli d'un gaz parfait. En faisant varier la température, la pression varie proportionnellement. La loi de variation de P en fonction de T est linéaire (Fig.3.3).

Figure 3.3 : Loi de Charles ($P \propto T$)

Là aussi, nous pouvons écrire :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n}{T_n} = Cst$$

3.3.4 Loi d'AVOGADRO

Avogadro établit que dans les mêmes conditions de température et de pression, le volume occupé par une mole d'un gaz parfait (volume molaire $\bar{v} = V/n$) est le même quelque soit le gaz considéré. Autrement dit à T et P constants, le volume (V) est directement proportionnel au nombre de moles (n) :

$$V = Cst \times n \quad (3.4)$$

Ou encore

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = \dots = \frac{V_n}{n_n} = Cst$$

- ✓ A $T = 0^\circ\text{C}$ (273,15 K) et $P = 101,3$ kPa (condition normale) le volume molaire de tous les gaz est $\bar{v} = 22,4$ m³/kmol

3.4 Equation d'état des gaz parfaits

La combinaison des lois précédentes donne lieu à une relation plus générale dite équation d'état des gaz parfaits et qui s'écrit :

$$f(P, V, T, n) = PV - n R T = 0$$

ou tout simplement :

$$PV = n R T \quad (3.5)$$

avec

P : la pression absolue, [kPa] ;

V : le volume occupé par le gaz, [m³] ;

n : le nombre de moles, [kmol] ;

R : la constante universelle des gaz parfaits, =8.314 kJ/kmol.K ;

T : la température absolue, [K].

L'équation d'état (3.5) peut s'écrire de différentes façons :

- ✓ divisons la relation (3.5) par n , pour avoir :

$$P\bar{v} = R T \quad (3.6)$$

\bar{v} : le volume molaire = V/n , [m³/kmol]

- ✓ en écrivant dans (3.5) que $n = m/M$, on obtient :

$$PV = m r T \quad (3.7)$$

M : la masse moléculaire du gaz, [kg/kmol]

m : la masse du gaz, [kg]

r : la constante du gaz parfait = R/M , [kJ/kg.K]

✓ divisons (3.7) par la masse V :

$$P = \rho r T \quad (3.8)$$

ρ : la masse volumique = m/V , [kg/m³]

✓ divisons (3.7) par la masse m :

$$Pv = r T \quad (3.9)$$

v : le volume massique = $1/\rho$, [m³/kg]

3.5 Lois de Joule

Expérience de Joule : Joule dans son expérience (Fig. 3.4) considère deux réservoirs (plongés dans un bain d'eau à T_0) reliés entre eux par un robinet fermé. Dans le réservoir (A) il place une quantité d'air comprimé à P_0 (gaz parfait) et dans l'autre (B) il crée le vide ($P = 0$ bar). Lorsqu'il ouvre le robinet, l'air passe dans (B) et se détend : la pression de l'air a diminuée ($P_1 < P_0$) et le volume qu'il occupe a augmenté ($V_1 > V_0$).

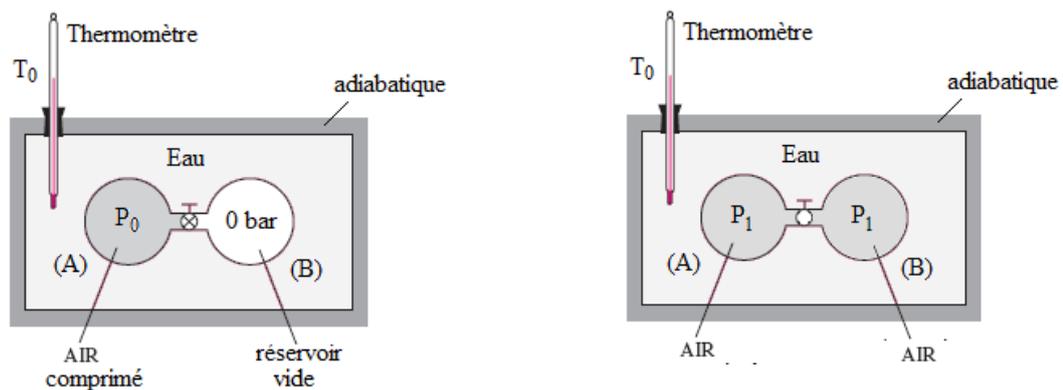


Figure 3.4 : Expérience de Joule

Joule constate que la température T_0 du bain reste constante le long de l'expérience : *il n'y a donc pas de chaleur échangée entre l'air et l'eau* ($\delta Q = 0$). Il n'y a pas non plus de travail mis en jeu puisque rien n'est mis en mouvement, ni soulevé, ni entraîné..... et donc $\delta W = 0$ aussi. Le premier principe nous permet d'écrire :

$$dU = \delta W + \delta Q = 0$$

Joule conclut que l'énergie interne (d'un gaz parfait) est constante à T constante même si la pression P et le volume V varient, d'où la première loi de Joule

- **Première loi de Joule** : *L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température³.*

$$u(T) \Rightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T}_{0} dV = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT$$

u est l'énergie interne massique [kJ/kg]

comme la chaleur spécifique massique à volume constant $c_V = (\partial u / \partial T)_V$, on aura:

$$du = c_V dT \Rightarrow \Delta u = \int_{(1)}^{(2)} c_V dT = c_V \Delta T$$

- ✓ Variation de l'énergie interne massique u [kJ/kg]

$$\Delta u = u_2 - u_1 = c_V \Delta T$$

- ✓ Variation de l'énergie interne molaire \bar{u} [kJ/kmol]

$$\Delta \bar{u} = \bar{u}_2 - \bar{u}_1 = \bar{c}_V \Delta T$$

\bar{c}_V est la chaleur spécifique molaire à volume constant [kJ/kmol.K]

- ✓ Variation de l'énergie interne U [kJ]

$$\Delta U = U_2 - U_1 = m c_V \Delta T = n \bar{c}_V \Delta T$$

m et n désignent respectivement la masse et le nombre de moles du gaz

- **Deuxième loi de Joule** : *L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.*

Démonstration : considérons l'enthalpie massique h [kJ/kg]

Puisque $h = u + Pv$ et que $Pv = rT \Rightarrow h = u(T) + rT \Rightarrow h(T)$

$$h(T) \Rightarrow dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \underbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T}_{0} dP = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT$$

comme la chaleur spécifique massique à pression constante $c_P = (\partial h / \partial T)_P$, on aura:

$$dh = c_P dT \Rightarrow \Delta h = \int_{(1)}^{(2)} c_P dT = c_P \Delta T$$

- ✓ Variation de l'enthalpie massique h [kJ/kg]

$$\Delta h = h_2 - h_1 = c_P \Delta T$$

- ✓ Variation de l'enthalpie molaire \bar{h} [kJ/kmol]

³ Ce qui veut dire que l'énergie interne d'un gaz parfait est uniquement composée de l'énergie cinétique microscopique des molécules, liée à l'agitation thermique (l'énergie potentielle microscopique d'interaction est donc exclue).

$$\Delta \bar{h} = \bar{h}_2 - \bar{h}_1 = \bar{c}_p \Delta T$$

\bar{c}_p est la chaleur spécifique molaire à pression constante [kJ/kmol.K]

✓ Variation de l'enthalpie H [kJ]

$$\Delta H = H_2 - H_1 = m c_p \Delta T = n \bar{c}_p \Delta T$$

3.6 Transformations réversibles d'un gaz parfait

On s'intéressera dans ce paragraphe à la représentation, sur le diagramme de Clapeyron, des transformations thermodynamiques des gaz parfaits, dans le cas d'un système fermé et ouvert. On établira également les expressions du travail des forces de pression, du travail technique et de la chaleur mises en jeu par les systèmes en question.

3.6.1 Transformation isotherme ($T=cste$)

Une transformation isotherme est difficile à réaliser sauf si on place notre système dans un bain thermostaté (à $T=Cste$) tel que la glace fondante ou l'eau bouillante...

L'équation caractéristique d'une telle transformation, lorsque le gaz est parfait, est donnée par la loi de Boyle-Mariotte vue précédemment :

$$PV = cste = nRT$$

a/ Système fermé

Travail des forces de pression (W):

$$W = - \int_{(1)}^{(2)} P dV = - \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

pour le travail spécifique massique ($w = W/m$):

$$w = -rT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

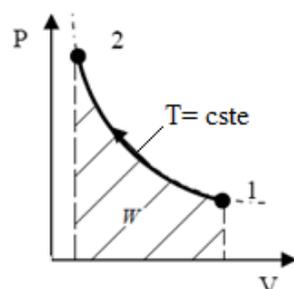


Figure 3.5 : Travail de forces de pression d'une compression isotherme dans un système fermé

Quantité de chaleur (Q) :

comme le gaz est parfait $\Delta U(T)$ et isotherme ($\Delta T = 0$), alors : $\Delta U = 0 \Rightarrow$

$$Q + W = \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

ou encore pour une quantité de chaleur rapportée à l'unité de masse

$$q = rT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

b/ Système ouvert

Travail technique (W_t):

$$W_t = \int_{(1)}^{(2)} V dP = \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{nRT}{P}\right) dP = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

rapporté à l'unité de masse

$$w_t = rT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

comme la transformation est isotherme

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

en remplaçant cette relation dans l'expression de W_t et w_t , on obtient :

$$W_t = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = W$$

et

$$w_t = w$$

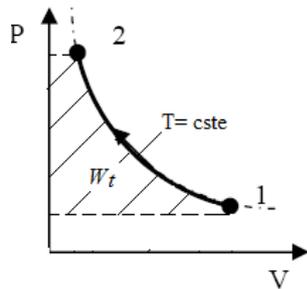


Figure 3.6 : Travail technique d'une compression isotherme dans un système ouvert

Quantité de chaleur (Q) :

à partir du 1^{er} principe de la thermodynamique pour un système fermé (voir CH 2):

$$Q = -W_t + \Delta H_T$$

ou encore

$$q = -w_t + \Delta h_T$$

3.6.2 Transformation isobare ($P=cste$)

L'équation caractéristique d'une transformation isobare d'un gaz parfait, est donnée par la loi de Gay Lussac :

$$\frac{V}{T} = \text{cste} = \frac{nR}{P}$$

a/ Système fermé

Travail des forces de pression (W):

$$W = - \int_{(1)}^{(2)} P dV = -P\Delta V = -P(V_2 - V_1)$$

ou $w = -P(v_2 - v_1)$

v est le volume massique [m^3/kg]

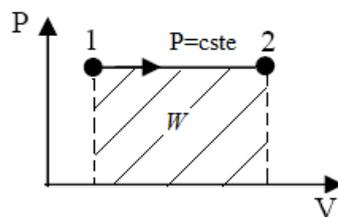


Figure 3.7 : Travail de forces de pression d'un échauffement isobare dans un système fermé

Quantité de chaleur (Q):

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U - W = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= H_2 - H_1 = \Delta H = mc_p\Delta T \end{aligned}$$

ou encore pour une quantité de chaleur rapportée à l'unité de masse

$$q = \Delta h = c_p\Delta T$$

b/ Système ouvert

Travail technique (W_t):

$$W_t = \int_{(1)}^{(2)} V dP = 0 \quad \text{et} \quad w_t = 0$$

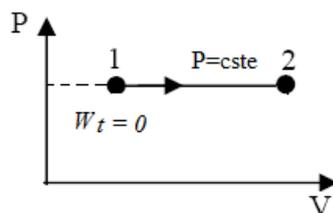


Figure 3.8 : Travail technique d'un échauffement isobare dans un système ouvert

Quantité de chaleur (Q) :

$$Q = \Delta H_T \quad \text{et} \quad q = \Delta h_T$$

3.6.3 Transformation isochore ($V=cste$)

L'équation caractéristique d'une transformation isochore d'un gaz parfait est donnée par la loi de Charles Amontons :

$$\frac{P}{T} = cst = \frac{nR}{V}$$

a/ Système fermé

Travail des forces de pression (W):

$$W = - \int_{(1)}^{(2)} P dV = 0 \quad \text{et} \quad w = 0$$

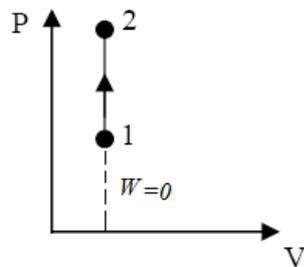


Figure 3.9 : Travail de forces de pression d'un échauffement isochore dans un système fermé

Quantité de chaleur (Q)

$$Q = \Delta U = mc_V \Delta T \quad \text{et} \quad q = \Delta u = c_V \Delta T$$

b/ Système ouvert

Travail technique (W_t):

$$W_t = \int_{(1)}^{(2)} V dP = V \Delta P \quad \text{et} \quad w_t = v \Delta P$$

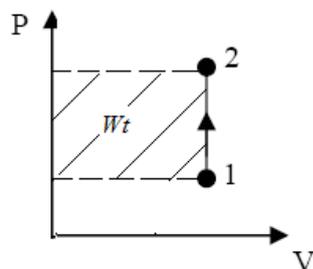


Figure 3.10 : Travail technique d'un échauffement isochore dans un système ouvert

Quantité de chaleur (Q) :

$$Q = -W_t + \Delta H_T \quad \text{et} \quad q = -w_t + \Delta h_T$$

3.6.4 Transformation adiabatique⁴ ($Q=0$)

Cherchons l'équation caractéristique d'une transformation réversible d'un gaz parfait :

$$\text{le premier principe} \quad \mapsto dU = \delta W \quad (a)$$

$$\text{gaz parfait} \quad \mapsto dU = n\bar{c}_V dT \quad (b)$$

$$\text{trans. réversible} \quad \mapsto \delta W = -PdV = -(nRT/V)dV \quad (c)$$

en remplaçant (b) et (c) dans (a), on aura :

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{\bar{c}_V} \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

γ est la constante adiabatique ($= c_p/c_v = \bar{c}_p/\bar{c}_v$)

en intégrant cette relation, on obtient :

$$\ln T + \ln V^{(\gamma-1)} = cste \Rightarrow$$

$$TV^{(\gamma-1)} = cste \Rightarrow T_1 V_1^{(\gamma-1)} = T_2 V_2^{(\gamma-1)} \rightarrow 1^{er} \text{ relation de Laplace}$$

En utilisant l'équation des gaz parfaits pour éliminer T de cette relation, on obtient la deuxième forme de l'équation caractéristique d'une transformation adiabatique réversible :

$$PV^\gamma = cste \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \rightarrow \text{Loi de Poisson}$$

Faisons la même chose avec V , on aura :

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cste \Rightarrow T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \rightarrow 2^{eme} \text{ relation de Laplace}$$

a/ Système fermé

Travail des forces de pression (W):

$$W = - \int_{(1)}^{(2)} PdV = - \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{cste}{V^\gamma} \right) dV = \frac{cste}{(\gamma - 1)} \left[V_2^{(1-\gamma)} - V_1^{(1-\gamma)} \right]$$

comme la constante $cste = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$, alors

$$W = \frac{P_1 V_1^\gamma}{(\gamma - 1)} \left[V_2^{(1-\gamma)} - V_1^{(1-\gamma)} \right] = \frac{P_1 V_1}{(\gamma - 1)} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right]$$

⁴ Une transformation adiabatique et réversible est isentropique (à $S=cste$)

$$1^{er} \text{ relation de Laplace} \rightarrow W = \frac{P_1 V_1}{(\gamma - 1)} \left[\frac{T_2}{T_1} - 1 \right]$$

$$2^{eme} \text{ relation de Laplace} \rightarrow W = \frac{P_1 V_1}{(\gamma - 1)} \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right]$$

On peut également retrouver l'expression du travail à partir du premier principe de la thermodynamique, tel que :

$$W = \Delta U = m c_V \Delta T = n \bar{c}_V \Delta T$$

$$\text{sachant que}^5 : c_V = \frac{r}{\gamma - 1} \text{ et } \bar{c}_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$W = m \frac{r}{(\gamma - 1)} \Delta T = n \frac{R}{(\gamma - 1)} \Delta T$$

b/ Système ouvert

Travail technique (W_t):

$$PV^\gamma = cste \Rightarrow \ln P + \gamma \ln V = cste \Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow$$

$$V dP = -\gamma P dV \Rightarrow \delta W_t = \gamma \delta W \Rightarrow W_t = \gamma W$$

Donc

$$W_t = \frac{\gamma}{(\gamma - 1)} P_1 V_1 \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right] \qquad W_t = \frac{\gamma}{(\gamma - 1)} P_1 V_1 \left[\frac{T_2}{T_1} - 1 \right]$$

$$W_t = \frac{\gamma}{(\gamma - 1)} P_1 V_1 \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right]$$

Le travail technique peut être calculé à partir du 1^{er} principe de la thermodynamique, tel que :

$$W_t = \Delta H_T = \Delta H + \Delta E_P + \Delta E_C$$

si $\Delta E_P = 0$ et $E_C = 0$, alors :

$$W_t = \Delta H$$

Ce résultat a déjà été retrouvé au chapitre précédent

⁵ Si on combine ces relations : $\frac{c_P}{c_V} = \frac{\bar{c}_P}{\bar{c}_V} = \gamma$ (définition) et $c_P - c_V = r$, $\bar{c}_P - \bar{c}_V = R$, on aura facilement :

$$c_V = \frac{r}{\gamma - 1} \text{ et } \bar{c}_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

La pente de l'adiabatique et de l'isotherme dans le digramme (P-V) ?

La pente d'une quelconque courbe dans le diagramme (P-V) est donnée par dP/dV

L'adiabatique

L'isotherme

$$PV^\gamma = cste \Rightarrow \ln P + \gamma \ln V = cste \Rightarrow$$

$$PV = cste \Rightarrow \ln P + \ln V = cste \Rightarrow$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \Rightarrow$$

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V} \Rightarrow$$

$$\text{pente de l'adiabatique} = -\gamma \frac{P}{V}$$

$$\text{pente de l'isotherme} = -\frac{P}{V}$$

$$\frac{\text{pente adiabatique}}{\text{pente isotherme}} = \gamma > 1$$

On conclut que dans le diagramme (P-V), l'adiabatique est plus raide que l'isotherme (Fig. 3.11).

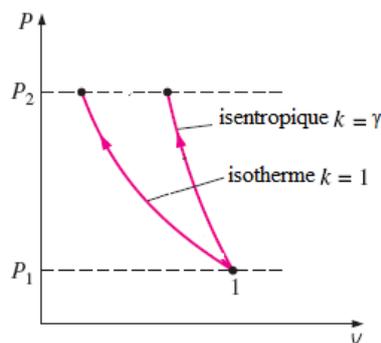


Figure 3.11 : La pente de l'adiabatique plus importante que celle de l'isotherme

3.6.5 Transformation polytropique

La transformation polytropique s'approche davantage d'une transformation réelle, son équation caractéristique est :

$$PV^k = cste \quad , \quad TV^{(k-1)} = cste \quad , \quad TP^{\left(\frac{1-k}{k}\right)} = cste$$

k est le coefficient polytropique. En faisant varier ce coefficient de 0 → ∞ on décrit toutes les transformations possibles (Fig.3.12) :

k	Equation caractéristique	Transformation
0	$PV^0 = cste$	isobare
1	$PV^1 = cste$	isotherme
γ	$PV^\gamma = cste$	adiabatique
∞	$PV^\infty = cste \Rightarrow P^{(1/\infty)}V = cste$	isochore

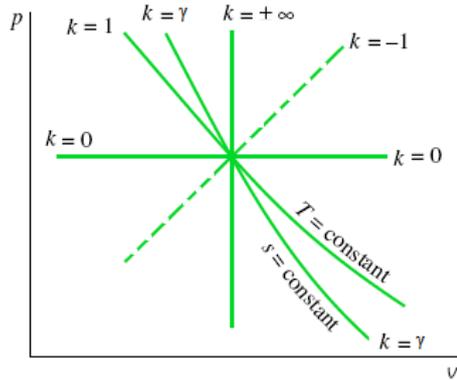


Figure 3.12 : Transformations polytropiques dans le diagramme de Clapeyron

a/ Système fermé

Travail des forces de pression (W):

Reprendre les expressions du travail pour une transformation adiabatique et remplacer γ par k :

$$W = \frac{P_1 V_1}{(k-1)} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-k} - 1 \right]$$

$$W = \frac{P_1 V_1}{(k-1)} \left[\frac{T_2}{T_1} - 1 \right]$$

$$W = \frac{P_1 V_1}{(k-1)} \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-k}{k}} - 1 \right]$$

$$W = m \frac{r}{(k-1)} \Delta T = n \frac{R}{(k-1)} \Delta T$$

Quantité de chaleur (Q) :

$$\delta Q = dU - \delta W = n \bar{c}_V dT - n \frac{R}{(k-1)} dT$$

comme $\bar{c}_V = \frac{R}{(\gamma-1)}$, alors :

$$\delta Q = nR \frac{(k-\gamma)}{(k-1)(\gamma-1)} dT = n \bar{c}_k dT$$

avec :

$$\bar{c}_k = R \frac{(k-\gamma)}{(k-1)(\gamma-1)} = \frac{(k-\gamma)}{(k-1)} \bar{c}_V$$

d'où

$$Q = n \bar{c}_k \Delta T = m c_k \Delta T$$

avec :

$$c_k = r \frac{(k-\gamma)}{(k-1)(\gamma-1)} = \frac{(k-\gamma)}{(k-1)} c_V$$

transformation	valeur de \bar{c}_k	expression de δQ
isochore ($k = \infty$)	$\bar{c}_k = \bar{c}_V$	$\delta Q = n\bar{c}_k dT = dU$
isobare ($k = 0$)	$\bar{c}_k = \gamma\bar{c}_V = \bar{c}_P$	$\delta Q = n\bar{c}_P dT = dH$
adiabatique ($k = \gamma$)	$\bar{c}_k = 0$	$\delta Q = 0$

b/ Système ouvert

Travail technique (W_t):

Reprendre les expressions du travail technique pour une transformation adiabatique et remplacer γ par k :

$$W_t = kW$$

$$W_t = k \frac{P_1 V_1}{(k-1)} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-k} - 1 \right]$$

$$W_t = k \frac{P_1 V_1}{(k-1)} \left[\frac{T_2}{T_1} - 1 \right]$$

$$W_t = k \frac{P_1 V_1}{(k-1)} \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-k}{k}} - 1 \right]$$

$$W_t = m \frac{kr}{(k-1)} \Delta T = n \frac{kR}{(k-1)} \Delta T$$

Quantité de chaleur (Q) :

$$Q = -W_t + \Delta H_T$$

**Tableau récapitulatif des principales énergies liées aux transformations réversibles
de gaz parfaits dans un système fermé et ouvert**

	Transformations réversibles	isotherme ($T=cste$)	isochore ($V=cste$)	isobare ($P=cste$)	adiabatique ($Q=0$)	polytropique
	Equation	$PV = cst$	$P/T = cst$	$V/T = cst$	$PV^\gamma = cst$ $TV^{(\gamma-1)} = cst$ $TP^{(1-\gamma)/\gamma} = cst$	$PV^k = cst$ $TV^{(k-1)} = cst$ $TP^{(1-k)/k} = cst$
Système fermé	W	$-nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$	0	$-P\Delta V$	ΔU	$\frac{m r}{(k-1)} \Delta T = \frac{n R}{(k-1)} \Delta T$
	Q	$-W$	ΔU	ΔH	0	$m c_k \Delta T = n \bar{c}_k \Delta T$
	ΔU	0	$m c_v \Delta T = n \bar{c}_v \Delta T$			
	ΔH	0	$m c_p \Delta T = n \bar{c}_p \Delta T$			
Système ouvert	W_t	W	$V\Delta P$	0	γW	kW
	Q	$-W_t + \Delta H_T$		ΔH_T	0	$-W_t + \Delta H_T$

$$\Delta f = f_2 - f_1 \quad (1 : \text{état initial}, 2 : \text{état final}) \quad ; \quad \Delta H_T = \Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p \quad ; \quad c_k = \frac{(k-\gamma)}{(k-1)} c_v \quad ; \quad \bar{c}_k = \frac{(k-\gamma)}{(k-1)} \bar{c}_v \quad ; \quad R = 8.314 \text{ kJ/kmol K}$$

Chapitre 4 : Mélange de gaz parfaits

4.1 Mélange idéal de gaz parfaits

Un mélange de plusieurs gaz parfaits est dit idéal s'il n'y a pas d'interaction physique ou chimique entre les différentes molécules de gaz mélangés. Le mélange possède alors les propriétés suivantes :

- son énergie interne (U) est la somme des énergies internes (U_i) des gaz qui le composent.

Il en est de même pour son enthalpie (H) et son entropie (S) :

$$U = \sum_{i=1} U_i \quad , \quad H = \sum_{i=1} H_i \quad , \quad S = \sum_{i=1} S_i$$

- il obéit à la loi de joule : $U = U(T)$ et $H = H(T)$

- son équation d'état est : $P V = nRT$

4.2 Composition d'un mélange de gaz parfaits

Soit un mélange, dans l'état (P, V, T), de k gaz parfaits. Chacun de ces gaz, repéré par un indice i dans le mélange, est présent à raison de n_i moles (Fig. 4.1).

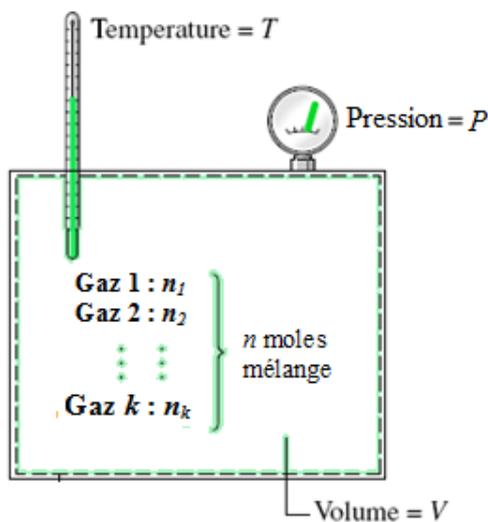


Figure 4.1 : Mélange de plusieurs gaz parfaits

Le nombre total de moles dans le mélange est la somme des moles de chacun des gaz qui le compose :

$$n = \sum_{i=1}^k n_i$$

De la même façon, la masse totale du mélange est la somme des masses de chacun des gaz qui le compose :

$$m = \sum_{i=1}^k m_i$$

Pour connaître la composition de ce mélange, deux grandeurs sont généralement utilisées : la fraction molaire ou la fraction massique, définies comme suit :

- **La fraction molaire** (x_i) du gaz i dans le mélange est égale au rapport du nombre de mole n_i de ce composant sur le nombre total de mole du mélange :

$$x_i = \frac{n_i}{n} < 1 \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^k x_i = 1$$

où:

n_i : le nombre de mole du gaz i , [kmol]

n : le nombre total de moles, [kmol]

- **La fraction massique** (y_i) du gaz i est égale au rapport de la masse m_i de ce composant sur la masse totale du mélange :

$$y_i = \frac{m_i}{m} < 1 \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^k y_i = 1$$

où:

m_i : la masse du gaz i , [kg]

m : la masse totale du mélange, [kg]

On peut établir une relation entre la fraction massique et la fraction molaire, telle que :

$$y_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i M_i}{n M} = \frac{n_i}{n} \frac{M_i}{M} = x_i \frac{M_i}{M}$$

avec :

M_i : la masse molaire du gaz i , [kg/kmol]

M : la masse molaire moyenne (ou apparente) du mélange [kg/kmol], dont le calcul sera présenté ultérieurement.

4.3 Pression partielle - volume partiel

- **La pression partielle** P_i du gaz i dans le mélange est la pression qu'exercerait ce gaz s'il était seul à occuper, à la température T , le volume V offert au mélange (Fig. 6.2a). Le gaz i étant parfait, on a :

$$P_i V = n_i RT$$

étant donné que le mélange est idéal :

$$PV = nRT$$

on en déduit :

$$P_i = \frac{n_i}{n} P = x_i P$$

on peut tout à fait vérifier que :

$$\sum_i P_i = P$$

C'est la loi de **Dalton** : *La pression P d'un mélange idéal de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles des différents constituants.*

- **Le volume partiel V_i** du gaz i est le volume qu'occuperait ce gaz à la température T et pression P du mélange (Fig. 6.2b) :

$$PV_i = n_i RT \quad (**)$$

or le mélange est idéal :

$$PV = nRT$$

on en déduit que :

$$V_i = \frac{n_i}{n} V = x_i V$$

et

$$\sum_i V_i = V$$

C'est la loi d'Amagat : *Le volume V d'un mélange idéal de gaz parfaits est égal à la somme des volumes partiels des différents constituants.*

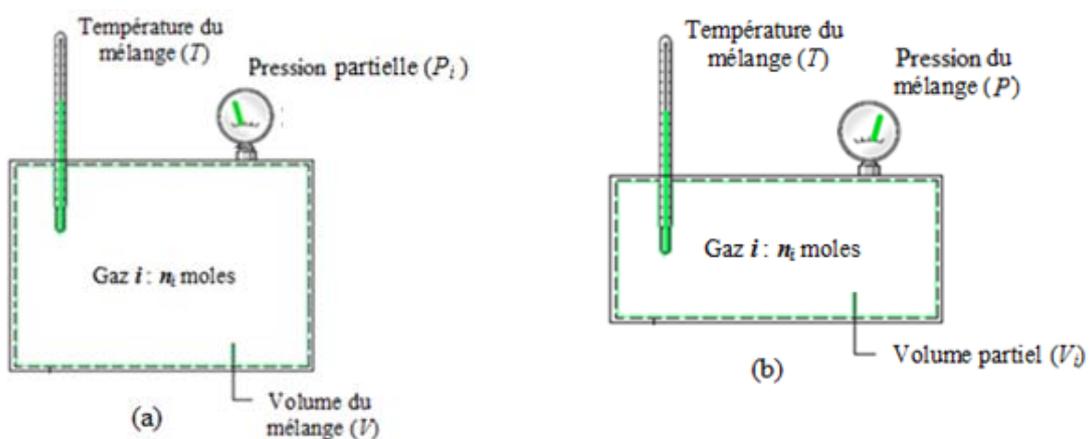


Figure 6.2 : Schéma montrant (a) la pression partielle et (b) le volume partiel d'un composant i du mélange

4.4 Calcul des propriétés d'un mélange idéal de gaz parfaits

On se propose de déterminer les propriétés d'un mélange de gaz parfaits, connaissant sa composition et les propriétés des gaz parfaits qui le constituent.

- Masse molaire moyenne (M)

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\sum_i m_i}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{n} = \sum_i x_i M_i$$

Exemple : supposons que la composition molaire de l'air est de 79% de N_2 et 21% de O_2 . calculons sa masse molaire à partir des propriétés thermodynamiques de ses composants : $M_{N_2}=28$ kg/kmol $M_{O_2}= 32$ kg/kmol.

Solution :

$$M_{air} = x_{O_2} M_{O_2} + x_{N_2} M_{N_2} = 0,21 \times 32 + 0,79 \times 28 = 28,84 \text{ kg/kmol}$$

Remarque : Dans la littérature $M_{air} = 28,97$ kg/kmol. La différence entre cette valeur et celle qu'on vient de calculer est due au fait d'avoir négligé les autres composants de l'air (tel que CO_2 )

- Energie interne, enthalpie et entropie massiques (u, h, s)

$$U = \sum_i U_i \Rightarrow m u = \sum_i m_i u_i \Rightarrow u = \sum_i y_i u_i$$

$$H = \sum_i H_i \Rightarrow m h = \sum_i m_i h_i \Rightarrow h = \sum_i y_i h_i$$

$$S = \sum_i S_i \Rightarrow m s = \sum_i m_i s_i \Rightarrow s = \sum_i y_i s_i$$

u_i, h_i et s_i désignent respectivement l'énergie interne massique, l'enthalpie massique et l'entropie massique du gaz parfait i .

- Chaleur spécifique massique à pression ou volume constant (c_P, c_V)

$$H = \sum_i H_i \Rightarrow \frac{dH}{dT} = \sum_i \frac{dH_i}{dT} \Rightarrow m c_P = \sum_i m_i c_{Pi} \Rightarrow$$

$$c_P = \sum_i y_i c_{Pi}$$

$$U = \sum_i U_i \Rightarrow \frac{dU}{dT} = \sum_i \frac{dU_i}{dT} \Rightarrow m c_V = \sum_i m_i c_{Vi} \Rightarrow$$

$$c_V = \sum_i y_i c_{Vi}$$

- Chaleur spécifique molaire à pression ou volume constant (\bar{c}_P, \bar{c}_V)

$$H = \sum_i H_i \Rightarrow \frac{dH}{dT} = \sum_i \frac{dH_i}{dT} \Rightarrow n \bar{c}_P = \sum_i n_i \bar{c}_{Pi} \Rightarrow$$

$$\bar{c}_P = \sum_i x_i \bar{c}_{Pi}$$

$$U = \sum_i U_i \Rightarrow \frac{dU}{dT} = \sum_i \frac{dU_i}{dT} \Rightarrow n \bar{c}_V = \sum_i n_i \bar{c}_{Vi} \Rightarrow$$

$$\bar{c}_V = \sum_i x_i \bar{c}_{Vi}$$

- Constante adiabatique γ

La constante adiabatique du mélange est donnée par le rapport des chaleurs spécifiques à pression et volume constants, calculées ci-dessus :

$$\gamma = \frac{\bar{c}_P}{\bar{c}_V} = \frac{C_P}{C_V}$$

ou encore à partir de la relation suivante (déjà établie) :

$$\bar{c}_V = \sum_i x_i \bar{c}_{Vi} \Rightarrow \frac{R}{\gamma - 1} = \sum_i x_i \frac{R}{\gamma_i - 1} \Rightarrow$$

$$\gamma = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{\gamma_i - 1}} + 1$$

Chapitre 5 : Les gaz réels

5.1 Introduction

L'équation d'état des gaz parfaits est un modèle mathématique très simplifié qui ne peut reproduire le comportement des gaz que dans un domaine de pression et de température très limités. Depuis, plus de 150 équations d'état (de gaz réels) empiriques ont été proposées, sans qu'aucune d'entre elles ne soit à la fois suffisamment précise et suffisamment maniable. La plus connue et la plus simple des équations d'état des gaz réels est celle de Van Der Waals (1873). Elle ne concorde pas de façon parfaite avec les résultats expérimentaux, mais toutefois elle permet d'analyser les phénomènes de changement de phase des gaz réels. Nous pouvons citer d'autres équations plus complexes telles que : l'équation de Readlich-Kwang, de Beattie Brigeman, de Benedict Webb Rubin.....

5.2 Equation d'état de Van Der Waals

Lorsque nous avons considéré les gaz parfaits, le volume des molécules ainsi que les phénomènes d'interactions existants entre elles ont été négligés. Van der Waals dans son modèle (plus performant que celui des gaz parfaits, mais pas le meilleur) a tenu compte du volume des molécules et de leurs interactions mutuelles. Les conséquences directes de ces hypothèses sur la relation $PV = nRT$ sont les suivantes :

- **1^{er} conséquence**

Plaçons n molécules d'un gaz dans un récipient de volume V . Chaque molécule possède un volume propre non nul b , appelé *covolume*. La quantité nb représente alors le volume inaccessible aux molécules. Autrement dit, le volume libre (disponible) au déplacement des n molécules n'est plus V mais $(V-nb)$. L'équation d'état devient (provisoirement) :

$$P(V - nb) = nRT \quad (5.1)$$

- **2^{ème} conséquence**

Comme chaque particule de gaz est attirée par les autres particules qui l'entourent, nous distinguons deux situations (Fig.5.1) :

- toute particule loin des parois est attirée dans toutes les directions de la même façon (hypothèse d'homogénéité) et la résultante de ces forces d'attraction est nulle

- par contre, toute particule à proximité des parois subit une attraction dissymétrique (dirigée vers l'intérieur du gaz) qui réduit (par rapport au cas du gaz parfait) la pression contre les parois d'une valeur de $a(n/V)^2$ (appelée aussi pression interne) : $P_{GP} = P_{GR} + a(n/V)^2$

Ainsi nous obtenons l'équation dite de Van Der Waals qui s'écrit¹ :

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (5.2)$$

ou aussi sous la forme :

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (5.2a)$$

avec

P : la pression absolue du fluide (gaz réel) ;

T : la température absolue ;

a et b : des constantes positives de l'équation de Van Der Waals qui dépendent de la nature du fluide (et non pas des variables d'état P, V, \dots). Le tableau 1 donne quelques valeurs de ces paramètres.

Tableau 1 : Constantes a et b de l'équation de Van Der Waals

Fluide	$a \times 10$ [Pa.m ⁶ /mol ²]	$b \times 10^5$ [m ³ /mol]
H_2O	5,536	3,049
O_2	1,378	3,183
H_2	0,2476	2,661
N_2	1,408	3,913

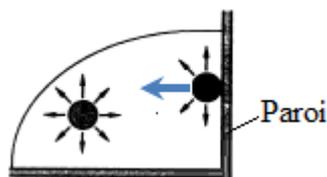


Figure 5.1 : Illustration de l'effet de l'interaction moléculaire sur la pression du gaz réel

¹ Lorsqu'on spécifie P et T , l'équation de Vander waals est cubique en volume

Voici d'autres formes de l'équation de Van Der Waals :

$$\checkmark \quad \left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \Rightarrow \left(P + \frac{a}{\bar{v}^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right)n = nRT \Rightarrow$$

$$\left(P + \frac{a}{\bar{v}^2}\right)(\bar{v} - b) = RT \quad (5.3)$$

$$\text{ou encore} \quad P = \frac{RT}{(\bar{v} - b)} - \frac{a}{\bar{v}^2} \quad (5.3a)$$

\bar{v} : le volume molaire ($=V/n$)

$$\checkmark \quad \left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \Rightarrow \left(P + a \frac{\left(\frac{m}{M}\right)^2}{V^2}\right)\left(V - \frac{m}{M}b\right) = \frac{m}{M}RT \Rightarrow$$

$$\left(P + \frac{a'}{v^2}\right)(v - b') = rT \quad (5.4)$$

$$\text{ou encore} \quad P = \frac{rT}{(v - b')} - \frac{a'}{v^2} \quad (5.4a)$$

v : le volume massique ($=V/m$),

a' et b' : les coefficients de l'équation de Van Der Waals, tels que $a' = a/M^2$ et $b' = b/M$

Dans le paragraphe 5.4 nous verrons comment évaluer les paramètres a' et b' (ou a et b) à partir des variables d'état (pression, température et volume) du point critique.

5.3 D'autres équations d'état de gaz réels

- Equation de **Redlich-Kwong** (à 2 coefficients)

$$P = \frac{RT}{(\bar{v} - b)} - \frac{a}{\bar{v}(\bar{v} + b)T^{1/2}}$$

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad \text{et} \quad b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

T_c et P_c sont la température et la pression au point critique

- Equation de **Beattie-Bridgeman** (à 5 coefficients)

$$P = \frac{RT}{\bar{v}} + \frac{\beta}{\bar{v}^2} + \frac{\gamma}{\bar{v}^3} + \frac{\delta}{\bar{v}^4}$$

avec

$$\beta = BRT - A - cR/T^2$$

$$\gamma = -BbRT + Aa - BcR/T^2$$

$$\delta = BbcR/T^2$$

A, B, a, b et c sont des coefficients (tabulés) de l'équation

- Equation de Benedict Webb Rubin (à 8 coefficients)

$$P = \frac{RT}{\bar{v}} + \left(BRT - A - \frac{C}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{(bRT - a)}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2}$$

A, B, C, a, b, c, α et γ : les coefficients (tabulés) de l'équation

5.4 Isothermes de Van Der waals

La représentation des isothermes de Van Der Waals sur le diagramme de Clapeyron (P, v), nous permet de constater les faits suivants (Fig. 5.2):

- ✓ Pour des températures constantes élevées, P et v sont grands par rapport aux termes correctifs a/v^2 et $b \Rightarrow$ nous retrouvons sensiblement $Pv = rT$ (comportement d'un gaz parfait)
- ✓ A mesure que les températures baissent les isothermes se déforment
- ✓ Lorsqu'on atteint une température dite critique (T_c), l'isotherme présente un point d'inflexion (et de plus à tangente horizontale)
- ✓ En dessous de cette température ($T < T_c$), les isothermes présentent une zone d'instabilité mécanique qui traduit l'existence de deux phases fluide (liquide et vapeur). Mais expérimentalement, on observe des paliers à pression constantes (segment [ED] sur Fig.5.1) dits paliers de liquéfaction (ces cas seront traités ultérieurement dans le chapitre sur les changements de phases)

Comme au point critique la tangente est horizontale et qu'il y a un point d'inflexion, nous avons la dérivée première et deuxième de P par rapport à v qui s'annulent:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{tangente horizontale}) \quad (5.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{point d'inflexion}) \quad (5.6)$$

Soit :

$$-\frac{rT_c}{(v_c - b')^2} + \frac{2a'}{v_c^3} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{rT_c}{(v_c - b')^2} = \frac{2a'}{v_c^3} \quad (5.7)$$

$$\frac{2rT_c}{(v_c - b')^3} - \frac{6a'}{v_c^4} = 0 \implies \frac{rT_c}{(v_c - b')^3} = \frac{3a'}{v_c^4} \quad (5.8)$$

P_c, v_c, T_c désignent respectivement la pression absolue, le volume massique et la température absolue au point critique.

En divisant membre à membre les égalités (5.7) et (5.8) nous obtenons :

$$v_c = 3b' \quad (5.9)$$

La substitution de (5.9) dans (5.7) puis dans (5.4a), donne respectivement:

$$T_c = \frac{8a'}{27b'r} \quad (5.10)$$

$$P_c = \frac{a'}{27b'^2} \quad (5.11)$$

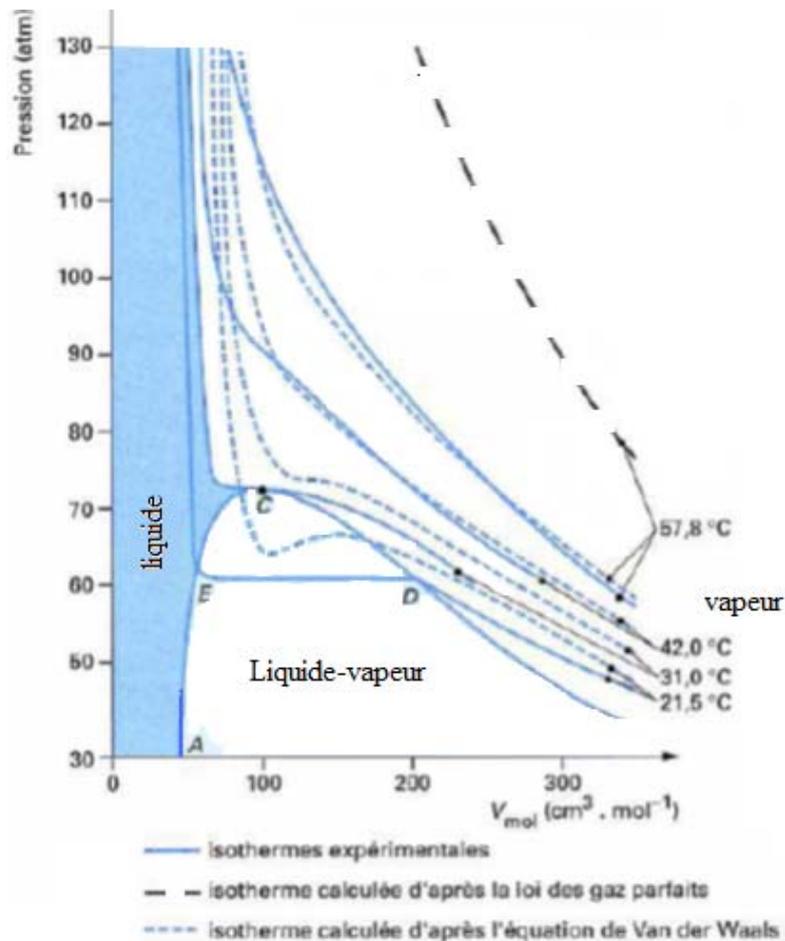


Figure 5.1 : Isothermes de Van Der waals sur diagramme de Clapeyron

Donc réciproquement, à partir de la mesure de (P_c, v_c, T_c) nous pouvons calculer les coefficients a' et b' (ou a et b) de l'équation de Van Der Waals, tels que :

$$a' = 3P_c v_c^2 \quad \text{et} \quad b' = \frac{v_c}{3} \quad (5.12)$$

même la constante r du gaz parfait peut être exprimée en fonction de (P_c, v_c, T_c) (rapport de (5.10) sur (5.11)):

$$r = \frac{8 P_c v_c}{3 T_c} \quad (5.13)$$

Remarque :

Le comportement des gaz réels dévie de celui des gaz parfaits au voisinage de la région de saturation et au point critique. Cette déviation peut être quantifiée par un facteur dit facteur de compressibilité noté Z (c'est aussi un facteur de correction):

$$Z = \frac{Pv}{rT} = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV}{mrT} = \frac{P\bar{v}}{RT}$$

- si $Z = 1 \rightarrow$ gaz parfait
- si $Z \neq 1 \rightarrow$ gaz réel

5.6 Loi des états correspondants

Si nous substituons a' , b' et r dans la relation (5.4a) :

$$\left(P + \frac{a'}{v^2} \right) (v - b') = rT$$

par leurs expressions (5.12) et (5.13), il apparait une forme particulière de l'équation de Van Der Waals qui ne dépend d'aucun caractère physique de la matière (équation généralisée):

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2} \right) (3v_r - 1) = 8T_r \quad (5.14)$$

où

$P_r = P/P_c$: la pression réduite

$T_r = T/T_c$: la température réduite

$v_r = v/v_c$: le volume réduit

Cette relation nous permet d'énoncer *le principe des états correspondants* : *Si deux gaz de Van Der Waals ont deux variables d'états réduites égales, alors la troisième variable d'état réduite est aussi égale.* On dit que les deux gaz sont dans des états correspondants.

Exemple : considérons de l'hélium² à la température de 10,4 K (soit $Tr = 2$) et pression de 2,3bar (soit $Pr = 1$), et de l'hydrogène³ à la température de 66,4 K (soit $Tr = 2$) et pression de 13bar (soit $Pr = 1$) ces deux gaz occupent le même volume réduit

5.7 Détente de Joule Thomson

La détente de Joule Thomson est une détente isenthalpique (à $H = cste$). En pratique, elle est réalisée à l'aide d'une conduite calorifugée où le gaz, sous certaines conditions thermodynamiques, voit sa pression et sa température diminués à la traversé d'un obstacle (vanne, filtre, orifice...) (Fig. 5.2).

Démonstration : Ecrivons le 1^{er} principe de la thermodynamique pour le fluide qui traverse la paroi poreuse (Fig.5.2)

$$Q + W_t = \Delta H + \Delta Ec + \Delta Ep$$

Comme $Q, W_t, \Delta Ec$ et ΔEp sont nuls alors

$$\Delta H = 0 \Rightarrow H = cste$$

la détente de Joule Thomson est en effet une transformation isenthalpique. Elle est très utilisée pour la liquéfaction des gaz et dans plusieurs dispositifs de réfrigération. Cependant, les conditions initiales de P et T jouent un rôle fondamental. Pour les gaz réels, il existe une température dite « température d'inversion » notée Ti pour laquelle :

- Si $T_1 > Ti$ alors $T_2 > T_1$ (échauffement du fluide)
- Si $T_1 = Ti$ alors $T_2 = T_1$ (le fluide reste isotherme)
- Si $T_1 < Ti$ alors $T_2 < T_1$ (refroidissement du fluide)

La température d'inversion $Ti = 1/\alpha$; où α est le coefficient de dilatation isobare (coefficient thermoélastique) qui sera traité, plus en détail, ultérieurement.

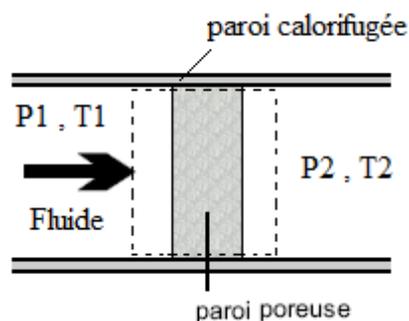


Figure 5.2 Détente de Joule Thomson

² Point critique de He : $T_c = 5,2 K$, $P_c = 2,3 bar$, $v_c = 0,233 m^3/kg$

³ Point critique de H2 : $T_c = 33,2 K$, $P_c = 13 bar$, $v_c = 0,52 m^3/kg$

Chapitre 6 : Coefficients thermoélastiques et calorimétriques

6.1 Les coefficients thermoélastiques (ou thermomécaniques)

Ces coefficients permettent de prévoir le comportement thermoélastique¹ d'un système (fluide dans notre cas). On les définit à partir de l'équation d'état du système $f(P, V, T) = 0$. Ces coefficients sont positifs et sont au nombre de trois :

- Le coefficient de dilatation isobare α qui mesure la variation du volume (V) liée à la variation de la température (T) à pression (P) constante (Fig.6.1):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6.1)$$

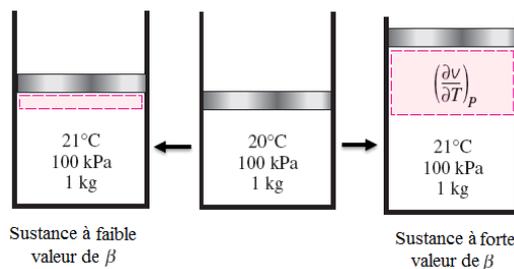


Figure 6.1 : Schéma montrant le sens physique du coefficient de dilatation isobare d'une substance

- Le coefficient d'augmentation de pression isochore β^2 qui mesure la variation de P en fonction T à V constant :

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (6.2)$$

- Le coefficient de compressibilité isotherme χ_T (ou de dilatation isotherme) qui mesure la variation de V en fonction de P à T constante :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (6.3)$$

Remarques : Le signe (-) dans cette relation permet de définir un coefficient positif car V diminue lorsque P augmente. Pour un système incompressible (pas de variation de V avec P), nous aurons : $\chi_T = 0$

¹ C'est-à-dire la variation du volume du système avec T et P , ou encore la variation de sa pression P avec T .

² Appelé également coefficient de compressibilité isochore

En tenant compte de l'identité de Reich (voir annexe) :

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

et du fait que

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

Nous pouvons établir une relation entre les différents coefficients thermoélastiques, telle que :

$$\alpha = P\beta\chi_T \quad (6.4)$$

Dans le cas d'un gaz parfait pour lequel l'équation d'état $f(P, V, T) = PV - nRT = 0$:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \chi_T = \frac{1}{P}$$

6.2 Les coefficients calorimétriques³ (ou thermométriques)

Considérons un fluide homogène en quantité bien définie ($n = \text{cst}$). L'échange de chaleur, **de manière réversible**, entre ce fluide et le milieu extérieur peut être exprimé sous différentes formes (selon le couple de variables indépendantes choisi : T, V ; T, P ou P, V) faisant appel à six coefficients calorimétriques généralement variables : $C_V, C_P, l, h, \lambda, \mu$

➤ Variables indépendantes T et V

Si nous considérons que T et V sont les variables indépendantes, alors :

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

injectons cette relation dans l'expression du 1^{er} principe de la thermodynamique

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + PdV \quad (6.5)$$

pour avoir :

$$\delta Q = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]}_l dV \quad (6.6)$$

avec

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V : \text{capacité thermique (ou calorifique) à volume constant, [kJ/K]}$$

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = \left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T : \text{chaleur latente de dilatation, [kJ/m}^3\text{]}$$

³ C'est des coefficients qui permettent la mesure de la chaleur mise en jeu par un système

➤ **Variables indépendantes T et P**

$$dH(T, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (6.7)$$

Comme par définition $H = U + PV$, alors

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = \delta Q + VdP \quad (6.8)$$

l'égalité entre (6.7) et (6.8) permet d'écrire :

$$\delta Q = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_P} dT + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]}_h dP$$

avec

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P : \text{capacité thermique à pression constante, [kJ/K]}$$

$$h = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V = \left(\frac{\delta Q}{dP}\right)_T : \text{chaleur latente de compression, [kJ/kPa]}$$

➤ **Variables indépendantes P et V**

Utilisons les définitions des différentielles totales dU et dH ainsi que les relations (6.5) et (6.8) :

$$\begin{array}{lcl} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV & \text{et} & dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P dV \\ \delta Q = dU + PdV & & \delta Q = dH - VdP \\ \Downarrow & & \Downarrow \\ \delta Q = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V}_{\lambda} dP + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right]}_{\mu} dV & & \delta Q = \underbrace{\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V - V\right]}_{\lambda} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P}_{\mu} dV \end{array}$$

avec

$$\lambda = \left(\frac{\delta Q}{dP}\right)_V : \text{chaleur isochore de compression, [kJ/kPa]}$$

$$\mu = \left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_P : \text{chaleur isobare de dilatation, [kJ/m}^3\text{]}$$

Remarque : Les deux coefficients calorimétriques λ et μ sont peu utilisés en thermodynamique, contrairement aux capacités calorifiques C_V et C_P qui sont très connues.

6.3 La chaleur spécifique (à P ou à V constants)

C'est la chaleur nécessaire pour faire varier la température, d'une unité de la matière (solide liquide ou gaz), de un degré (à P ou V constant, Fig.6.2).

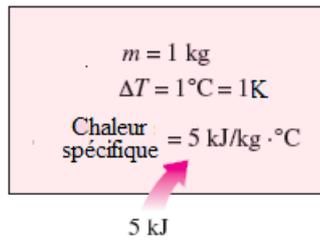


Figure 6.2 : Schéma montrant la définition de la chaleur spécifique

On compte généralement deux types de chaleurs spécifiques:

- La chaleur spécifique massique notée c (rapportée à la masse m d'une substance), en $[\text{kJ}/\text{kg.K.}] = [\text{kJ}/\text{kg.}^\circ\text{C}]$
- La chaleur spécifique molaire notée \bar{c} (rapportée au nombre de mole n d'une substance), en $[\text{kJ}/\text{kmol.K.}] = [\text{kJ}/\text{kmol.}^\circ\text{C}]$.

Ces chaleurs spécifiques sont liées à la capacité thermique (définie précédemment, à pression ou à volume constant) de la façon suivante :

$$C = m \cdot c = n \cdot \bar{c} \quad \Rightarrow \quad c = \frac{\bar{c}}{M}$$

✓ **à pression constante :**

$$C_p = m \cdot c_p = n \cdot \bar{c}_p \quad \Rightarrow \quad c_p = \frac{\bar{c}_p}{M}$$

c_p, \bar{c}_p : respectivement, la chaleur spécifique massique et molaire à pression constante

comme par définition : $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ alors $c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$ et $\bar{c}_p = \left(\frac{\partial \bar{h}}{\partial T}\right)_p$

h, \bar{h} : respectivement, l'enthalpie massique et molaire

✓ **à volume constant :**

$$C_V = m \cdot c_V = n \cdot \bar{c}_V \quad \Rightarrow \quad c_V = \frac{\bar{c}_V}{M}$$

c_V, \bar{c}_V : respectivement la chaleur spécifique massique et molaire à volume constant

comme par définition : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ alors $c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$ et $\bar{c}_V = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_V$

u, \bar{u} : respectivement, l'énergie interne massique et molaire

6.3.1 Chaleurs spécifiques de gaz parfaits

La chaleur spécifique est une propriété intensive de la matière qui varie essentiellement avec la température et l'atomicité du gaz (Fig.6.3)⁴. La connaissance de cette variation (de nature non linéaire) est nécessaire pour effectuer certains calculs thermodynamiques tels que : la détermination de la variation de l'énergie interne (enthalpie, entropie) ou de la quantité de chaleur mise en jeu par un système thermodynamique évoluant entre des températures différentes. Mais selon les moyens de calculs (manuels ou informatiques) et le degré de précision souhaité, nous pouvons considérer des chaleurs spécifiques constantes ou variables.

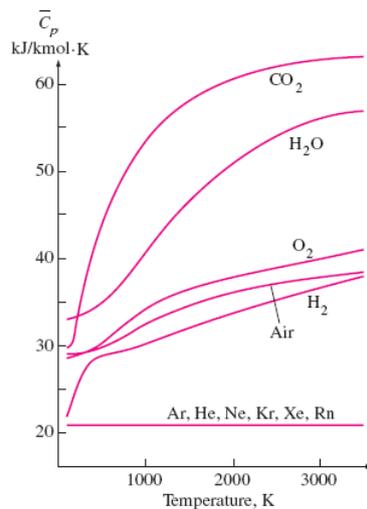


Figure 6.3 : Chaleur spécifique molaire à pression constantes de quelques gaz parfaits

➤ Chaleurs spécifiques constantes (valeurs approchées)

Pour des calculs thermotechniques, qui n'exigent pas une grande précision, on peut considérer que la chaleur spécifique est seulement fonction de l'atomicité des gaz (donc indépendante de la température). Ces valeurs sont données par le tableau 6.1 (ce qui est valable pour $\Delta T < 100^\circ\text{C}$)

Tableau 6.1 : Chaleurs spécifiques des gaz parfaits en fonction de l'atomicité du gaz

Atomicité du gaz	Chaleur spécifique molaire		Chaleur spécifique massique	
	\bar{c}_v [kJ/kmol.K]	\bar{c}_p [kJ/kmol.K]	c_v [kJ/kg.K]	c_p [kJ/kg.K]
Monoatomique (Ar, He,..)	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{3}{2}r$	$\frac{5}{2}r$

⁴ Les chaleurs spécifiques des gaz parfaits sont des fonctions croissantes de la température et de l'atomicité des gaz. Mais pour une substance quelconque ces propriétés peuvent varier avec aussi avec la pression ou le volume spécifique (inverse de la masse volumique).

Diatomique (H ₂ , O ₂ , ...)	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{5}{2}r$	$\frac{7}{2}r$
polyatomique (H ₂ O, CO ₂ ,...)	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$	$\frac{7}{2}r$	$\frac{9}{2}r$

Pour des calculs un peu plus précis et lorsque les écarts de température sont de l'ordre de quelques centaines de degré, on peut considérer que les chaleurs spécifiques varient linéairement avec la température sur un écart $\Delta T = T_2 - T_1$. Dans ce cas, on utilise des chaleurs spécifiques moyennes estimées sur ΔT , notées $c_m|_{T_1}^{T_2}$ (ces chaleurs sont massiques ou molaires, à P ou V constants). On peut les définir des façons suivantes :

- la moyenne arithmétique des chaleurs spécifiques à T_2 et T_1

$$c_{P,m}|_{T_1}^{T_2} = \frac{c_P(T_2) + c_P(T_1)}{2} \quad , \quad c_{V,m}|_{T_1}^{T_2} = \frac{c_V(T_2) + c_V(T_1)}{2} \quad (6.9a)$$

$$\bar{c}_{P,m}|_{T_1}^{T_2} = \frac{\bar{c}_P(T_2) + \bar{c}_P(T_1)}{2} \quad , \quad \bar{c}_{V,m}|_{T_1}^{T_2} = \frac{\bar{c}_V(T_2) + \bar{c}_V(T_1)}{2} \quad (6.9b)$$

les valeurs de c_P , c_V , \bar{c}_P ou \bar{c}_V à une température T (T_1 ou T_2) sont lues à partir du tableau 6.3

- la chaleur spécifique à la température moyenne $T_m = (T_2 + T_1)/2$

$$c_{P,m}|_{T_1}^{T_2} = c_{P,m}(T_m) \quad , \quad c_{V,m}|_{T_1}^{T_2} = c_{V,m}(T_m) \quad (6.10a)$$

$$\bar{c}_{P,m}|_{T_1}^{T_2} = \bar{c}_{P,m}(T_m) \quad , \quad \bar{c}_{V,m}|_{T_1}^{T_2} = \bar{c}_{V,m}(T_m) \quad (6.10b)$$

- ou encore

$$c_{P,m}|_{T_1}^{T_2} = \frac{c_{P,m}(T_2) \cdot T_2 - c_{P,m}(T_1) \cdot T_1}{T_2 - T_1} \quad , \quad c_{V,m}|_{T_1}^{T_2} = \frac{c_{V,m}(T_2) \cdot T_2 - c_{V,m}(T_1) \cdot T_1}{T_2 - T_1} \quad (6.11a)$$

$$\bar{c}_{P,m}|_{T_1}^{T_2} = \frac{\bar{c}_{P,m}(T_2) \cdot T_2 - \bar{c}_{P,m}(T_1) \cdot T_1}{T_2 - T_1} \quad , \quad \bar{c}_{V,m}|_{T_1}^{T_2} = \frac{\bar{c}_{V,m}(T_2) \cdot T_2 - \bar{c}_{V,m}(T_1) \cdot T_1}{T_2 - T_1} \quad (6.11b)$$

Ces deux approximations ne sont pas utilisées pour le calcul de ΔS

Notons que les $c_{P,m}(T)$ et $c_{V,m}(T)$ (ou $\bar{c}_{P,m}(T)$ et $\bar{c}_{V,m}(T)$) sont données dans des tableaux sous forme de valeurs directes ou sous forme de polynôme de premier degré (Tableau 6.2).

Donc si par exemple on veut déterminer la variation Δu ou Δh entre deux températures T_1 et T_2 , on écrit :

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_V(T) dT = c_{V,m}|_{T_1}^{T_2} \cdot \Delta T \cong c_{V,m}|_{T_1}^{T_2} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT = c_{p,m} \Big|_{T_1}^{T_2} \cdot \Delta T = c_{p,m} \Big|_{T_1}^{T_2} \cdot (T_2 - T_1)$$

avec, $c_{v,m} \Big|_{T_1}^{T_2}$ et $c_{p,m} \Big|_{T_1}^{T_2}$ calculées à partir de l'une des relations précédentes

➤ Chaleurs spécifiques variables (valeurs exactes)

La variation réelle (exacte) de la chaleur spécifique avec la température est disponible dans la littérature sous forme de graphe (Fig. 6.3), de valeurs tabulées (tableau 6.3) ou de polynômes (du 3^{ème} degré en T et plus) tabulées (tableau 6.4).

6.3.2 Chaleurs spécifiques des liquides et solides

Pour un liquide ou un solide, la chaleur spécifique à pression constante est égale à la chaleur spécifique à volume constant:

$$c_p = c_v = c$$

ces propriétés thermodynamique ne dépendent que de la température (augmente avec T^5) comme dans le cas des gaz parfaits.

6.3.3 Relations entre les chaleurs spécifiques d'un gaz parfait

Dans le cas de gaz parfaits, l'énergie interne massique u et l'enthalpie massique h ne dépendent que de T , ce qui nous permet d'écrire :

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT} \quad \text{et} \quad c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh}{dT} \quad \Rightarrow$$

$$c_p - c_v = \frac{d(h - u)}{dT} = \frac{d(Pv)}{dT}$$

comme le gaz est parfait ($Pv = rT$), alors :

$$c_p - c_v = r \quad (6.*)$$

En multipliant par la masse molaire M du gaz, nous obtenons :

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = R \quad (6.**)$$

Soit γ la constante adiabatique d'un gaz, définie par :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \left(\text{ou} \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} \right) \Rightarrow c_p = \gamma \cdot c_v$$

⁵ Excepté pour l'eau dont la chaleur spécifique diminue jusqu'à 35°C puis augmente

En injectant cette relation dans (6.*) on obtient :

$$c_V = \frac{r}{(\gamma - 1)} \quad \text{et} \quad c_P = \frac{\gamma \cdot r}{(\gamma - 1)}$$

En multipliant ces relations par M , nous aurons :

$$\bar{c}_V = \frac{R}{(\gamma - 1)} \quad \text{et} \quad \bar{c}_P = \frac{\gamma \cdot R}{(\gamma - 1)}$$

Tableau 6.2 : Variation linéaire des Chaleurs spécifiques massiques moyennes à P ou V constants des gaz parfaits

Gaz	Intervalle de température de 0 à 1000°C	
	$c_{P,m}(t)$	$c_{V,m}(t)$
O ₂	$0.9127 + 0.00012724 t$	$0.6527 + 0.00012724 t$
N ₂	$1.0258 + 0.00008382 t$	$0.7289 + 0.00008382 t$
CO	$1.0304 + 0.00009597 t$	$0.7335 + 0.00009597 t$
Air	$0.9952 + 0.00009349 t$	$0.7084 + 0.00009349 t$
H ₂ O	$1.84012 + 0.00029278 t$	$1.3783 + 0.00029278 t$
Intervalle de température 0 à 1500°C		
H ₂	$14.2494 + 0.00059574 t$	$10.1241 + 0.00059574 t$
CO ₂	$0.8725 + 0.00024053 t$	$0.6837 + 0.00024053 t$

Tableau 6.3 : Chaleurs spécifiques massiques des gaz parfaits [kJ/kg.K]

Temp. K	c_p	c_v	k	c_p	c_v	k	c_p	c_v	k	Temp. K
	Air			Nitrogen, N ₂			Oxygen, O ₂			
250	1.003	0.716	1.401	1.039	0.742	1.400	0.913	0.653	1.398	250
300	1.005	0.718	1.400	1.039	0.743	1.400	0.918	0.658	1.395	300
350	1.008	0.721	1.398	1.041	0.744	1.399	0.928	0.668	1.389	350
400	1.013	0.726	1.395	1.044	0.747	1.397	0.941	0.681	1.382	400
450	1.020	0.733	1.391	1.049	0.752	1.395	0.956	0.696	1.373	450
500	1.029	0.742	1.387	1.056	0.759	1.391	0.972	0.712	1.365	500
550	1.040	0.753	1.381	1.065	0.768	1.387	0.988	0.728	1.358	550
600	1.051	0.764	1.376	1.075	0.778	1.382	1.003	0.743	1.350	600
650	1.063	0.776	1.370	1.086	0.789	1.376	1.017	0.758	1.343	650
700	1.075	0.788	1.364	1.098	0.801	1.371	1.031	0.771	1.337	700
750	1.087	0.800	1.359	1.110	0.813	1.365	1.043	0.783	1.332	750
800	1.099	0.812	1.354	1.121	0.825	1.360	1.054	0.794	1.327	800
900	1.121	0.834	1.344	1.145	0.849	1.349	1.074	0.814	1.319	900
1000	1.142	0.855	1.336	1.167	0.870	1.341	1.090	0.830	1.313	1000
Temp. K	Carbon Dioxide, CO ₂			Carbon Monoxide, CO			Hydrogen, H ₂			Temp. K
	c_p	c_v	k	c_p	c_v	k	c_p	c_v	k	
250	0.791	0.602	1.314	1.039	0.743	1.400	14.051	9.927	1.416	250
300	0.846	0.657	1.288	1.040	0.744	1.399	14.307	10.183	1.405	300
350	0.895	0.706	1.268	1.043	0.746	1.398	14.427	10.302	1.400	350
400	0.939	0.750	1.252	1.047	0.751	1.395	14.476	10.352	1.398	400
450	0.978	0.790	1.239	1.054	0.757	1.392	14.501	10.377	1.398	450
500	1.014	0.825	1.229	1.063	0.767	1.387	14.513	10.389	1.397	500
550	1.046	0.857	1.220	1.075	0.778	1.382	14.530	10.405	1.396	550
600	1.075	0.886	1.213	1.087	0.790	1.376	14.546	10.422	1.396	600
650	1.102	0.913	1.207	1.100	0.803	1.370	14.571	10.447	1.395	650
700	1.126	0.937	1.202	1.113	0.816	1.364	14.604	10.480	1.394	700
750	1.148	0.959	1.197	1.126	0.829	1.358	14.645	10.521	1.392	750
800	1.169	0.980	1.193	1.139	0.842	1.353	14.695	10.570	1.390	800
900	1.204	1.015	1.186	1.163	0.866	1.343	14.822	10.698	1.385	900
1000	1.234	1.045	1.181	1.185	0.888	1.335	14.983	10.859	1.380	1000

Tableau 6.4 : Variation de la chaleur spécifique molaire à P constante des gaz parfaits

$$\bar{c}_p = R(\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \varepsilon T^4)$$

T is in K, equations valid from 300 to 1000 K

Gas	α	$\beta \times 10^3$	$\gamma \times 10^6$	$\delta \times 10^9$	$\varepsilon \times 10^{12}$
CO	3.710	-1.619	3.692	-2.032	0.240
CO ₂	2.401	8.735	-6.607	2.002	0
H ₂	3.057	2.677	-5.810	5.521	-1.812
H ₂ O	4.070	-1.108	4.152	-2.964	0.807
O ₂	3.626	-1.878	7.055	-6.764	2.156
N ₂	3.675	-1.208	2.324	-0.632	-0.226
Air	3.653	-1.337	3.294	-1.913	0.2763
SO ₂	3.267	5.324	0.684	-5.281	2.559
CH ₄	3.826	-3.979	24.558	-22.733	6.963
C ₂ H ₂	1.410	19.057	-24.501	16.391	-4.135
C ₂ H ₄	1.426	11.383	7.989	-16.254	6.749
Monatomic gases ^a	2.5	0	0	0	0

^aFor monatomic gases, such as He, Ne, and Ar, \bar{c}_p is constant over a wide temperature range and is very nearly equal to $5/2 R$.

Source: Adapted from K. Wark, *Thermodynamics*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1983, as based on NASA SP-273, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1971.

Chapitre 7 :

Le deuxième principe de la thermodynamique

7.1 Insuffisance de 1^{er} principe de la thermodynamique

Soit un corps chaud à la température T_i placé dans un milieu ambiant chaud T_0 (Fig.7.1). Après un certain temps, le corps va spontanément s'échauffer (cas (a)). Cette transformation satisfait parfaitement le premier principe de la thermodynamique (ou principe de conservation de l'énergie) puisque la quantité de chaleur Q cédée par le milieu ambiant chaud est égale à la chaleur gagnée par le corps froid. Imaginons, à présent, le refroidissement supplémentaire du corps froid à partir du milieu ambiant chaud (cas (b)). Même si cette transformation est impossible elle respecte toujours le premier principe de la thermodynamique : la chaleur reçue par le milieu chaud est égale à la chaleur cédée par le corps froid. Donc, il est clair que l'évolution d'une transformation est possible dans *une direction* et impossible dans l'autre. Mais, le premier principe est incapable de nous fournir cette information. Pour compléter cette insuffisance, un second principe de la thermodynamique a été établi. Ce dernier fait intervenir une nouvelle fonction d'état appelée entropie et notée S .

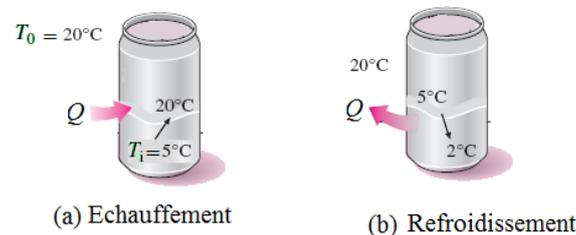


Figure 7.1 : Exemple de transformations thermodynamiques
(a) irréversible, (b) impossible

7.2 Notions de bilan d'entropie

Pour mieux comprendre comment s'effectue un bilan d'entropie, nous allons tout d'abord envisager la situation suivante : soit un petit village d'un certain nombre d'habitants \mathcal{N} . Ce nombre d'habitants peut varier pour deux raisons possibles :

- l'arrivée ou le départ de certaines personnes étrangères ;
- la naissance ou le décès de personnes à l'intérieur du village.

Donc, pour estimer à tout moment la variation de la population du village, on effectue le bilan suivant :

$$\Delta \mathcal{N} = \Delta \mathcal{N}_e + \Delta \mathcal{N}_i$$

avec :

$\Delta \mathcal{N}$: variation totale de la population;

$\Delta \mathcal{N}_e$: variation externe de la population, due aux départs et arrivées

$\Delta \mathcal{N}_i$: variation interne de la population, due aux naissances et décès

Remarque :

Lorsque $\Delta \mathcal{N}_e = 0$ (aucun départ ni arrivée) et $\Delta \mathcal{N}_i = 0$ (aucune naissance ni décès) alors $\Delta \mathcal{N} = 0$. Cette situation correspond à un état de conservation de la population du village.

On peut tout à fait effectuer un bilan analogue à un système thermodynamique qui échange de l'énergie thermique (chaleur) avec le milieu extérieur. Dans ce cas c'est l'entropie qui va caractériser la variation de l'énergie du système

7.2.1 Bilan pour un système fermé

Pour un système thermodynamique fermé subissant une transformation élémentaire, on écrit :

$$dS = \underbrace{\mathcal{S}_{Se}}_{\frac{\delta Q_e}{T}} + \mathcal{S}_{Si} = \frac{\delta Q_e}{T} + \mathcal{S}_{Si} \quad (7.1)$$

avec :

dS : variation élémentaire de l'entropie du système;

\mathcal{S}_{Se} : entropie transférée due aux échanges de chaleur $(\delta Q_e)^1$ avec le milieu extérieur;

\mathcal{S}_{Si} : entropie créée à l'intérieur du système (ou terme source) due aux irréversibilités internes.

Remarques

- $\mathcal{S}_{Se} > 0$ (échauffement du système), < 0 (refroidissement), $= 0$ (adiabatique)
- $\mathcal{S}_{Si} > 0$ (transformation irréversible), $= 0$ (réversible). Le terme source de l'entropie n'est *JAMAIS* négatif
- Pour un système adiabatique ($\mathcal{S}_{Se} = 0$) $dS = \mathcal{S}_{Si} (\geq 0)$, ceci correspond à l'un des énoncés du deuxième principe de la thermodynamique qui stipule que : *l'entropie d'un système adiabatique ne diminue jamais*

En intégrant la relation (7.1) le long d'une transformation réversible et irréversible évoluant entre les mêmes états d'équilibres initial et final (Fig.7.2), on peut écrire :

¹ $\delta Q_e > 0$ (échauffement du système), $\delta Q_e < 0$ (refroidissement) et $\delta Q_e = 0$ (système adiabatique)

$$\Delta S_{rév} = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} dS = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{e,rév}}{T} \quad (7.2)$$

$$\Delta S_{irr} = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} dS = \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{\delta Q_{e,irr}}{T} + \mathcal{S}_{Si} \right) \quad (7.3)$$

Comme l'entropie est une fonction d'état, alors:

$$\Delta S_{irr} = \Delta S_{rév} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{e,rév}}{T} > \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{e,irr}}{T} \quad (7.4)$$

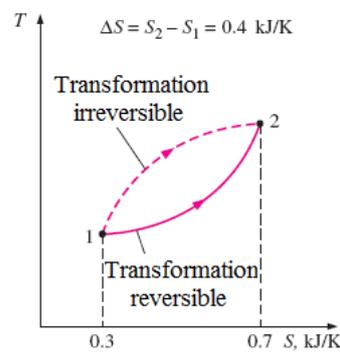


Figure 7.2 : variation de l'entropie pour une transformation réversible et irréversible.

7.2.2 Bilan pour un système ouvert

Dans le cas d'un système ouvert (Fig.7.3) il faut en plus tenir compte de l'entropie transférée par la masse qui transite (rentre et sort) du système. On écrit alors :

$$\underbrace{\Delta S}_{\text{Variation d'entropie du système ouvert}} = \underbrace{\sum_k \frac{Q_k}{T_k}}_{\text{entropie transférée par échange de chaleur}} + \underbrace{\sum_i m_i s_i - \sum_j m_j s_j}_{\text{entropie transférée par échange de matière}} + \underbrace{\int \mathcal{S}_{Si}}_{\text{terme source d'entropie total}} \quad [kJ/K] \quad (7.5)$$

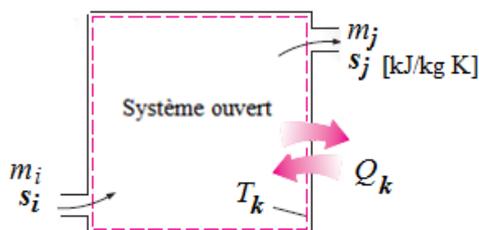


Figure 7.3 : Bilan d'entropie d'un système ouvert

en se rapportant au temps, le bilan s'écrit :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \sum_i \dot{m}_i s_i - \sum_j \dot{m}_j s_j + \int \frac{\mathcal{S}_{Si}}{dt} \quad [kW/K] \quad (7.6)$$

avec, $\dot{Q}_k = \delta Q_k/dt$ et $\dot{m} = dm/dt$

➤ Régime permanent ($dS/dt=0$) :

$$0 = \sum_k \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \sum_i \dot{m}_i s_i - \sum_j \dot{m}_j s_j + \int \frac{\mathcal{S}_{Si}}{dt} \quad (7.7)$$

➤ Régime permanent, un seul flux de matière :

$$0 = \sum_k \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \dot{m}(s_1 - s_2) + \int \frac{\mathcal{S}_{Si}}{dt} \quad (7.8)$$

➤ Régime permanent, un seul flux de matière, adiabatique (Fig.7.4):

$$0 = \dot{m}(s_1 - s_2) + \int \frac{\mathcal{S}_{Si}}{dt} \quad (7.9)$$

➤ Régime permanent, un seul flux de matière, adiabatique, réversible (Fig.7.4):

$$0 = \dot{m}(s_1 - s_2) \Rightarrow s_1 = s_2 \quad (7.10)$$

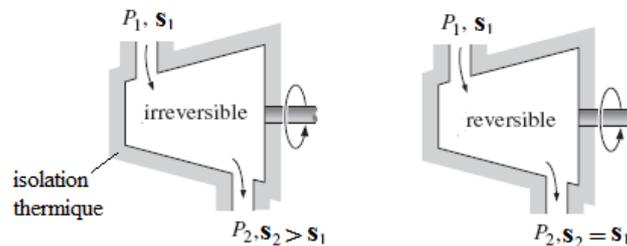


Figure 7.4 : Schéma montrant la variation de l'entropie pour une détente adiabatique réversible et irréversible

7.3 Variation de l'entropie d'un gaz parfait

Nous allons, dans ce paragraphe, calculer la variation de l'entropie ΔS d'un gaz parfait subissant une transformation réversible dans un système fermé.

• ΔS en fonction de T et V :

$$\left. \begin{array}{l} \text{premier principe} \quad dU = \underbrace{-PdV}_{\delta W} + \underbrace{TdS}_{\delta Q} \\ \text{gaz parfait} \quad dU = m c_V dT \\ \text{et } P = \frac{m r T}{V} \end{array} \right\} \Rightarrow dS = m \left[c_V \frac{dT}{T} + r \frac{dV}{V} \right] \quad (7.11)$$

en intégrant cette relation entre les états (1) et (2) et en supposant C_V constante :

$$\begin{aligned}\Delta S &= m \left[c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + r \ln \frac{V_2}{V_1} \right] \\ &= n \left[\bar{c}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right] \quad [kJ/K]\end{aligned}$$

- ΔS en fonction de T et P :

$$\left. \begin{array}{l} \text{premier principe} \quad dH = VdP + TdS \\ \text{gaz parfait} \quad dH = m c_p dT \\ \text{et } V = \frac{mrT}{P} \end{array} \right\} \Rightarrow dS = m \left[c_p \frac{dT}{T} - r \frac{dP}{P} \right] \quad (7.12)$$

en intégrant cette relation entre les états (1) et (2) et en supposant C_p constante :

$$\begin{aligned}\Delta S &= m \left[c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - r \ln \frac{P_2}{P_1} \right] \\ &= n \left[\bar{c}_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right] \quad [kJ/K]\end{aligned}$$

- ΔS en fonction de P et V :

$$\begin{aligned}PV = mrT &\Rightarrow \ln P + \ln V = \ln T + \ln(mr) \Rightarrow \\ \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} &= \frac{dT}{T}\end{aligned}$$

Substituant cette relation dans (7.12) pour avoir :

$$dS = m \left[c_p \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) - r \frac{dP}{P} \right] = m \left[c_p \frac{dV}{V} + c_v \frac{dP}{P} \right] \quad (7.13)$$

en intégrant :

$$\begin{aligned}\Delta S &= m \left[c_p \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v \ln \frac{P_2}{P_1} \right] \\ &= n \left[\bar{c}_p \ln \frac{V_2}{V_1} + \bar{c}_v \ln \frac{P_2}{P_1} \right]\end{aligned}$$

7.3.1 Cas particuliers de transformations réversibles

- Transformation isobare : $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{mc_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
- Transformation isochore : $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{mc_v dT}{T} \Rightarrow \Delta S = mc_v \ln \frac{T_2}{T_1}$
- Transformation isotherme : $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{-\delta W}{T} = \frac{PdV}{T} = mr \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = mr \ln \frac{V_2}{V_1}$
- Transformation adiabatique : $dS = \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow S = cste$

- Transformation polytropique :

$$T V^{k-1} = cste \Rightarrow \ln T + (k-1)\ln V = cste \Rightarrow$$

$$\frac{dT}{T} + (k-1)\frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T} \cdot \frac{1}{(k-1)}$$

Injectons cette égalité dans la relation (7.11) pour avoir :

$$dS = m \left(c_V - \frac{r}{k-1} \right) \frac{dT}{T} = m \left(c_V - \frac{c_V(\gamma-1)}{k-1} \right) \frac{dT}{T} = m c_k \frac{dT}{T}$$

en intégrant :

$$\Delta S = m c_k \ln \frac{T_2}{T_1} = n \bar{c}_k \ln \frac{T_2}{T_1}$$

7.3.2 Diagramme entropique (T-S)

Dans un diagramme entropique, la surface en dessous d'une courbe correspond à la quantité de chaleur mise en jeu le long d'une transformation thermodynamique (Fig.7.5)

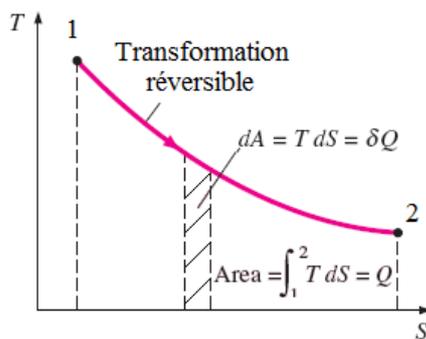


Figure 7.5 : Diagramme entropique

Dans ce diagramme une isotherme est représentée par une droite horizontale et une isentropique par une verticale, mais pour une isobare, isochore ou une polytropique il faut chercher les équations des courbes qui caractérisent ces transformations.

- l'allure d'une transformation isobare :

$$dS = m c_P \frac{dT}{T} \Rightarrow \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \int_{S_0}^S \frac{dS}{m c_P} \Rightarrow \ln \frac{T}{T_0} = \frac{S - S_0}{m c_P} \Rightarrow$$

$$T = T_0 \cdot e^{\left(\frac{S-S_0}{m c_P}\right)} \Rightarrow \text{branche exponentielle}$$

l'isobare est une branche exponentielle croissante de pente

$$\frac{dT}{dS} = \frac{T}{m c_P} > 0$$

- l'allure d'une transformation isochore :

$$dS = mc_V \frac{dT}{T} \Rightarrow T = T_0 \cdot e^{\left(\frac{S-S_0}{mc_V}\right)} \Rightarrow \text{branche exponentielle}$$

l'isochore est une branche exponentielle croissante de pente :

$$\frac{dT}{dS} = \frac{T}{mc_V} > 0$$

$$\frac{\text{pente isochore}}{\text{pente isobare}} = \frac{c_P}{c_V} = \gamma > 0 \Rightarrow$$

dans un diagramme entropique une isochore est plus raide qu'une isobare

- l'allure d'une transformation polytropique :

$$T = T_0 \cdot e^{\left(\frac{S-S_0}{mc_k}\right)}$$

dans ce cas la pente de la courbe peut être positif ou négatif :

$$\frac{dT}{dS} = \frac{T}{mc_k} > 0 \text{ ou } < 0 \quad \text{car} \quad c_k = c_V \frac{k-\gamma}{k-1}$$

k	0	1		γ	$+\infty$
c_k	+			-	+
	↗			↘	↗

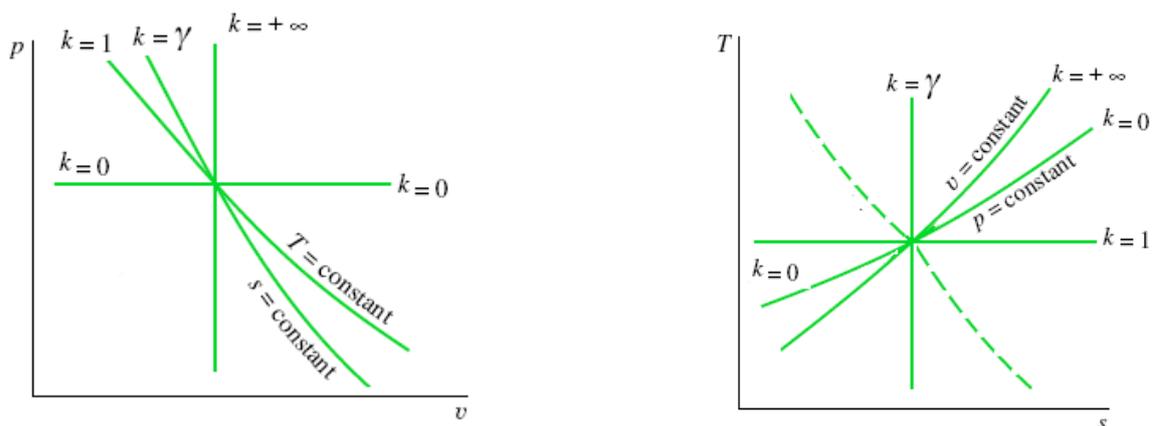


Figure 7.6 : Représentation de transformations thermodynamiques dans un diagramme (P-V) et (T-s)

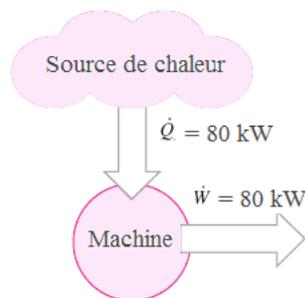
7.4 Enoncés du deuxième principe de la thermodynamique

7.4.1 Définitions

- **Source de Chaleur :** Une source de chaleur à la température T est un système thermodynamique suffisamment grand pour que sa température reste constante lorsqu'il cède ou reçoit de la chaleur, exemple : l'atmosphère, un fleuve, un lac, un four réglé à une température...etc
- **Cycle monotherme :** cycle d'un système qui échange de la chaleur avec une seule source de chaleur.
- **Cycle ditherme :** cycle d'un système qui échange de la chaleur avec deux sources de chaleur (chaude et froide).

7.4.2 Enoncé de Kelvin-Planck

Il n'existe pas de machine qui soustrait de la chaleur à une seule source de chaleur pour fournir une quantité équivalente de travail (Fig. 7.7). Autrement dit une machine ne peut fonctionner selon un cycle monotherme, ou encore qu'il est impossible qu'une machine possède un rendement (gain d'énergie/ dépense d'énergie) égal à un.

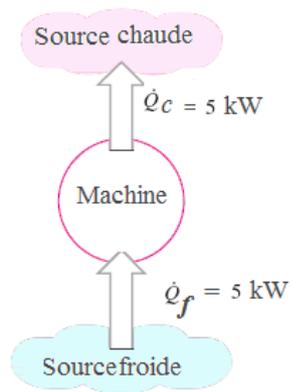


Impossible sauf si la machine échange de la chaleur avec une deuxième source de chaleur

Figure 7.7 : Schéma d'une machine qui ne respecte pas l'énoncé de Kelvin- Planck

7.4.3 Enoncé de Clausius

Il n'existe pas de machine qui transforme spontanément de la chaleur d'une source froide à une source chaude (Fig.7.8)

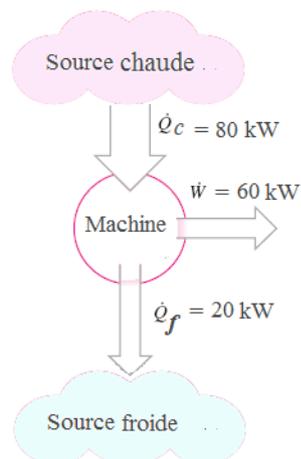


Impossible sauf si on fournit à la machine du travail

Figure 7.8 : Schéma d'une machine qui ne respecte pas l'énoncé de Clausius

7.4.4 Énoncé de Carnot

Pour faire fonctionner une machine, celle-ci doit échanger du travail, avec le milieu extérieur, et de la chaleur avec au moins deux sources de chaleur (chaude et froide)



Possible

Figure 7.8 : Schéma d'une machine qui respecte l'énoncé de Carnot

CH 8 : CYCLES DES MOTEURS THERMIQUES

8.1 Définitions des moteurs thermiques

Un moteur thermique est une machine qui transforme de l'énergie thermique en une énergie mécanique : il reçoit, en un cycle (par l'intermédiaire d'un fluide moteur), une quantité de chaleur Q_C de la source chaude (à la température T_C) et rejette une quantité de chaleur Q_f à la source froide (à la température T_f) (Fig. 8.1). Une partie de la quantité de chaleur Q_C reçue est transformée en un travail W que le moteur fournit au milieu extérieur.

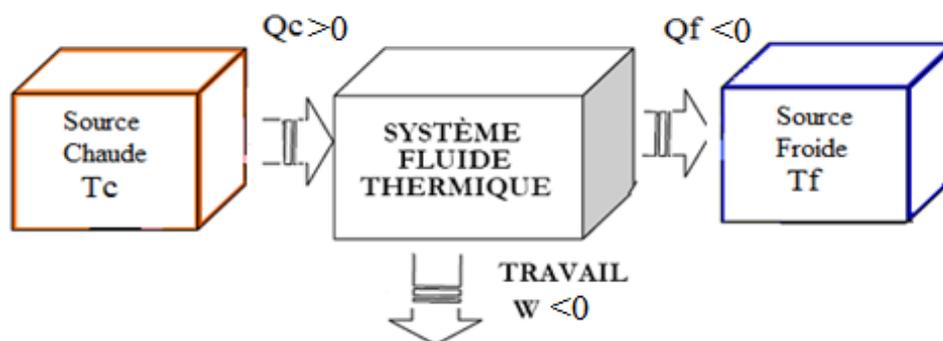


Figure 8.1 Schéma de fonctionnement d'un moteur thermique

8.2 Le rendement thermique d'un cycle moteur

Le rendement thermique d'un cycle est le rapport entre l'énergie utile (ou valorisable) et l'énergie coûteuse qu'il a fallu fournir. Autrement dit, le rapport de ce qu'on veut (W) sur ce qu'il faut dépenser pour l'avoir (Q_C).

$$\eta_{th} = \frac{\text{gain}}{\text{dépense}} = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}} = \left| \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_C} \right| < 1$$

Remarques

- Les moteurs thermiques sont des machines motrices (qui produisent du travail), leurs cycles ne sont donc parcourus que dans le sens des aiguilles d'une montre.
- Dans tout ce qui va suivre, les fluides qui vont décrire les cycles sont supposés être des gaz parfaits.

8.3 Le cycle de Carnot :

On appelle cycle de Carnot, du nom de l'ingénieur français Carnot, le cycle idéal constitué de quatre transformations réversibles dont deux isothermes (de températures égales à celles des sources) et deux adiabatiques (isentropiques). La représentation de ce cycle dans le diagramme de Clapeyron (P,v) ou le diagramme entropique (T,s) est illustrée par la Figure8.2.

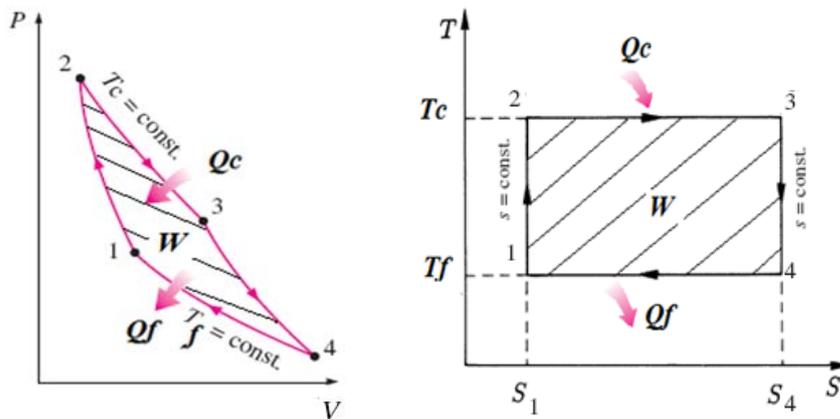


Figure 8.2 :Le cycle de Carnot

a) Les différentes étapes du cycle

1-2	Compression isentropique ($Q_{12}=0$) $W_{is}^c = W_{12} = \Delta u_{12} = C_v(T_C - T_f)$
2-3	Détente isotherme ($\Delta u_{23} = 0$) $W_{23} = -Q_C = -T_C(S_3 - S_2)$ avec ($S_3=S_4$ et $S_2=S_1$)
3-4	Détente isentropique ($Q_{34}=0$) $W_{is}^D = W_{34} = \Delta u_{34} = C_v(T_f - T_C)$
4-1	Compression isotherme ($\Delta u_{41} = 0$) $W_{41} = -Q_f = -T_f(S_1 - S_4)$

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = -(Q_C + Q_f)$ $= (S_1 - S_4)(T_C - T_f)$
Energie coûteuse	$Q_C = T_C(S_3 - S_2) = -T_C(S_1 - S_4)$
Energie perdue	$Q_f = T_f(S_1 - S_4)$

Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$
------------------------------	--

Théorème 1 de Carnot :

Le rendement thermique d'un moteur fonctionnant selon le cycle de Carnot est indépendant de la nature du fluide moteur et ne dépend que des températures des sources chaude et froide.

Théorème 2 de Carnot :

Le rendement d'un moteur réel est toujours inférieur au rendement de Carnot qui constitue la limite théorique maximale impossible à dépasser (ni à atteindre) quel que soit la perfection technique de la machine.

Remarque :

Un moteur qui fonctionne selon le cycle de Carnot a un rendement maximal mais présente l'inconvénient d'être très compliqué (donc très coûteux) à réaliser, pour des raisons techniques et non théoriques (isothermes difficiles à assurer, moteur encombrant,...etc). Pour cela, on préfère fabriquer des moteurs ayant un rendement plus faible mais plus simples (moins chers) à mettre en œuvre.

8.4 Le cycle d'Otto ou de Beau de rochas (1862) :

C'est le cycle théorique selon lequel fonctionne un moteur à essence à 4 temps. L'apport de chaleur (Q_c) se fait à volume constant (et non pas à T constante). Ce cycle se compose de deux transformations isochores (2-3 et 4-1) et de deux transformations adiabatiques (1-2 et 3-4) que l'on supposera réversibles. L'allure du cycle d'Otto dans le diagramme de Clapeyron (P,v) ou le diagramme entropique (T,s) est illustrée sur la Figure 8.3.

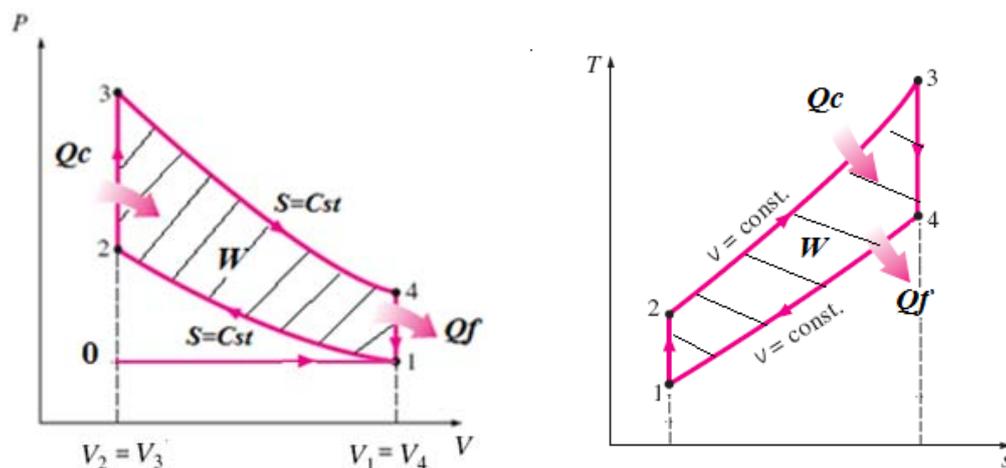


Figure 8.3 :Le cycle d'Otto

a) Les différentes étapes du cycle

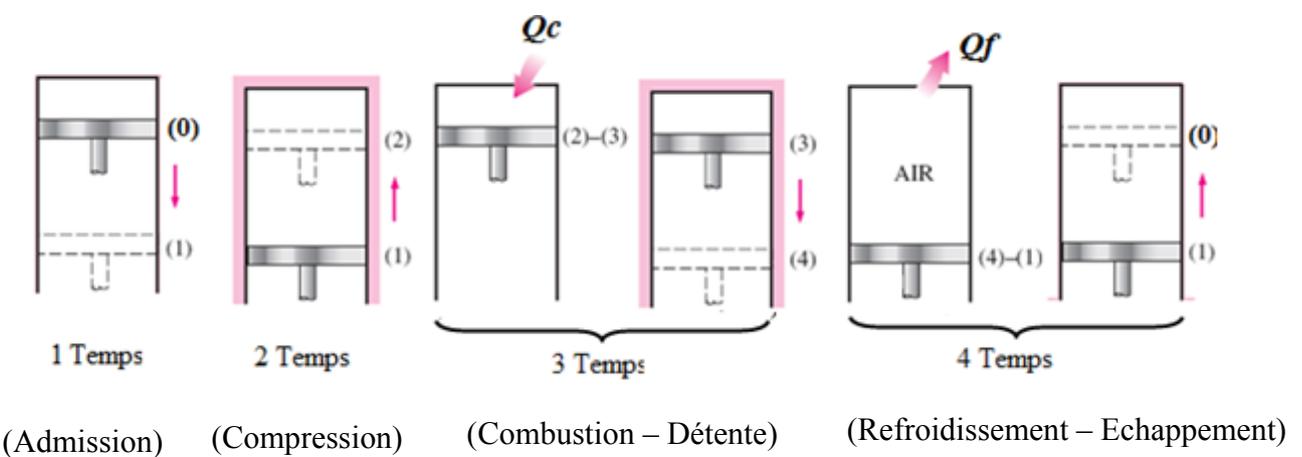
0-1	Admission : aspiration du mélange air + essence (ce n'est pas une transformation au sens thermodynamique)
1-2	Compression isentropique ($Q_{12}=0$) $W_{is}^C = W_{12} = \Delta u_{12} = C_v(T_2 - T_1) > 0$ $T_2 = (a^{\gamma-1})T_1$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
2-3	Apport de chaleur (combustion) à volume constant ($W_{23}=0$) $Q_C = \Delta u_{23} = C_v(T_3 - T_2) = C_v T_2(T_3/T_2 - 1) > 0$
3-4	Détente isentropique ($Q_{34}=0$) $W_{is}^D = W_{34} = \Delta u_{34} = C_v(T_4 - T_3) < 0$ $T_3 = (a^{\gamma-1})T_4$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
4-1	Refroidissement isochore ($W_{41}=0$) $Q_f = \Delta u_{41} = C_v(T_1 - T_4) = -C_v T_1(T_4/T_1 - 1) < 0$
1-0	Echappement : évacuation des gaz brûlés

γ : la constante adiabatique du fluide moteur ($= C_p/C_v$)

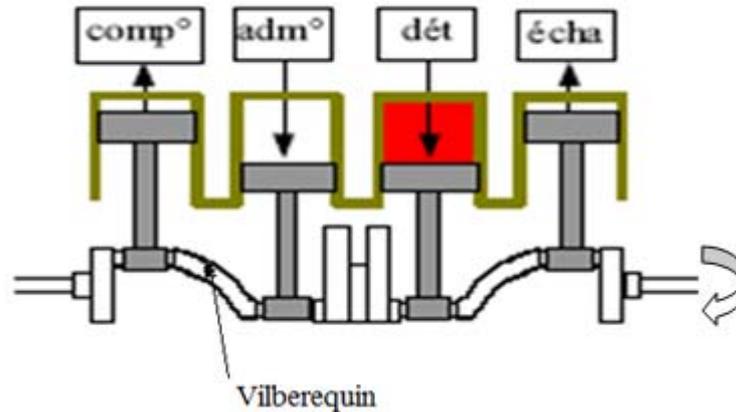
a : le taux de compression ($= V_1/V_2 = V_3/V_4 > 1$), c'est un paramètre de construction du cylindre moteur

Remarque :

- Les transformations citées ci-dessus vont avoir lieu à l'intérieur du cylindre moteur, elles correspondent aux 4 temps suivants :



- Un seul cylindre moteur ne peut pas produire un mouvement de rotation (du vilebrequin) continue, ce qui nécessite la présence de trois autres cylindres qui travaillent chacun sur un temps différent :



b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12} + W_{34} = -(Q_c + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_c
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - a^{1-\gamma}$

Remarque :

Le rendement thermique du cycle d’Otto ne dépend que du taux de compression (**a**) et de la constante adiabatique (γ). Pour un fluide moteur donné, plus (**a**) est grand, plus le rendement thermique est élevé (Figure 8.4) :

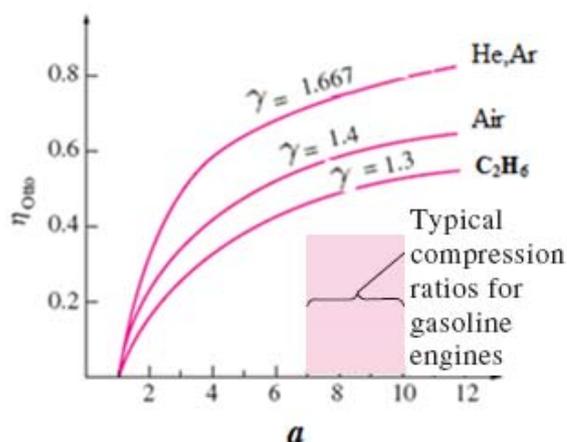


Figure 8.4 : Le rendement thermique du cycle Otto en fonction du taux de compression **a**

Application numérique : $P_1=1 \text{ bar}$, $T_1=55^\circ\text{C}$ et $\gamma=1,33$

a	T_2 ($^\circ\text{C}$)	T_3	T_4	P_2 (bar)	P_3	P_4	η_{th} (%)
4	245	3251	1957	6,3	43,0	6,8	36,7
6	319	3222	1662	10,8	63,9	5,9	44,6
8	378	3375	1564	15,9	89,0	5,6	49,6
10	428	3444	1465	21,4	113,3	5,3	53,2

8.5 Le cycle Diésel

C'est le cycle théorique selon lequel fonctionne un moteur Diesel à 4 temps. L'apport de chaleur (Q_c) se fait à pression constante. Ce cycle se compose d'une transformation isobare (2-3), une transformation isochore (4-1) et de deux transformations adiabatiques (1-2 et 3-4) que l'on supposera réversibles. L'allure de ce cycle dans le diagramme de Clapeyron (P,v) ou le diagramme entropique (T, s) est illustrée sur la Figure 8.5

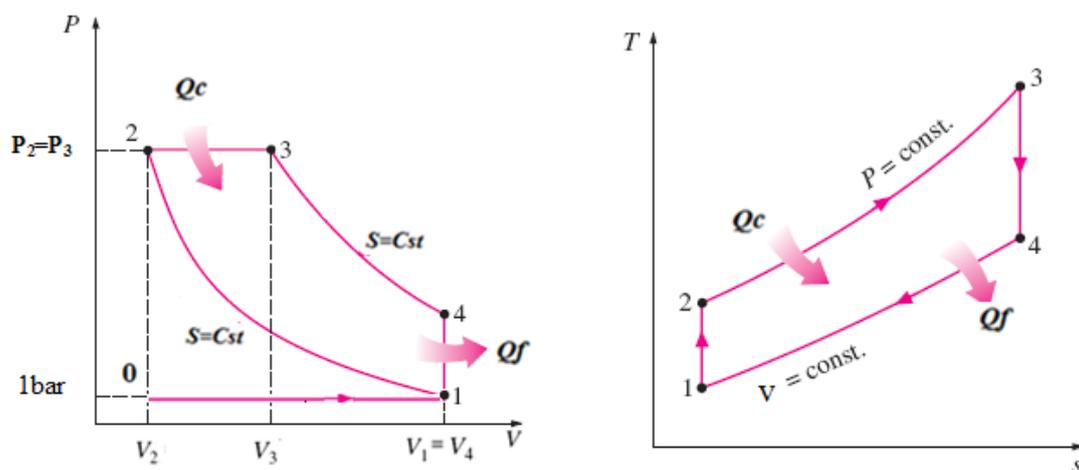


Figure 8.5 : Représentation du cycle Diesel sur le diagramme (P,V) et (T,S)

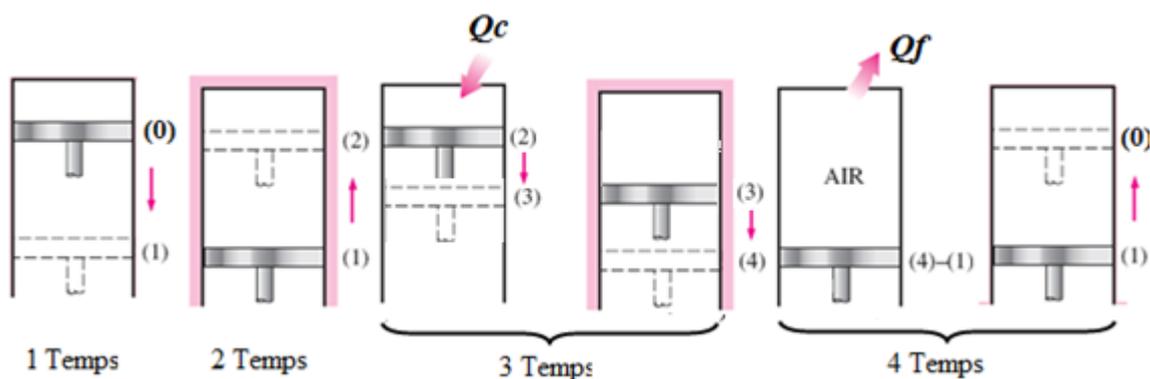
a) Les différentes étapes du cycle

0-1	Admission d'air seul
1-2	Compression isentropique ($Q_{12}=0$) $W_{is}^c = W_{12} = \Delta u_{12} = C_v(T_2 - T_1) > 0$ $T_2 = (a^{\gamma-1})T_1$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
2-3	Apport de chaleur (combustion) à pression constante: injection de gasoil $Q_c = \Delta h_{23} = C_p(T_3 - T_2) = C_p T_2(T_3/T_2 - 1) > 0$ $W_{23} = \Delta u_{23} - Q_c = (C_v - C_p)(T_3 - T_2) < 0$ $T_3/T_2 = V_3/V_2 = b$ (équation caractéristique d'une transformation isobare)
3-4	Détente isentropique ($Q_{34}=0$) $W_{is}^D = W_{34} = \Delta u_{34} = C_v(T_4 - T_3) < 0$ $T_3 = (b/a)^{1-\gamma} T_4$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
4-1	Refroidissement isochore ($W_{41} = 0$) $Q_f = \Delta u_{41} = C_v(T_1 - T_4) = -C_v T_1(T_4/T_1 - 1) < 0$
1-0	Echappement : évacuation des gaz brûlés

a : le taux de compression ($= V_1/V_2 > 1$)

b : le taux d'injection ($= V_3/V_2 > 1$)

Les transformations qui composent le cycle Diésel correspondent aux 4 temps suivants :



(Admission) (Compression) (Combustion – Détente) (Refroidissement – Echappement)

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12} + W_{34} + W_{23} = -(Q_C + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_C
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_C} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_C} = 1 - \frac{1}{\gamma} (a^{1-\gamma}) \frac{b^\gamma - 1}{b - 1}$

Application numérique : $P_1 = 1 \text{ bar}$, $T_1 = 55^\circ\text{C}$, $\gamma = 1,4$ et $b = 2$

a	T_2 ($^\circ\text{C}$)	T_3	T_4	P_2 (bar)	P_3	P_4	η_{th} (%)
18	769	1811	593	57,2	57,2	2,64	63,1
19	792	1857	593	61,7	61,7	2,64	63,9
20	814	1901	593	66,3	66,3	2,64	64,7
22	856	1986	593	75,7	75,7	2,64	66

Les valeurs usuelles du taux de compression a sont entre 14 et 20. Celles du rapport du taux d'injection b entre 2 et 2.5. Le rendement thermique est usuellement compris entre 60 et 65%.

L'évolution du rendement thermique du cycle Diésel en fonction de a et b est donnée par la figure 8.6

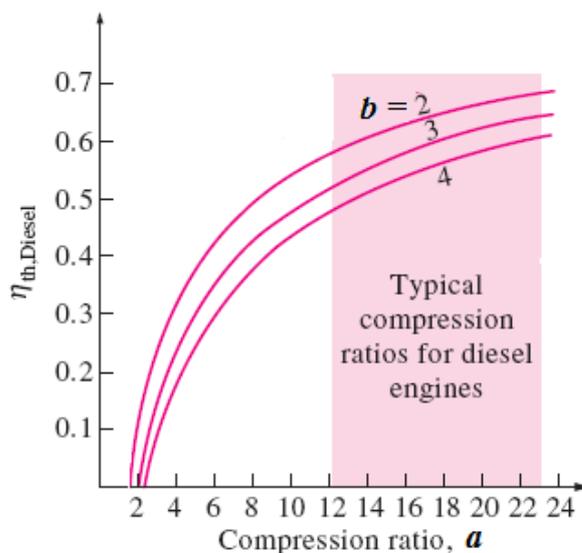


Figure 8.6 : Rendement thermique du cycle Diésel en fonction du taux de compression a et d'injection b

a) Les différentes étapes du cycle

0-1	Admission.
1-2	Compression isentropique ($Q_{12}=0$) $W_{is}^c = W_{12} = \Delta u_{12} = C_v(T_2 - T_1) > 0$ $T_2 = (a^{\gamma-1})T_1$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
2-3	Apport de chaleur (combustion) à volume constant ($W_{23}=0$) $Q_{C1} = \Delta u_{23} = C_v(T_3 - T_2) = C_v T_2(T_3/T_2 - 1) > 0$ $T_3/T_2 = P_3/P_2 = r$ (équation caractéristique d'une transformation isobare)
3-4	Apport de chaleur (combustion) à pression constante $Q_{C2} = \Delta h_{34} = C_p(T_4 - T_3) = C_p T_2(T_4/T_2 - T_3/T_2) > 0$ $W_{34} = \Delta u_{34} - Q_{C2} = (C_v - C_p)(T_4 - T_3) < 0$
4-5	Détente isentropique ($Q_{45}=0$) $W_{is}^D = W_{45} = \Delta u_{45} = C_v(T_5 - T_4) < 0$ $T_4 = (V_4/V_5)^{1-\gamma} T_5 = (b/a)^{1-\gamma} T_5$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
5-1	Refroidissement isochore ($W_{51}=0$) $Q_f = \Delta u_{51} = C_v(T_1 - T_5) = -C_v T_1(T_5/T_1 - 1) < 0$ $T_5/T_1 = P_5/P_1 = r b^{\gamma}$
1-0	Echappement : évacuation des gaz brûlés

a : le taux de compression ($= V_1/V_2 > 1$)

b : le taux d'injection ($= V_4/V_3 > 1$)

r : le rapport de pression ($= P_3/P_2 > 1$)

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12} + W_{34} + W_{45} = -(Q_{C1} + Q_{C2} + Q_f)$
Energie coûteuse	$Q_C = Q_{C1} + Q_{C2}$
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_C} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_C} = 1 - (a^{1-\gamma}) \left[\frac{r b^{\gamma} - 1}{r - 1 + \gamma r (b - 1)} \right]$

Application numérique : $P_1 = 1 \text{ bar}$, $T_1 = 55^\circ\text{C}$, $\gamma = 1,4$ et $b = 2$

a	r	T_2 ($^\circ\text{C}$)	T_3	T_4	T_5	P_2 (bar)	P_3	P_5	η_{th} (%)
8	5,6	378	3375	7023	4345	15,9	89	14,1	45,3
10	5,3	428	3444	7160	4097	21,4	113,3	13,3	49,2
18	5	769	4938	10150	4055	57,2	286	13,2	65,1
20	5	814	5163	10598	4055	66,3	331,4	13,2	66,5

8.7 Le cycle de Joule-Brayton

C'est le cycle théorique selon lequel fonctionne la plupart des turbines à gaz (Fig. 8.10). Ce cycle est composé de deux transformations isentropiques (1-2s) et (3-4s) et deux transformations isobares réversibles (2s-3) et (4s-1) (voir Fig. 8.9):

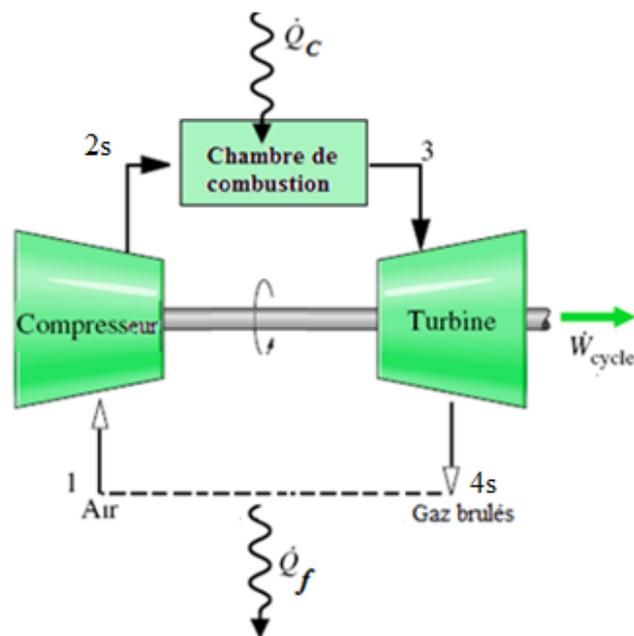


Figure 8.9 : Schéma simplifié d'une turbine à gaz

\dot{Q}_C : Puissances thermiques échangées avec la source chaude, [Kw].

\dot{Q}_f : Puissances thermiques échangées avec la source froide, [Kw].

\dot{W}_{cycle} : Puissance mécanique du cycle, [Kw].

$$\dot{Q}_C = Q_C \cdot \dot{m}, \quad \dot{Q}_f = Q_f \cdot \dot{m} \quad \dot{W}_{cycle} = W_{cycle} \cdot \dot{m}$$

\dot{m} : Débit massique du fluide moteur, [Kg/s]

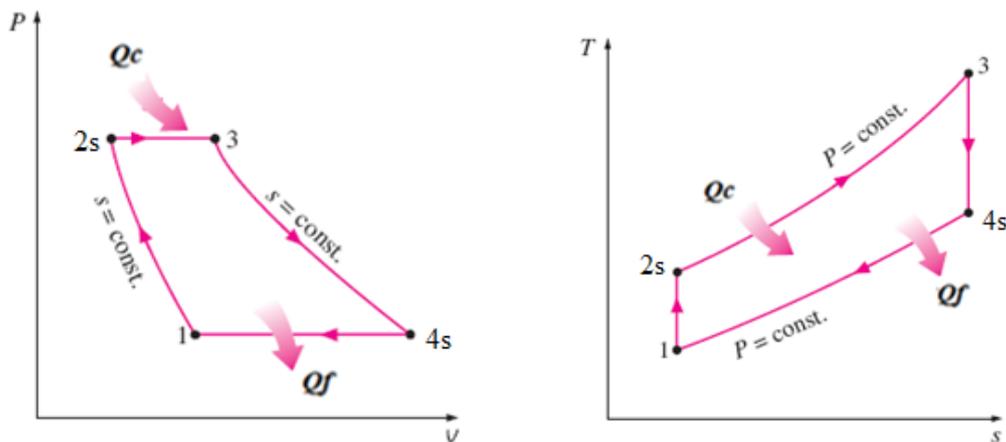


Figure 8.10 : Le cycle réversible de Joule -Brayton

a) Les différentes étapes du cycle

1-2s	Compression isentropique ($Q_{12s}=0$) $W_{is}^c = W_{12s} = \Delta h_{12s} = C_p(T_{2s} - T_1) > 0$ $T_{2s} = \lambda^{(\gamma-1)/\gamma} T_1$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
2-3	Apport de chaleur (combustion) à pression constante ($W_{23}=0$, système ouvert) $Q_c = \Delta h_{2s3} = C_p(T_3 - T_{2s}) = C_p T_{2s}(T_3/T_{2s} - 1) > 0$
3-4s	Détente isentropique ($Q_{34s}=0$) $W_{is}^D = W_{34s} = \Delta h_{34s} = C_p(T_{4s} - T_3) < 0$ $T_3 = \lambda^{(\gamma-1)/\gamma} T_{4s}$ (équation caractéristique d'une transformation isentropique)
4s-1	Refroidissement isobare ($W_{4s1}=0$, système ouvert) $Q_f = \Delta h_{4s1} = C_p(T_1 - T_{4s}) = -C_p T_1(T_{4s}/T_1 - 1) < 0$

λ : le rapport de pression ($= P_2/ P_1$)

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12s} + W_{34s} = -(Q_c + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_c
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \lambda^{(1-\gamma)/\gamma}$

Remarque :

Le rendement thermique du cycle augmente avec le rapport de pression $\lambda = P_2/P_1$ (Fig. 8.11) :

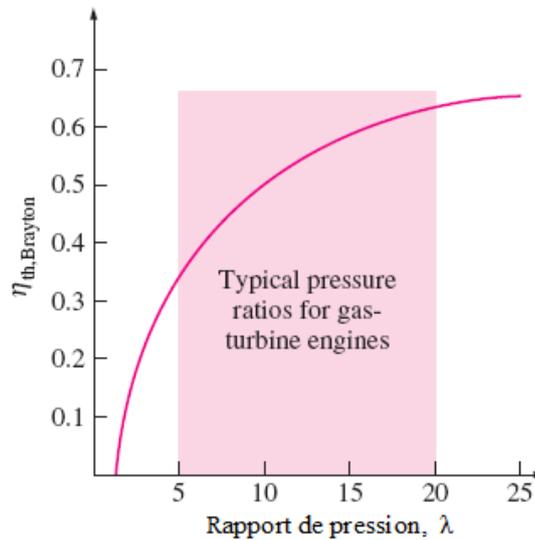


Figure 8.11 : Le rendement thermique du cycle Joule Brayton en fonction du rapport de pression, λ

8.7.3 Le cycle de Joule-Brayton avec irréversibilités

Supposons maintenant que le cycle de Brayton (Fig. 8.12) comporte une compression irréversible (adiabatique) (1-2), de rendement isentropique de compression :

$$\eta_{is}^C = \frac{\text{travail réversible}}{\text{travail irréversible}} = \frac{W_{is}^C}{W^C} = \frac{T_{2s} - T_1}{T_2 - T_1} < 1$$

et une détente irréversible (3-4), de rendement isentropique de détente :

$$\eta_{is}^D = \frac{\text{travail irréversible}}{\text{travail réversible}} = \frac{W^D}{W_{is}^D} = \frac{T_4 - T_3}{T_{4s} - T_3} < 1$$

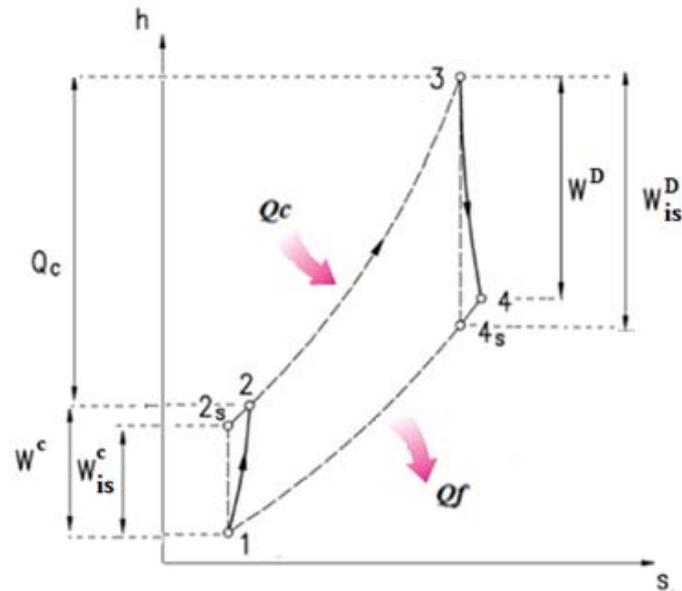


Figure 8.12: Le cycle irréversible de Joule Brayton

a) Les différentes étapes du cycle

1-2	Compression adiabatique ($Q_{12}=0$) $W^c = W_{12} = \Delta h_{12} = C_p(T_2 - T_1) > 0$ $W^c = W_{is}^c / \eta_{is}^c$
2-3	Apport de chaleur (combustion) à pression constante ($W_{23}=0$, système ouvert) $Q_c = \Delta h_{23} = C_p(T_3 - T_2)$
3-4	Détente adiabatique ($Q_{34}=0$) $W^d = W_{34} = \Delta h_{34} = C_p(T_4 - T_3) < 0$ $W^d = \eta_{is}^d W_{is}^d$
4-1	Refroidissement isobare ($W_{41}=0$, système ouvert) $Q_f = \Delta h_{41} = C_p(T_1 - T_4) < 0$

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12} + W_{34} = -(Q_c + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_c
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$

8.7.4 Amélioration du cycle de Joule-Brayton

Il existe plusieurs façons d'améliorer le cycle de Joule (c'est à dire augmentation du rendement thermique)

8.7.4.1 Cycle à régénération

La régénération (Fig. 8.13) consiste à récupérer la chaleur des gaz chauds à la sortie de la turbine, par l'intermédiaire d'un régénérateur (échangeur de chaleur), pour chauffer les gaz après la compression et avant la combustion (ce qui n'est possible que si $T_{4s} > T_{2s}$) :

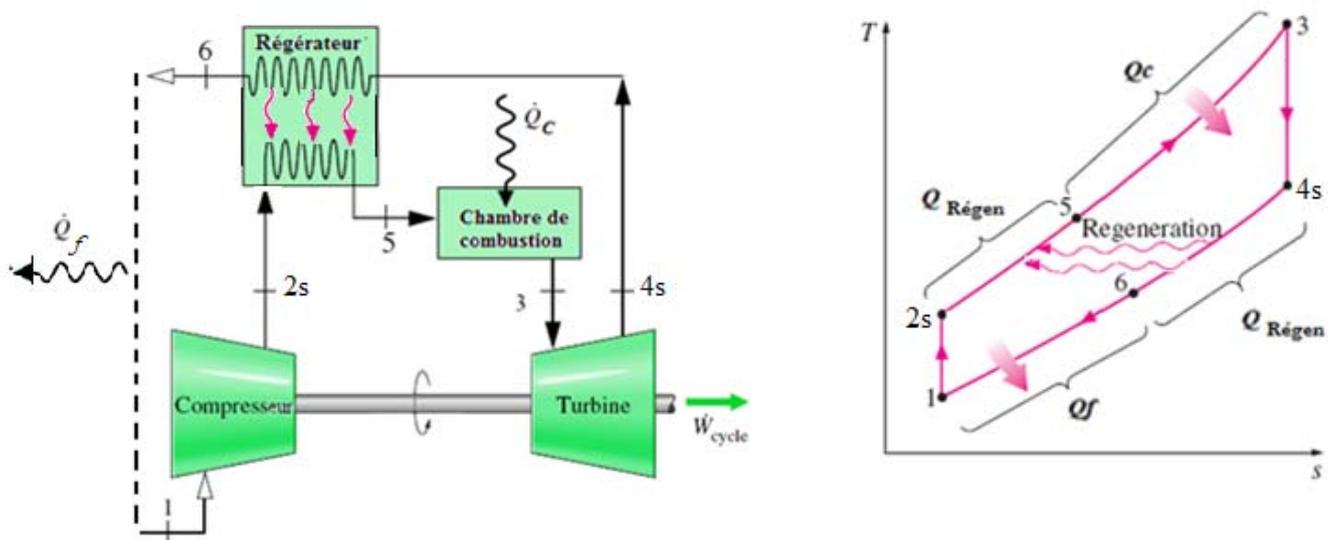


Figure 8.13 : Le cycle de Joule Brayton avec régénération

a) Les différentes étapes du cycle

1-2s	Compression isentropique ($Q_{12s}=0$) $W_{is}^c = W_{12s} = \Delta h_{12s} = C_p(T_{2s} - T_1) > 0$
2s-5	Préchauffement (isobare) de l'air dans le régénérateur (récupération de la chaleur) $Q_{Rég} = \Delta h_{2s5} = C_p(T_5 - T_{2s}) > 0$
5-3	Apport de chaleur (combustion) à pression constante ($W_{53}=0$, système ouvert) $Q_C = \Delta h_{53} = C_p(T_3 - T_5) > 0$
3-4s	Détente isentropique ($Q_{34s}=0$)

	$W_{is}^D = W_{34s} = \Delta h_{34s} = C_p(T_{4s} - T_3) < 0$
4s-6	Prérefroidissement (isobare) des gaz brulés dans le régénérateur $Q_{Rég} = \Delta h_{4s6} = C_p(T_6 - T_{4s}) < 0$
6-1	Refroidissement isobare ($W_{61} = 0$, système ouvert) $Q_f = \Delta h_{61} = C_p(T_1 - T_6) < 0$

λ : le rapport de pression ($= P_2 / P_1$)

b) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12s} + W_{34s} = -(Q_C + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_C
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_C} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_C}$

8.7.4.2 Cycle avec fractionnement de la détente

Le principe est d'effectuer une surchauffe intermédiaire entre plusieurs détente adiabatiques de taux de détente moindre.

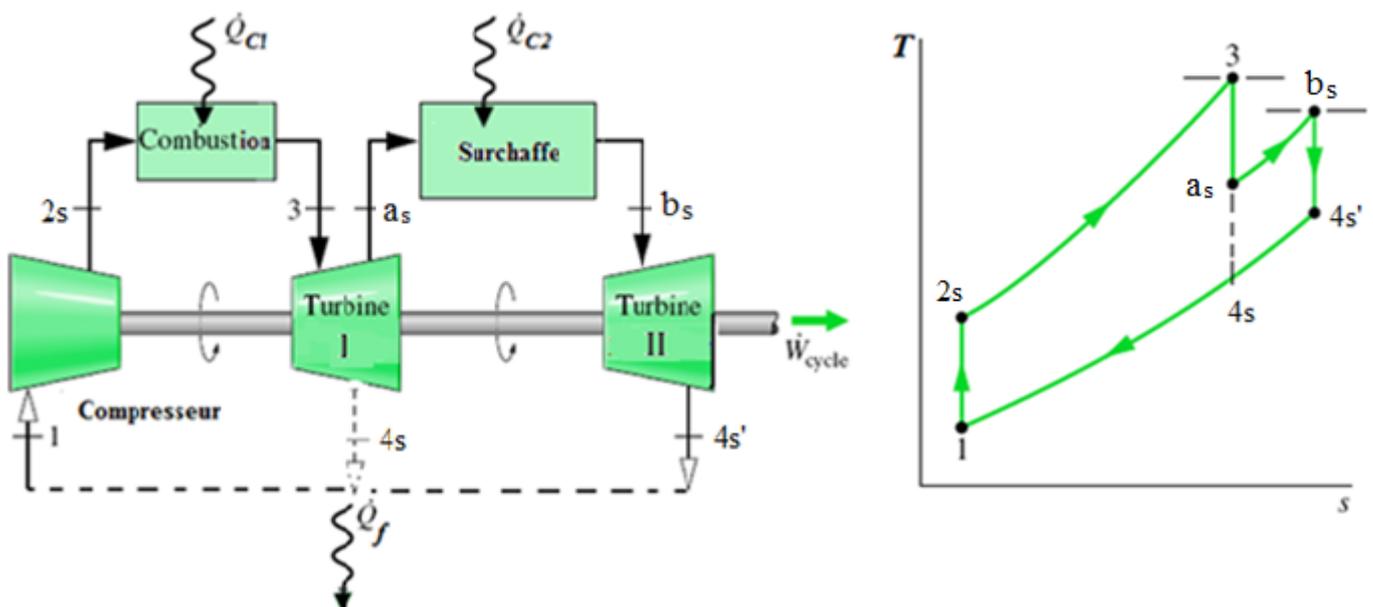


Figure 8.14 : Le cycle de Joule Brayton avec fractionnement de la détente

a) Les différentes étapes du cycle

1-2s	Compression isentropique ($Q_{12s}=0$) $W_{is}^c = W_{12s} = \Delta h_{12s} = C_p(T_{2s} - T_1) > 0$
2s-3	Apport de chaleur (combustion) à pression constante ($W_{2s3} = 0$, système ouvert) $Q_{c1} = \Delta h_{2s3} = C_p(T_3 - T_{2s}) > 0$
3-a _s	Détente isentropique dans le 1 ^{er} étage de la turbine ($Q_{3as} = 0$) $W_{is}^D = W_{3as} = \Delta h_{3as} = C_p(T_{as} - T_3) < 0$
a _s -b _s	Détente isentropique dans le 2 ^{eme} étage de la turbine ($Q_{asbs} = 0$) $W_{is}^D = W_{3as} = \Delta h_{3as} = C_p(T_{as} - T_3) < 0$
b _s -4s'	Prérefroidissement (isobare) des gaz brulés dans le régénérateur $Q_{Rég} = \Delta h_{4s6} = C_p(T_6 - T_{4s}) < 0$
4s'-1	Refroidissement isobare ($W_{61}=0$, système ouvert) $Q_f = \Delta h_{61} = C_p(T_1 - T_6) < 0$

λ : le rapport de pression ($= P_2/ P_1$)

c) Le bilan du cycle

Energie utile	$W_{utile} = W_{cycle} = W_{12s} + W_{34s} = -(Q_c + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_c
Rendement thermique du cycle	$\eta_{th} = \left \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$

8.7.4.3 Cycle avec fractionnement de la compression

Le principe est d'effectuer un refroidissement intermédiaire entre plusieurs compressions adiabatiques de taux de compression moindre

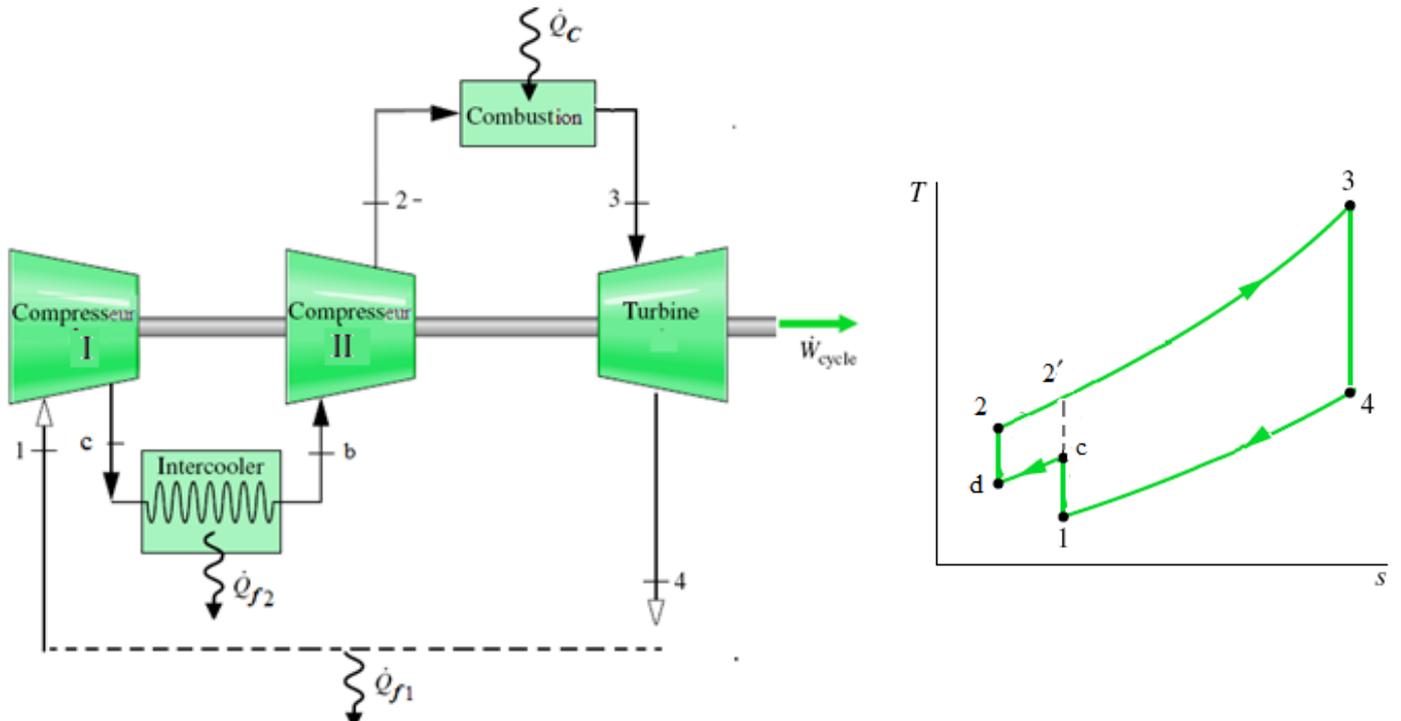
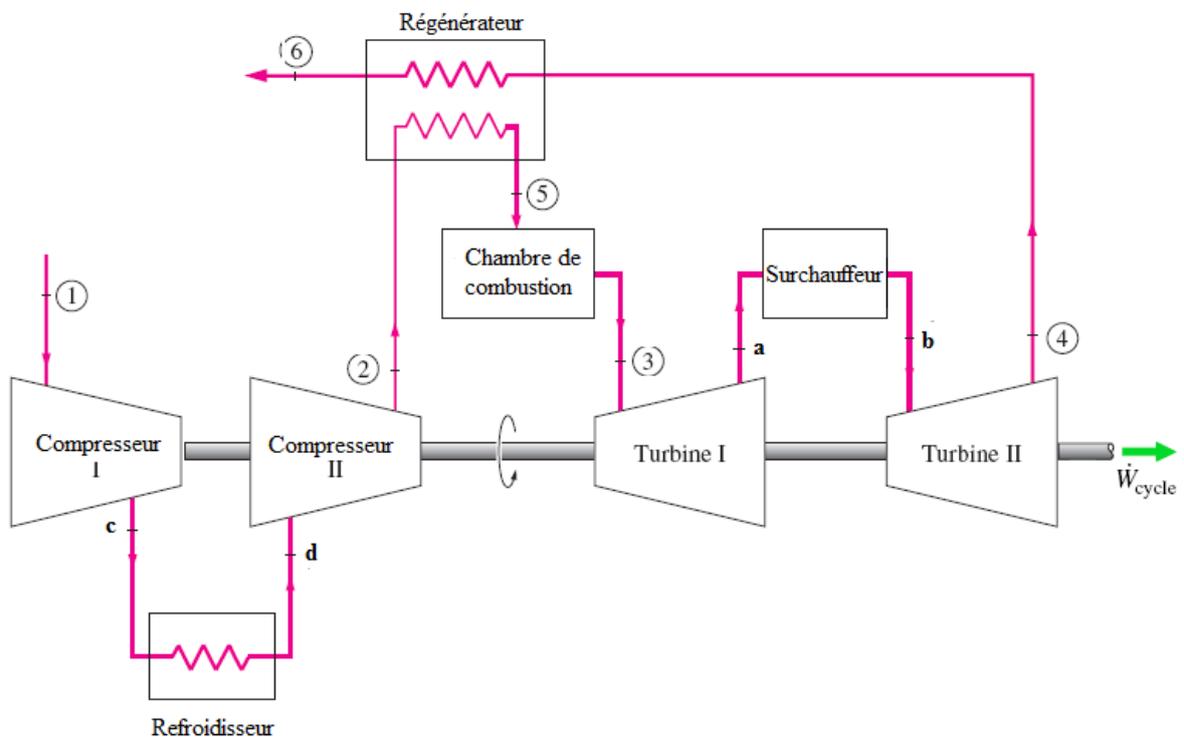


Figure 8.15 : Cycle de Joule avec fractionnement de la compression

Remarque :

Le Cycle de Joule comportant les trois améliorations à la fois est donné par la figure ci-dessus :



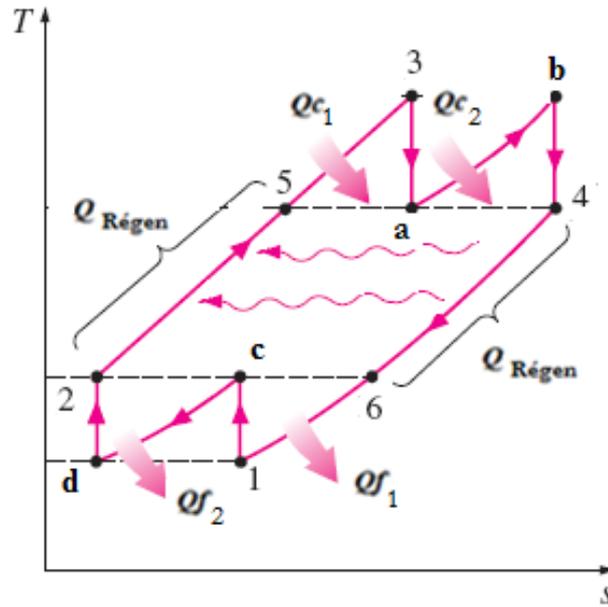


Figure 8.16 : Cycle de Joule avec régénération et fractionnement de la détente et de la compression

8.8 Cycle de Stirling et d'Ericsson

Les cycles de Stirling et d'Ericsson correspondent à des machines quasi mythiques que nous ne savons pas vraiment construire de façon opérationnellement utile. Ces cycles ont permis d'introduire certains concepts importants (exp: régénération) qui ont permis d'améliorer le rendement de vraies machines.

- Le cycle de Stirling se compose de 2 transformations isothermes (1-2), (3-4) et de 2 transformations isochores (2-3), (4-1) :

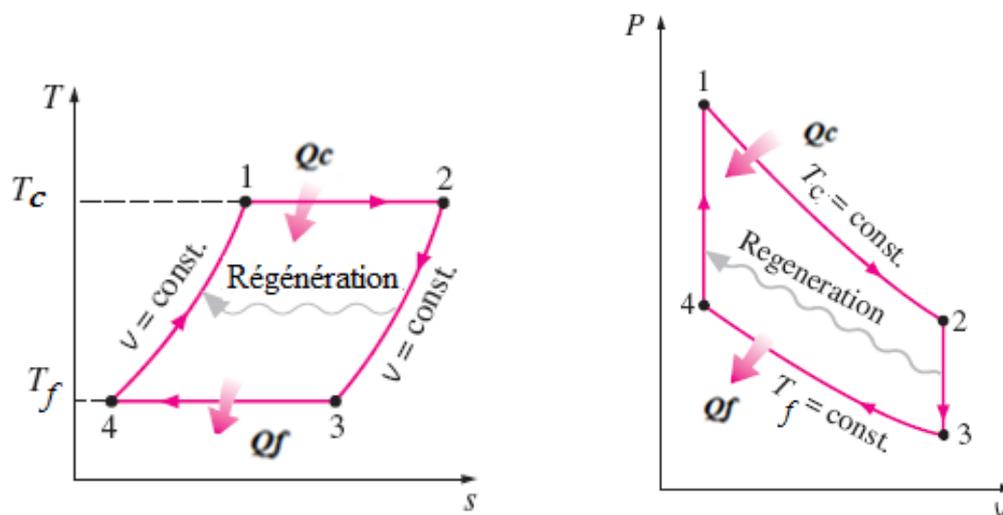


Figure 8.17 Cycle de Stirling

- Le cycle d'Ericsson se compose de 2 transformations isothermes (1-2), (3-4) et de 2 transformations isobares (2-3), (4-1) :

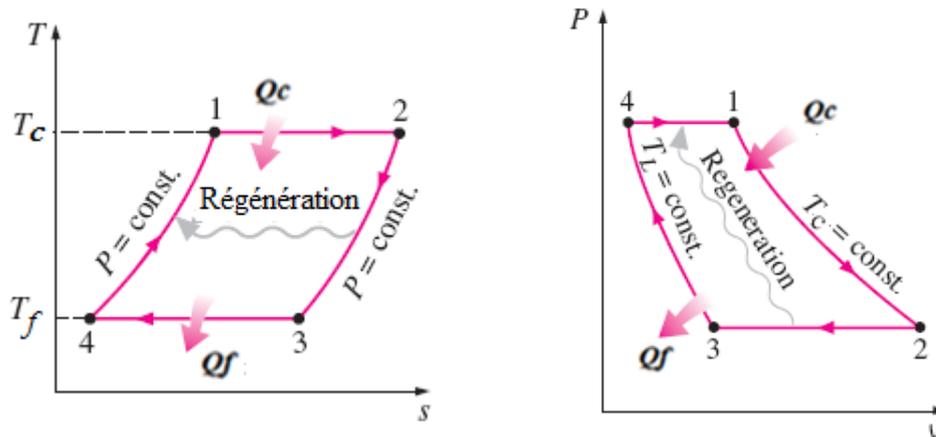


Figure 8.18 Cycle d'Ericsson

La régénération est dite parfaite si la totalité de la quantité de chaleur Q_{23} est récupérée totalement le long de la détente (4-1).

Le rendement thermique du cycle de Stirling et d'Ericsson sont tels que :

$$\eta_{th\ Stirling} = \eta_{th\ Ericsson} = 1 + Q_f/Q_C = 1 - T_f/T_C$$

CH 9 : CHANGEMENT DE PHASE DES CORPS PURS

9.1 Définition de phase et changement de phase

- On appelle phase d'un système toute partie homogène (ou état physique) en équilibre. Les paramètres de l'équilibre seront la pression et la température. Il y a quatre phases de la matière : a)-Solide b)-Liquide c)-Gaz d)-Plasma

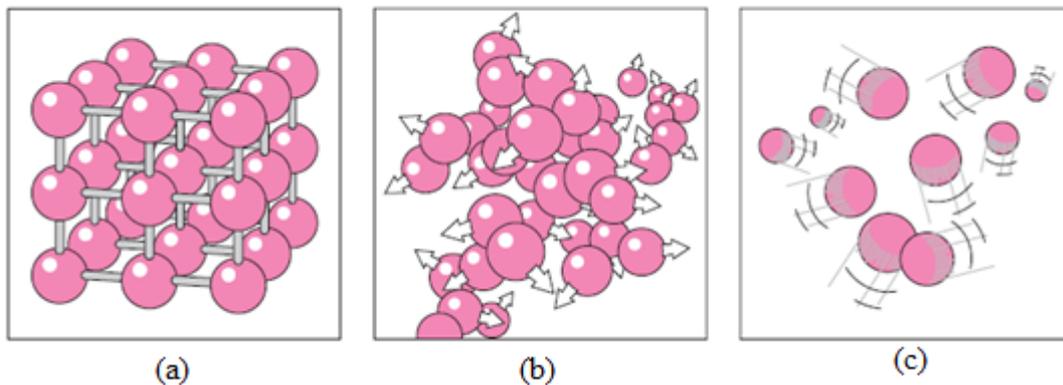


Figure 9.1 Trois états de la matière

Remarque :

Le plasma est un état de la matière plus dilué que le gaz. Il est caractérisé par un désordre plus grand que celui du gaz, puisque même les électrons et les ions ne sont plus liés mais se déplacent librement les uns par rapport aux autres.

- Le passage d'une phase à une autre (Fig. 9.2) s'appelle **changement de phase** (ou **changement d'état**) qui s'accompagne, pour un corps pur, d'un échange de chaleur sans variation de pression et de température : $S \rightleftharpoons L$, $L \rightleftharpoons V$, $S \rightleftharpoons V$

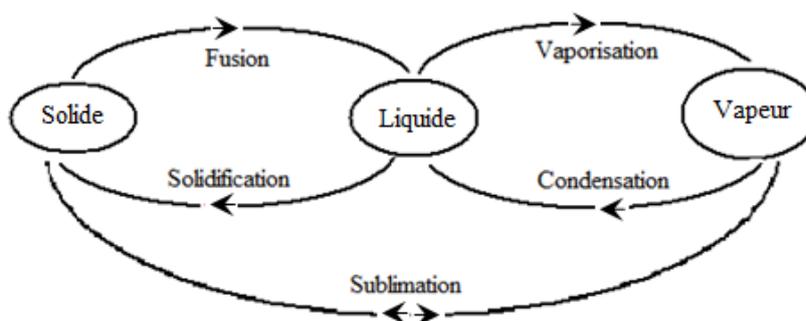


Figure 9.2 : Les différents changements de phase de la matière

Expérience :

Cette expérience a pour but de montrer le changement de phase d'un gaz réel, chose qui ne peut être observé pour un gaz parfait. Pour cela on comprimé isothermiquement (à T_{ambiante}) un gaz pur (CO_2 par exemple) dans un cylindre. Si le gaz est parfait, il va suivre la loi $PV=nRT=Cst$ et on devrait observer une hyperbole dans le diagramme (P,V) (voir Fig.9.3). En fait l'expérience nous montre qu'il n'en est pas vraiment ainsi : en comprimant isothermiquement le CO_2 , on observe des paliers de pression. Le 1^{er} palier correspond à la transition vapeur-liquide (liquéfaction), pour laquelle la compression ne modifie plus la pression du gaz ($P_s=Cst$) mais son état. Une fois le gaz devenu entièrement liquide, la compression permet à nouveau d'augmenter la pression du liquide ($V \approx Cst$, liquide est presque incompressible) jusqu'à l'obtention du 2^{ème} palier de pression où l'on assiste à une autre transition solide-liquide (solidification). On observe le même phénomène si on détend isothermiquement le CO_2 initialement à l'état solide. Dans ce cas on passera d'abord par le 2^{ème} palier (fusion) puis le 1^{ère} Palier (vaporisation).

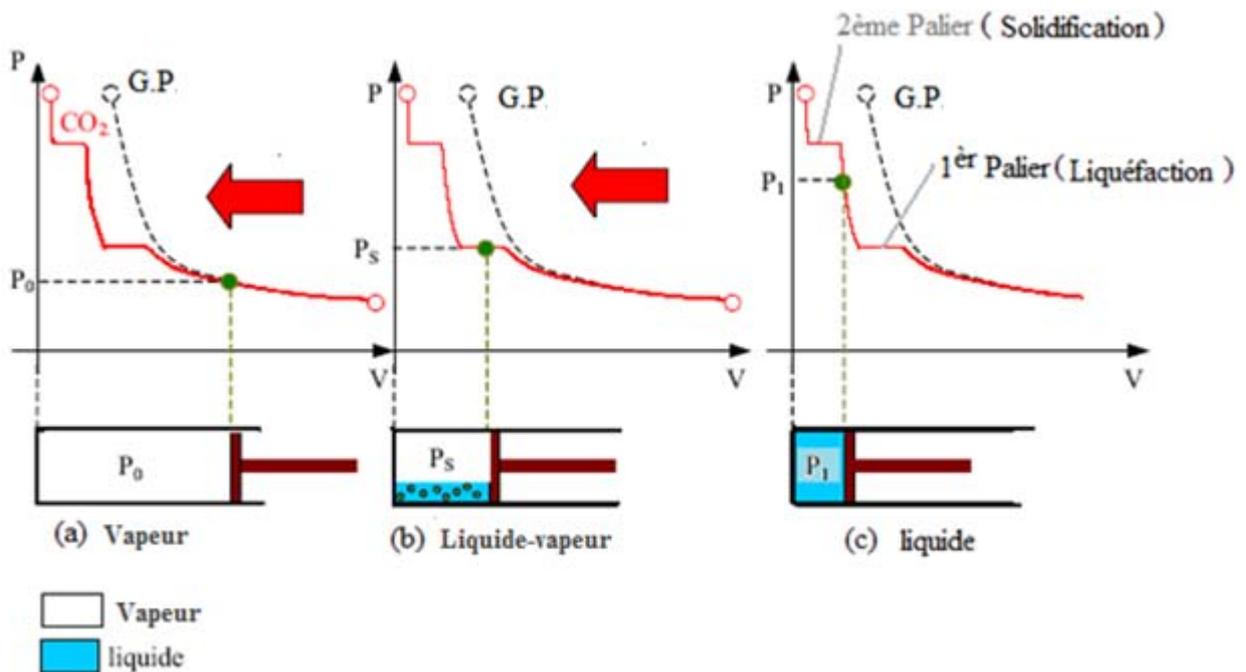


Figure 9.3 Changement de phase d'un gaz réel lors d'une compression ou détente isotherme

9.2 Diagrammes d'état des gaz réels

9.2.1 Diagramme (P, T, V)

De même que pour le gaz parfait, on peut voir dans l'espace (P, V, T) la surface caractéristique d'un gaz réel donnée par la figure 9.4 :

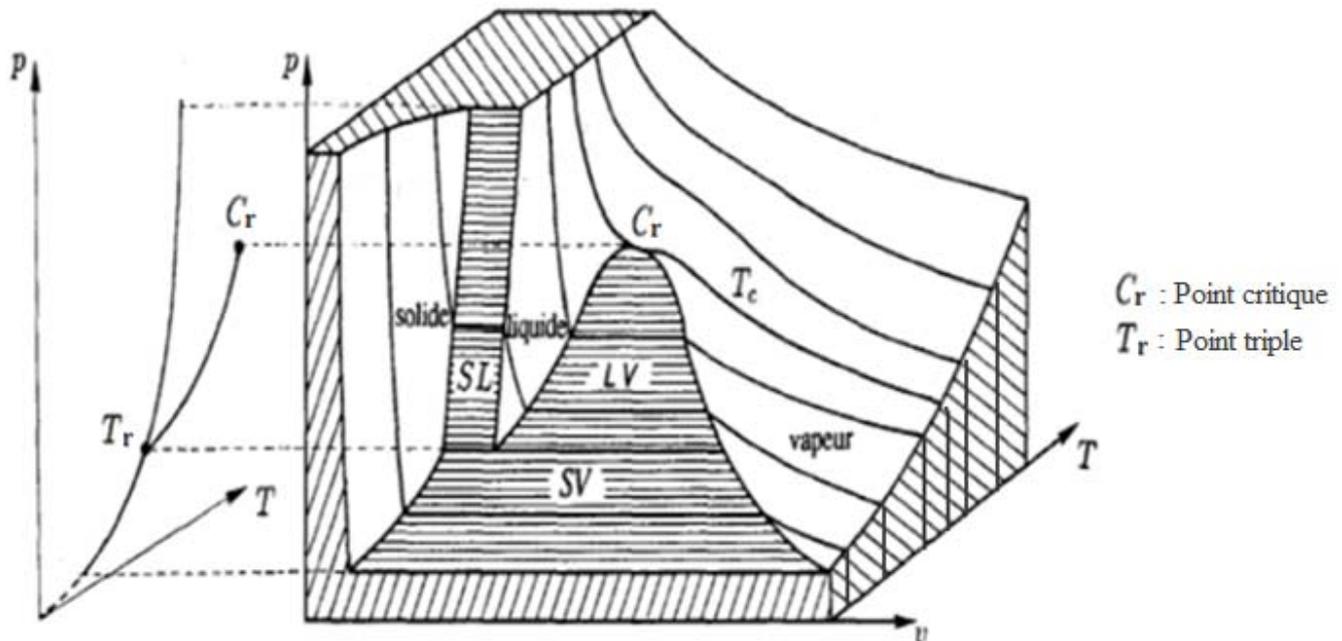


Figure 9.4 Surface caractéristique d'un gaz réel

La projection de cette surface permet d'avoir plusieurs diagrammes avec lesquels on travaille le plus souvent (diagrammes (P, T) et (P, V)).

9.2.2 Diagramme (P, T)

Le diagramme d'équilibre (Fig. 9.5) est composé de 3 branches qui délimitent les trois phases de la matière :

- Branche BA : courbe d'équilibre S-V
- Branche BD : courbe d'équilibre S-L, la pente de cette branche est positive ou négative
- Branche BC : courbe d'équilibre L-V

Le point triple est un point pour lequel les trois phases de la matière S-L-V existent en même temps.

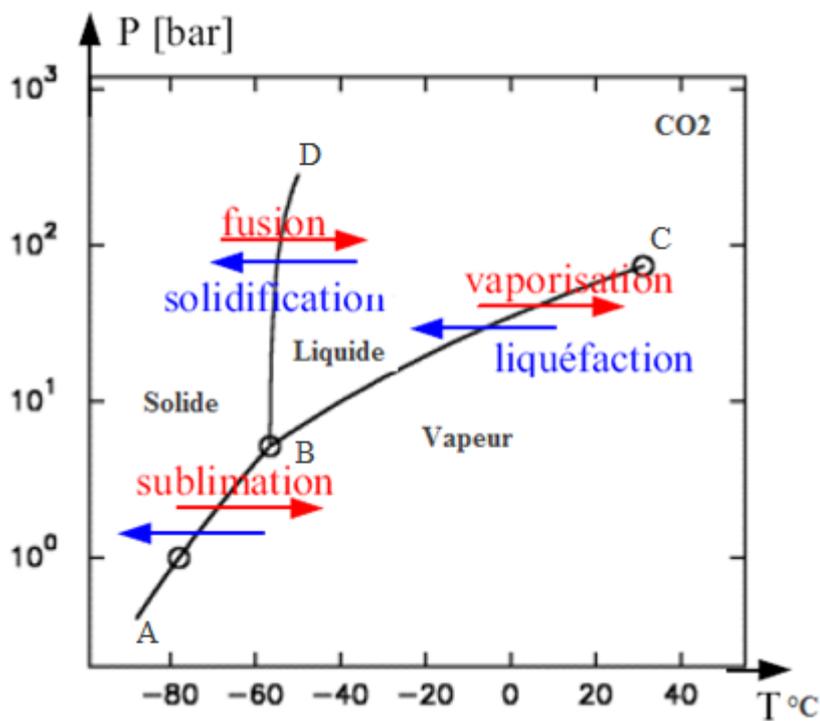
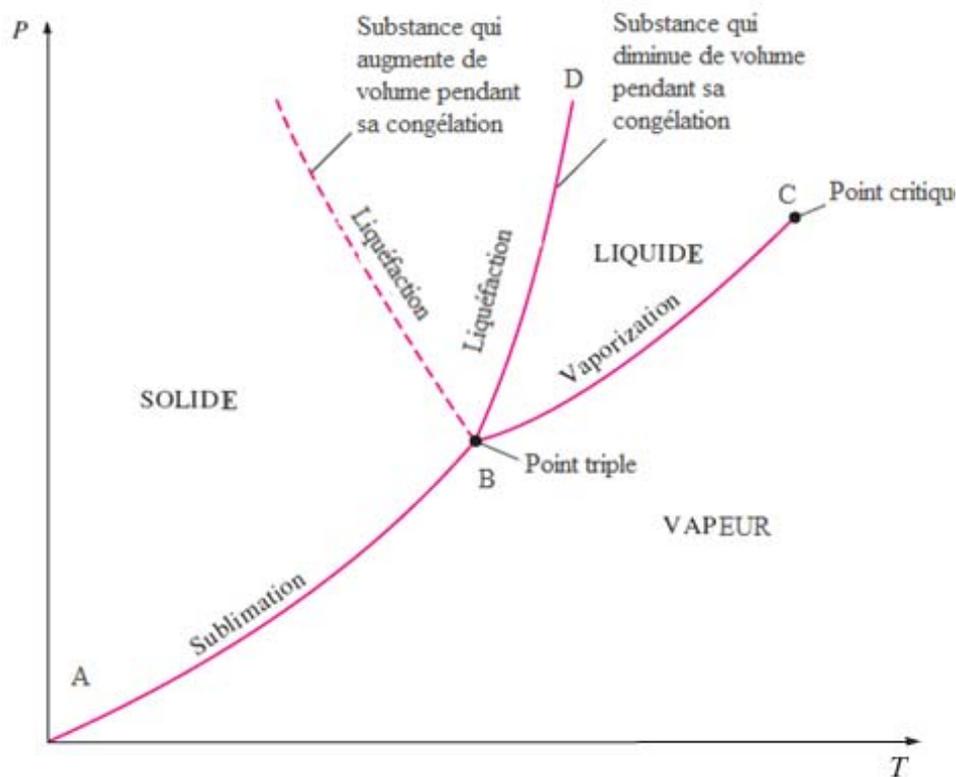


Figure 9.5 Diagramme de phase d'un corps pur dans le plan (T, P)

9.2.3 Diagramme (P, V)

Sur le diagramme (P, V) on observe les courbes de saturation solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur. La courbe de saturation qui nous intéresse le plus dans ce chapitre est la courbe de saturation Liquide-vapeur, qui est sous forme d'une cloche dans la figure 9.6. Plus de détails, concernant cette courbe, seront donnés ultérieurement.

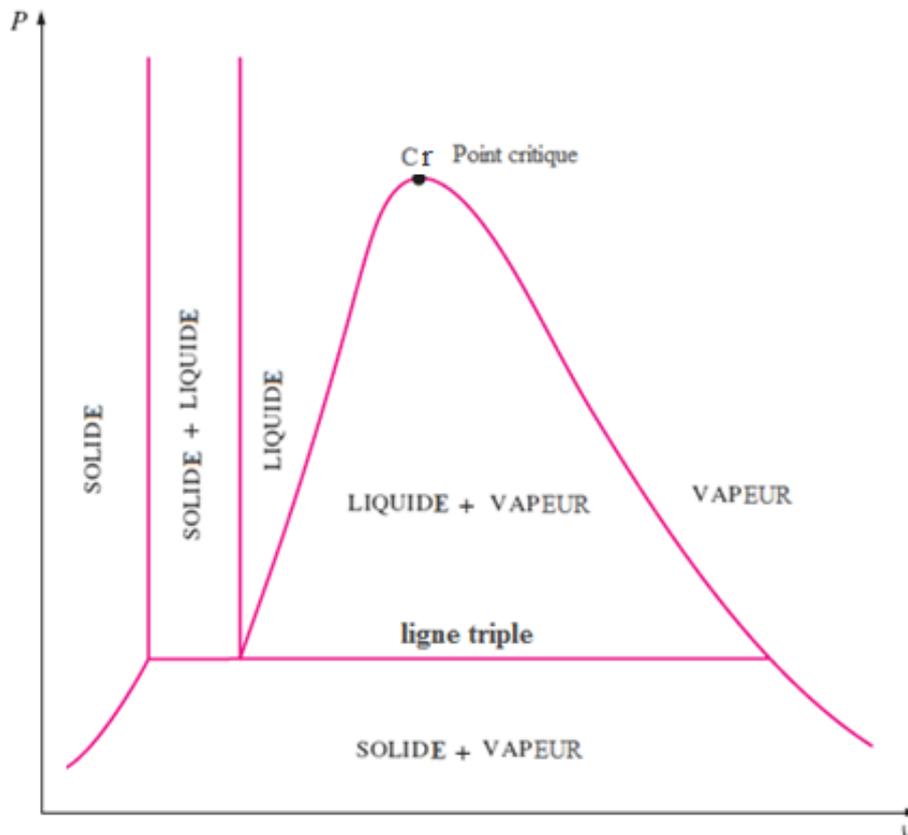


Figure 9.6 Courbes de saturation

9.3 Courbe de saturation Liquide-Vapeur

Soit un corps pur à l'état initial (i), si on l'échauffe à pression constante ce corps passe par les étapes suivantes (voir Fig. 9.7):

i : liquide comprimé ou liquide sous refroidi

a : le début de la vaporisation (changement de phase) qui se manifeste par l'apparition de la première bulle de vapeur. Le corps est à l'état de liquide saturé

i-a : échauffement isobare du liquide

b : mélange liquide-vapeur saturé qu'on appelle aussi vapeur humide. Le liquide est en équilibre avec la vapeur.

c : la fin de la vaporisation qui se manifeste par la disparition de la dernière goutte de liquide.

a-c : changement de phase liquide-vapeur qui se fait à pression et température constante (T_1)

f : vapeur surchauffée ou vapeur sèche

c-f : échauffement de la vapeur à pression constante .

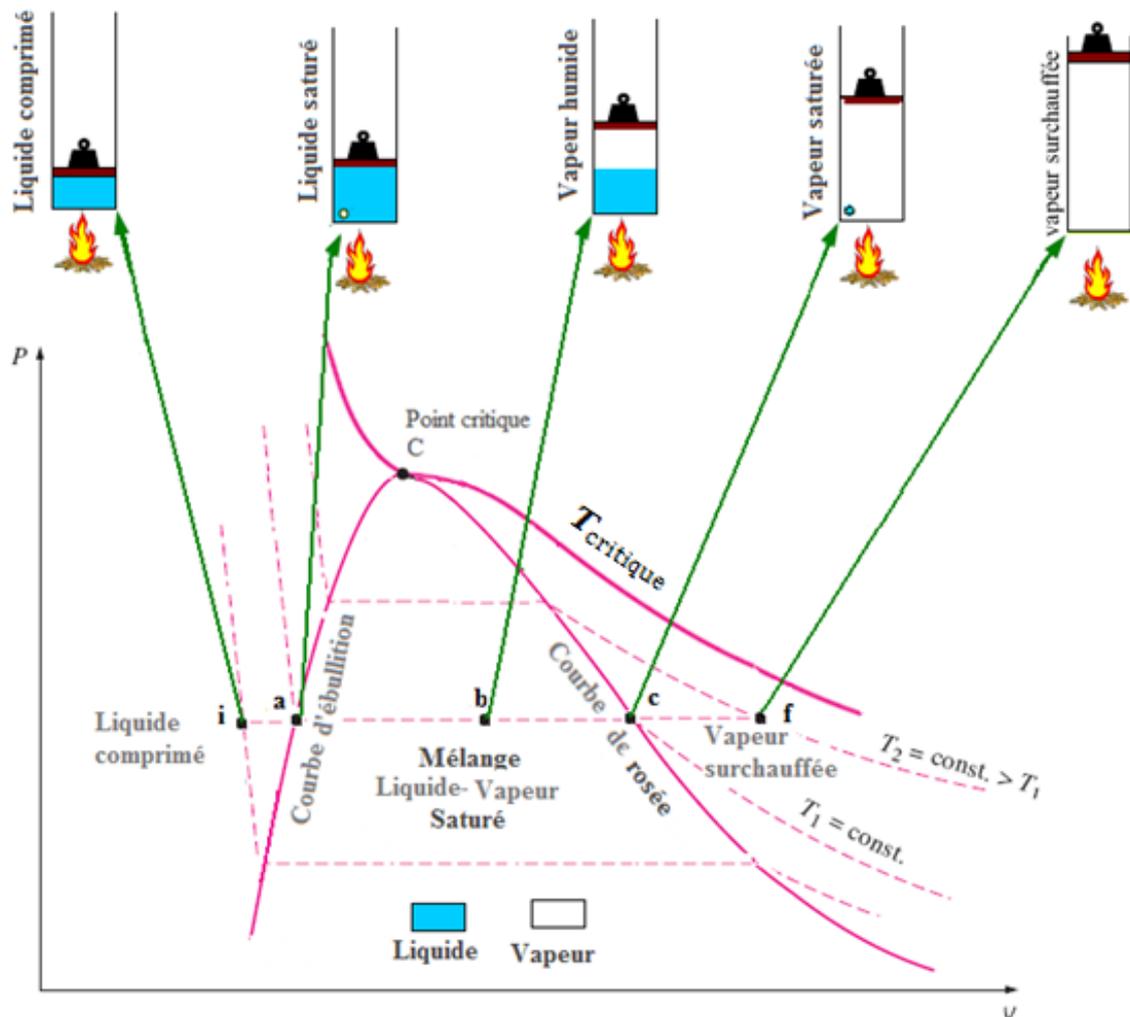


Figure 9.7 : La courbe de saturation Liquide-Vapeur

La courbe de saturation est composée de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée. La courbe d'ébullition est l'ensemble de points à l'état de liquide saturé et la courbe de rosée est l'ensemble de points à l'état de vapeur saturée. A l'intérieur de la courbe de saturation, on a un mélange liquide-vapeur en équilibre, à sa gauche on a du liquide comprimé et à sa droite (en dessous de l'isotherme critique T_{critique}) de la vapeur surchauffée. En dessus de l'isotherme critique, on a du fluide supercritique.

9.4 Pression et température de saturation

La pression et la température de saturation (ou de vapeur saturante) sont la pression et la température auxquelles se produit le changement de phase. Elles sont, respectivement, notées par P_{sat} et T_{sat} . Ces deux variables sont liées entre elles par la relation de Rankine:

$$\ln P_{\text{sat}} = A_1 - \frac{B_1}{T_{\text{sat}}}$$

A_1 et B_1 sont des constantes propres à chaque gaz

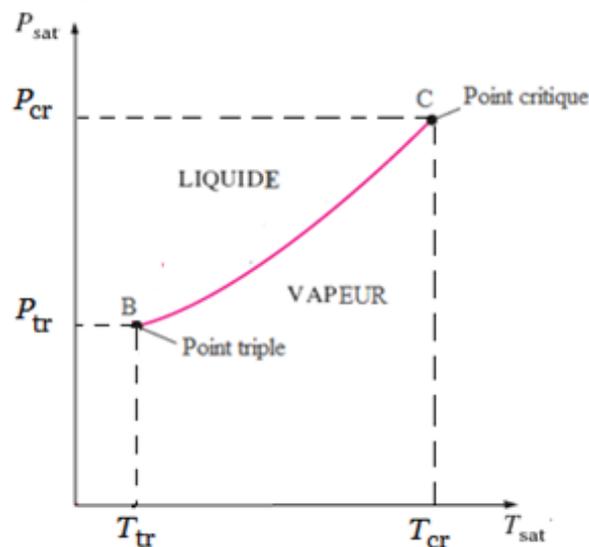


Figure 9.8 : La courbe de saturation Liquide-Vapeur (P,T)

Remarque :

- Le changement de phase $L \rightleftharpoons V$ est une transformation réversible. Pour pouvoir la réaliser, il faut traverser la courbe de saturation. Autrement dit, $T_{\text{tr}} < T < T_{\text{cr}}$ et $P_{\text{tr}} < P < P_{\text{cr}}$ (voir Fig. 9.8)
- La pression de saturation est une fonction croissante de la température de saturation.

9.5 Chaleur latente de vaporisation

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une unité de la matière de l'état liquide à l'état vapeur (et vice versa). Cette chaleur ne provoque pas une augmentation de la température mais sert à changer la phase. La chaleur latente est noté par L_V , elle est fonction de la température selon la relation de Clapeyron :

$$L_V = T_{sat}(v'' - v') \frac{dP_{sat}}{dT}$$

avec

L_V : la chaleur latente de vaporisation, [kJ/kg]

v'' : le volume massique de la vapeur saturée, [m³/kg] (Fig. a)

v' : le volume massique du liquide saturé, [m³/kg] (Fig. a)

dP_{sat}/dT : la pente de la courbe de vaporisation au point considéré (Fig. b)

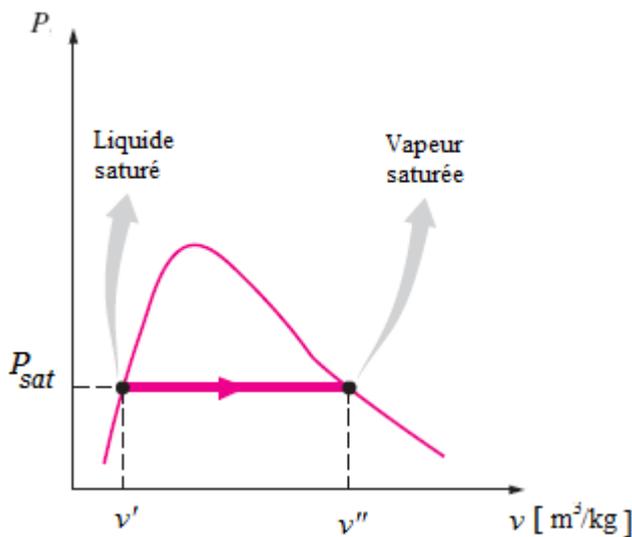


Figure a

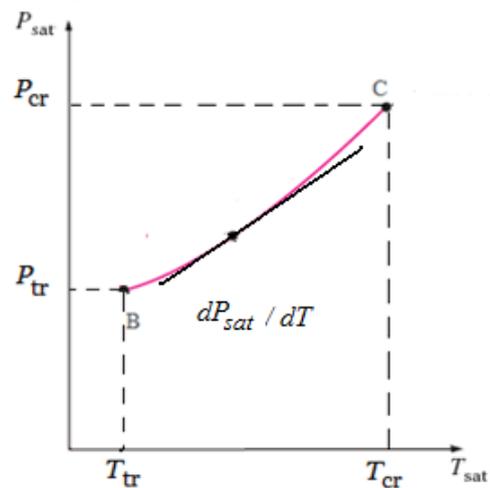


Figure b

Dans le diagramme entropique (Fig. 9.9), la surface en dessous de la transformation qui caractérise le changement de phase ($a-c$) est équivalente à la chaleur latente :

$$L_V = T_{sat}(s'' - s') > 0 \quad (\text{vaporisation, } a-c)$$

$$L_V = T_{sat}(s' - s'') < 0 \quad (\text{condensation, } b-a)$$

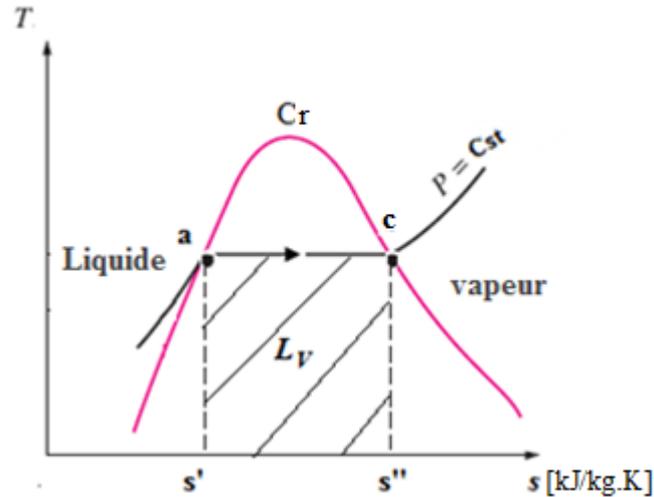


Figure 9.9 : Le diagramme entropique

Remarque :

La chaleur latente de vaporisation est nulle au point critique : $L_V(T_c) = 0$, et elle est maximale au point triple : $L_V(T_r) = L_V \text{ max}$.

9.6 Le titre massique de la vapeur humide (ou saturée)

Le titre de la vapeur est une propriété du mélange liquide-vapeur (c'est-à-dire de la vapeur humide) qui désigne le taux de vapeur dans ce mélange. On le définit comme étant le rapport de la masse de vapeur dans le mélange sur la masse totale du mélange :

$$x = \frac{m_V}{m_V + m_L} = \frac{\text{masse vapeur}}{\text{masse totale}}, \quad 0 \leq x \leq 1$$

- Cas de liquide saturé : $m_V = 0 \Rightarrow x = 0$ (courbe d'ébullition)
- Cas de vapeur saturée : $m_L = 0 \Rightarrow x = 1$ (courbe de rosée)

On peut aussi calculer le titre de la vapeur par la formule suivante :

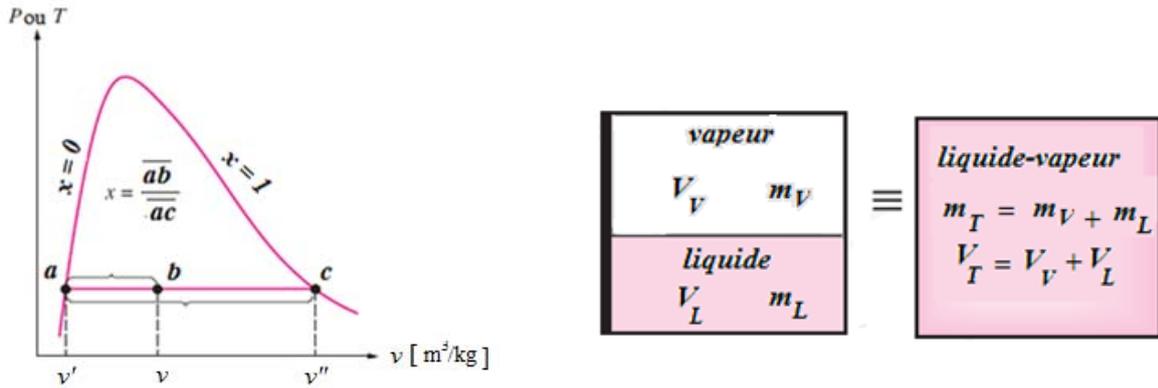
$$x = \frac{\overline{ab}}{\overline{ac}} = \frac{v - v'}{v'' - v}$$

avec

v' : le volume massique du liquide saturé = V_L / m_L

v'' : le volume massique de la vapeur saturée = V_V / m_V

v : le volume massique du mélange = V_T / m_T



Démonstration :

$$V_T = V_V + V_L \Rightarrow m_T v = m_L v' + m_V v'' \Rightarrow v = \frac{m_L}{m_T} v' + \frac{m_V}{m_T} v'' \Rightarrow$$

$$v = (1 - x) v' + x v'' \Rightarrow x = \frac{v - v'}{v'' - v}$$

De façon analogue on peut montrer que le titre de la vapeur est égal à :

$$x = \frac{h - h'}{h'' - h} = \frac{s - s'}{s'' - s} = \frac{u - u'}{u'' - u}$$

où:

h', s', u' : enthalpie, entropie et énergie interne massique du liquide saturé, respectivement

h'', s'', u'' : enthalpie, entropie et énergie interne massique de la vapeur saturée, respectivement

h, s, u : enthalpie, entropie et énergie interne massique du mélange liquide-vapeur, respectivement

9.7 Les courbes isotitres :

Une isotitre est le lieu des points de titre égale. Toutes les isotitres se rencontrent toutes au point critique Cr. L'allure de ces courbes sur le diagramme entropique (T, s) et le diagramme de Mollier (h, s) est donnée par la Figure 9.10.

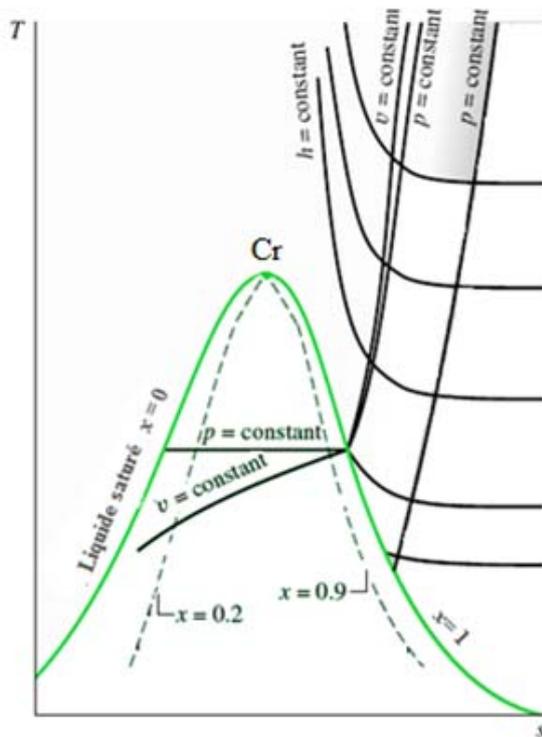


Diagramme entropique (T,s)

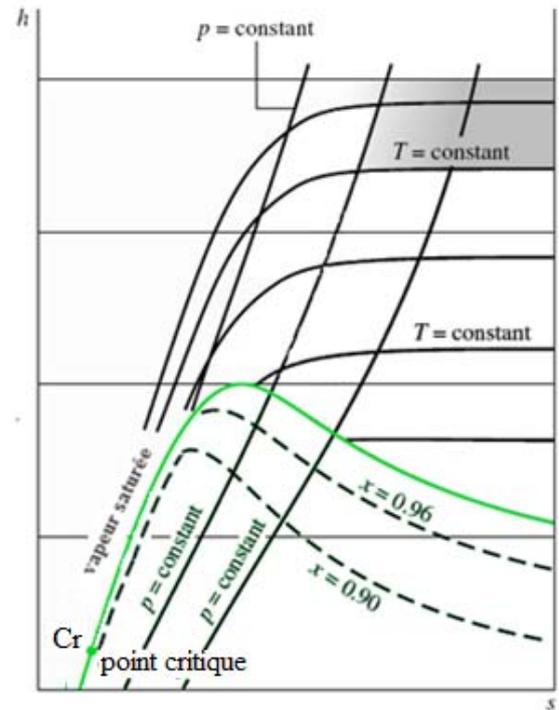


Diagramme de Mollier (h,s)

Figure 9.10 Allure des isotitres dans les diagrammes (T,s) et (h,s)

CH 11 : CYCLES DES MACHINES FRIGORIFIQUES

11.1 Définition

Une machine frigorifique est un appareil destiné à créer du froid. Pour cela, il doit enlever (en un cycle) une quantité de chaleur Q_f à la source froide (exemple : air intérieur du réfrigérateur) et donner une quantité de chaleur Q_C à la source chaude (exemple : air ambiant de la cuisine), tout en recevant un travail W , du milieu extérieur, (Fig.11.1).

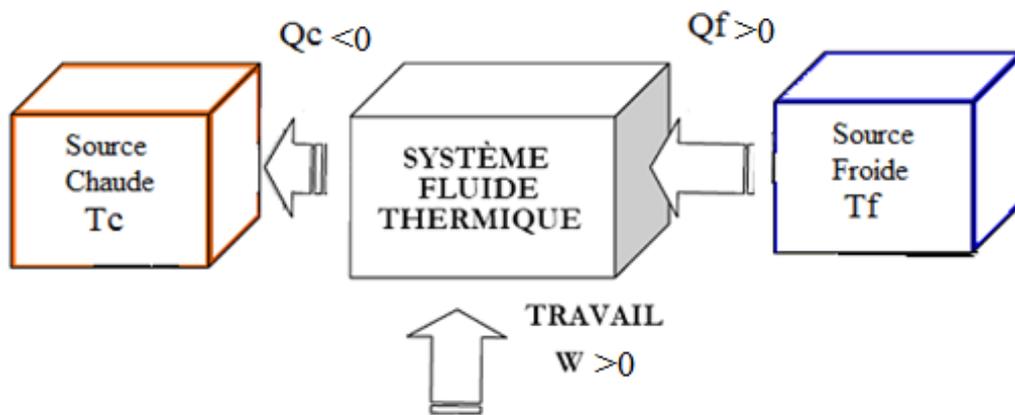
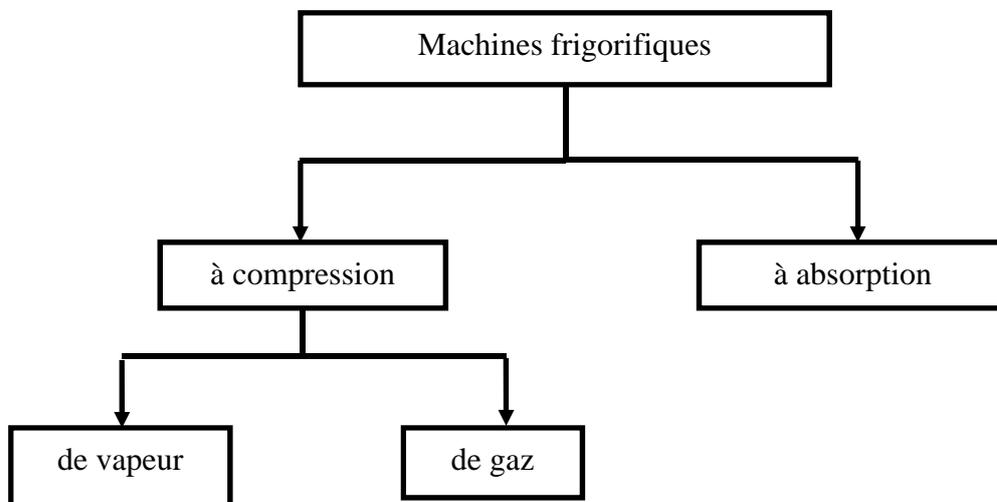


Figure 11.1 Schéma de fonctionnement d'une machine frigorifique

Les machines frigorifiques sont des machines réceptrices (reçoivent du travail) qui se divisent en deux grandes classes, selon l'organigramme présenté ci-dessous :



Contrairement aux machines frigorifiques à absorption et ceux à compression de gaz, les machines frigorifiques à compression de vapeur sont les appareils les plus répandus. Toutes ces machines fonctionnent selon des cycles qui utilisent des fluides appelés *fluides frigorifiques* ou *réfrigérants*. Dans le cas des machines frigorifiques à compression de vapeur, le réfrigérant le plus utilisé depuis de nombreuses années est le dichlorodifluorométhane (CFC de nom commercial R12). Depuis 2001, il est interdit d'utiliser les CFC qui ont été remplacés par le R134a. Ce réfrigérant est également utilisé avec les machines à compression de gaz. Pour les machines à absorption le réfrigérant est une solution à base d'ammoniac.

11.2 Efficacité thermique d'un cycle de machine frigorifique

L'efficacité thermique d'un cycle de machine frigorifique est le rapport entre l'énergie utile et l'énergie coûteuse qu'il a fallu fournir. Autrement dit, le rapport de ce qu'on veut (Q_f) sur ce qu'il faut dépenser pour l'avoir (W).

$$\varepsilon_{th} = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}} = \frac{Q_f}{W_{cycle}} > \text{ou} < 1$$

11.3 Différents cycles de machines frigorifiques à compression de vapeur

Tous les cycles des machines frigorifiques sont parcourus dans le sens contraire des aiguilles d'une montre (ou sens trigonométrique).

11.3.1 Cycle frigorifique de Carnot

Le cycle de Carnot est théorique il est le premier cycle à être imaginé pour faire fonctionner une machine frigorifique. Il est composé de deux transformations isothermes (2-3) et (4-1), et de deux transformations isentropiques (1-2) et (3-4).

a) Les différentes étapes du cycle

1-2s	Compression isentropique du réfrigérant de l'état vapeur humide (1) à l'état vapeur saturée (2s) ($Q_{12s}=0$) : $W_{is}^c = W_{12s} = \Delta h_{12s} = h_{2s} - h_1 > 0$
2s-3	Condensation : le réfrigérant cède (à P et T constantes) la chaleur Q_C à la source chaude et passe de l'état de vapeur saturée (2s) à l'état de liquide saturée (3) : $Q_C = T_C(s_3 - s_{2s}) < 0$

3-4s	Détente isentropique du réfrigérant : $W_{is}^D = W_{34s} = \Delta h_{34s} = h_{4s} - h_3 < 0$
4s-1	Vaporisation : le réfrigérant enlève (à P et T constantes) la chaleur Q_f à la source froide (production de froid) et se vaporise partiellement de l'état (4) à l'état (1). Le titre de la vapeur $x_1 > x_4$: $Q_f = T_f(s_1 - s_{4s}) = T_f(s_{2s} - s_3) > 0$

b) Le bilan du cycle

Energie utile	Q_f
Energie coûteuse	$W_{cycle} = W_{is}^C + W_{is}^D = -(Q_f + Q_c)$
Efficacité thermique du cycle	$\varepsilon_{th} = \frac{Q_f}{W_{cycle}} = \frac{T_f}{T_C - T_f} > \text{ou} < 1$

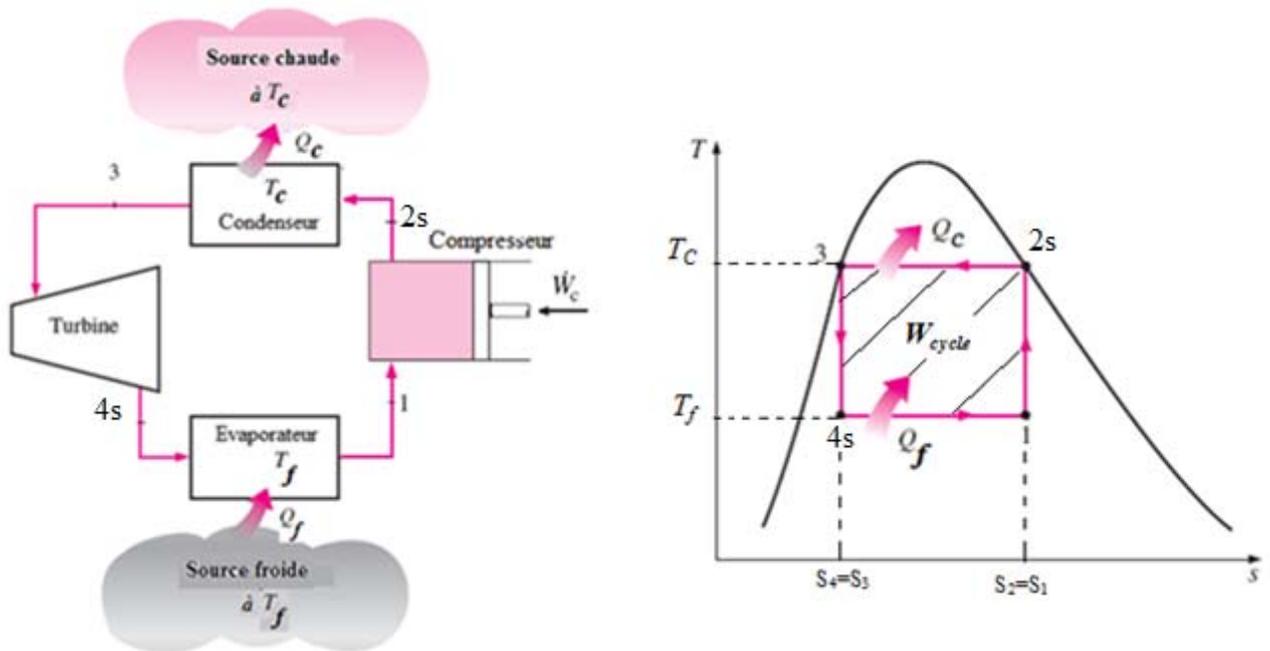
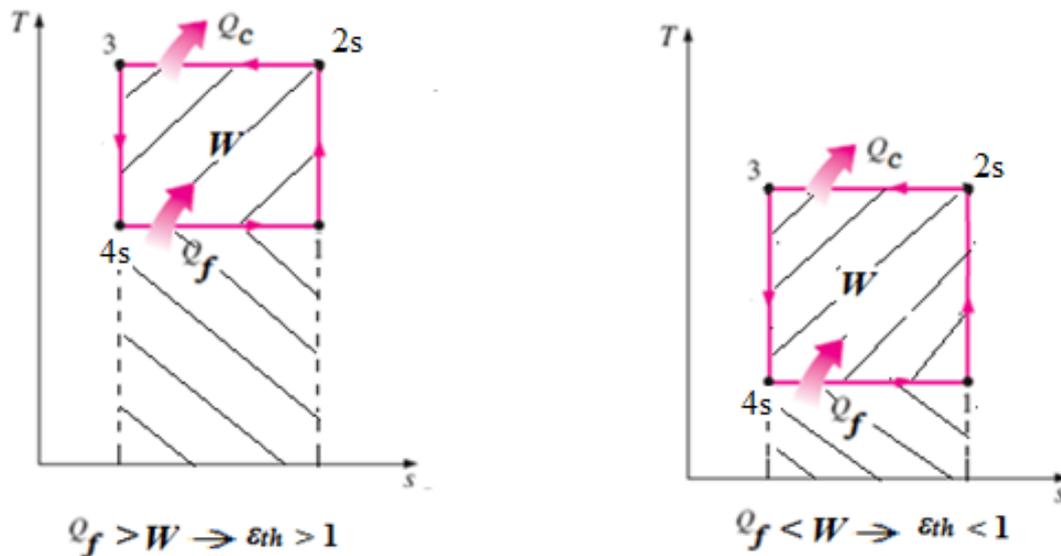


Figure 11.2 Cycle frigorifique de Carnot

Remarque

- L'efficacité du cycle frigorifique de Carnot représente la valeur maximale théorique de tout cycle frigorifique qui opère entre deux températures T_C et T_f .
- Les deux cas pour lesquels l'efficacité thermique d'un cycle frigorifique est > 1 ou < 1 sont illustrés par la figure suivante :



- Le cycle de Carnot évolue entièrement à l'intérieur de la courbe de saturation, ce qui présente les inconvénients suivants :
 - le titre de la vapeur (x_1) avant son entrée dans le compresseur est incertain. Il y a donc risque que la chaleur de compression soit insuffisante pour vaporiser tout le liquide aspiré. Il en résulte une diminution de la capacité d'aspiration du compresseur.
 - on risque également les coups de liquide lorsque le volume du liquide restant en fin de compression est supérieur au volume mort (V_2).
 - le film d'huile qui lubrifie les surfaces internes du cylindre ne devient plus efficace car il est lavé par le liquide restant.

11.3.2 Cycle idéal d'une machine frigorifique

Le cycle idéal (Fig. 11.3) diffère du cycle de Carnot par la présence d'une vanne de détente à la place de la turbine et par le fait que ce cycle n'évolue pas entièrement dans la zone de la vapeur humide.

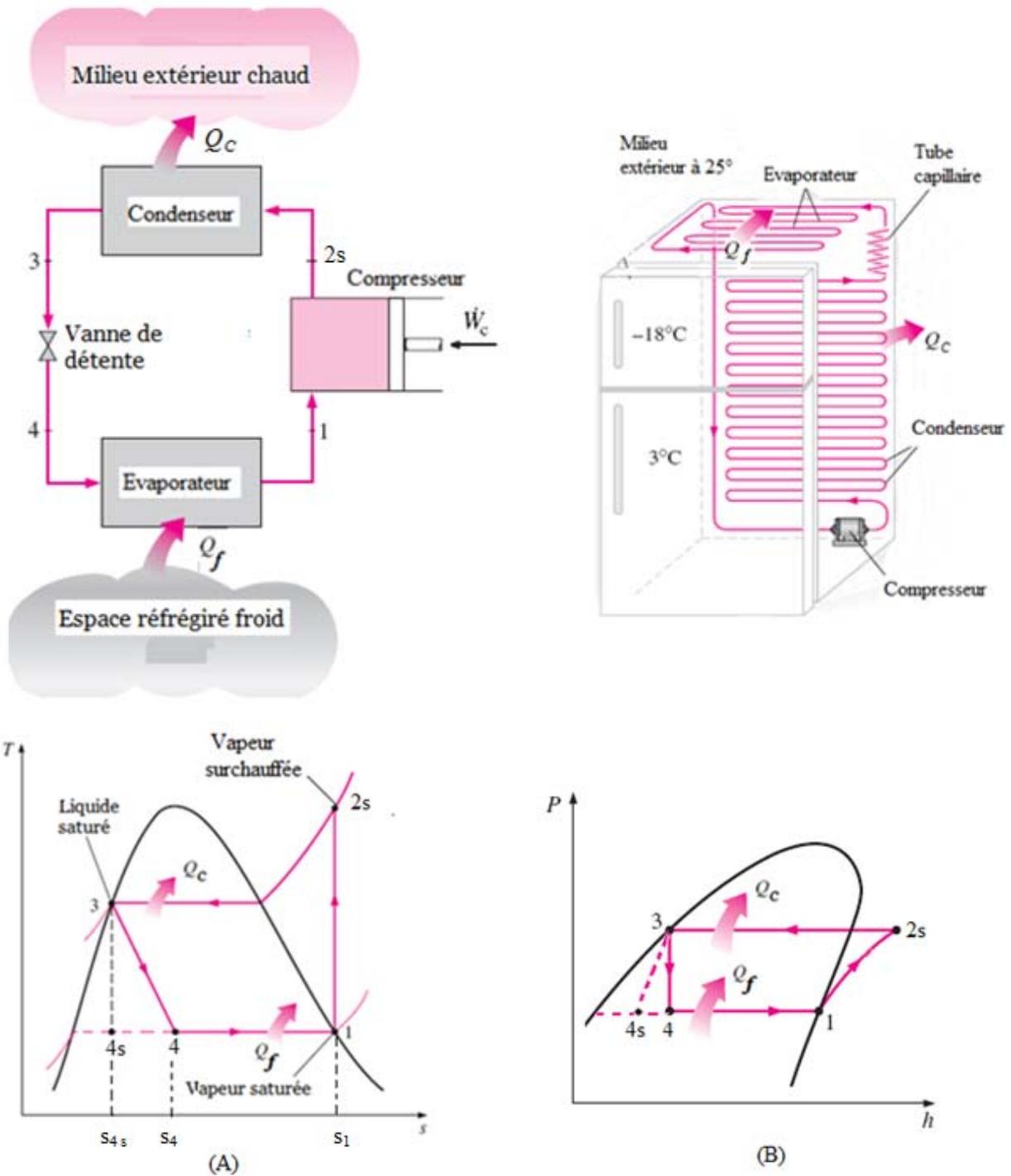


Figure 11.3 Cycle idéal d'une machine frigorifique représenté sur (A) diagramme $(T-s)$ – (B) diagramme $(P-h)$

a) Les différentes étapes du cycle

1-2s	Compression isentropique du réfrigérant de l'état vapeur saturée (1) à l'état vapeur surchauffée (2s) ($Q_{12s}=0$) : $W_{is}^c = W_{12s} = \Delta h_{12s} = h_{2s} - h_1 > 0$
2s-3	Refroidissement isobare puis condensation : le réfrigérant cède la chaleur Q_C à la source chaude et passe de l'état vapeur surchauffée (2) à l'état liquide saturée (3) : $Q_C = \Delta h_{2s3} = h_3 - h_{2s} < 0$
3-4	Détente isenthalpique (de Joule Thomson) du réfrigérant à travers la vanne de détente ($Q_{34} = 0$ et $W_{34} = 0$) : $\Delta h_{34} = 0 \Rightarrow h_3 = h_4$
4-1	Vaporisation : le réfrigérant enlève (à P et T constantes) la chaleur Q_f à la source froide (production de froid) et se vaporise de l'état de vapeur humide (4) à l'état de vapeur saturée (1). $Q_f = \Delta h_{41} = h_1 - h_4 > 0$

b) Le bilan du cycle

Energie utile	Q_f
Energie coûteuse	$W_{cycle} = W_{is}^c$
Efficacité thermique du cycle	$\varepsilon_{th} = \frac{Q_f}{W_{cycle}} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1}$

Remarque

- Toutes les transformations du cycle idéal sont réversibles sauf la transformation isenthalpique (3-4) qui est irréversible.
- Dans le cycle idéal d'une machine frigorifique (Fig.11.3), le fluide frigorifique subit une détente isenthalpique (3-4) et non pas isentropique (3-4s) comme dans le cas du cycle de Carnot. Cela entraîne une perte de l'effet frigorifique (surface (4s-4-S₄-S_{4s}-4s), Fig.11.3A ou segment (4-4s) Fig.11.3B). Pour éviter cette perte, on doit refroidir le fluide frigorifique à la sortie du condenseur de façon à récupérer la quantité de froid perdue. Cette question fera l'objet du prochain paragraphe.

11.3.2 Cycle actuel d'une machine frigorifique

Afin de récupérer la quantité de froid perdue à cause de la détente isenthalpique, on refroidit le liquide à la sortie du condenseur par la vapeur qui sort de l'évaporateur, à travers un échangeur de chaleur auxiliaire. De ce fait, le cycle actuel d'une machine frigorifique est donné par la figure 11.4.

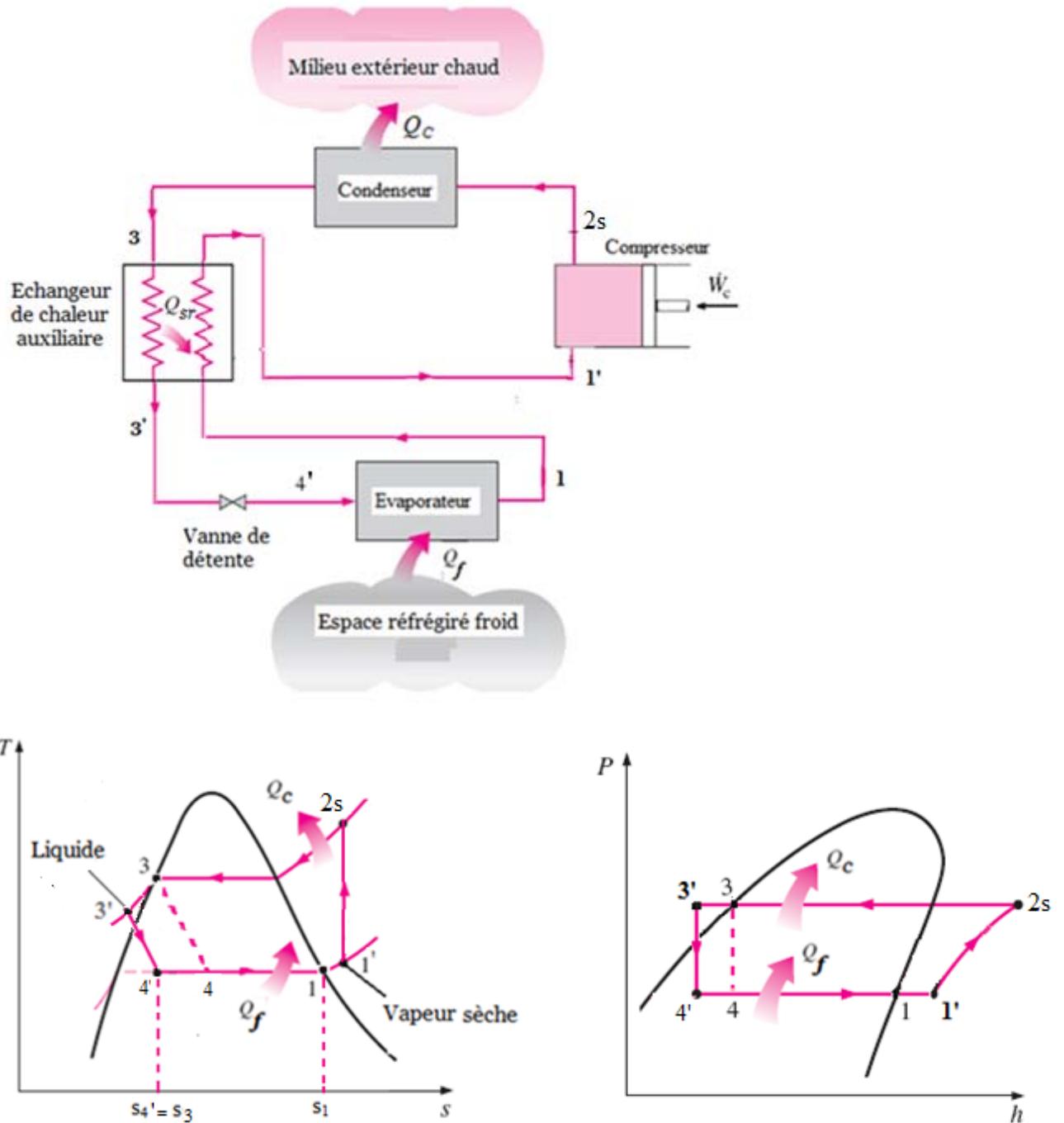


Figure 11.4 : Cycle actuel d'une machine frigorifique

a) différentes étapes du cycle

1'-2s	Compression isentropique du réfrigérant à l'état de vapeur surchauffée ($Q_{1'2s}=0$) : $W_{is}^c = W_{1'2s} = \Delta h_{1'2s} = h_{2s} - h_{1'} > 0$
2s-3	Refroidissement isobare puis condensation : le réfrigérant cède la chaleur Q_C à la source chaude et passe de l'état vapeur surchauffée (2s) à l'état liquide saturée (3) : $Q_C = \Delta h_{2s3} = h_3 - h_{2s} < 0$
3-3'	Refroidissement isobare du réfrigérant (liquide) dans l'échangeur de chaleur auxiliaire : $Q_{sr} = \Delta h_{33'} = h_{3'} - h_3 < 0$
3'-4'	Détente isenthalpique (de Joule Thomson) du réfrigérant à travers la vanne de détente ($Q_{3'4'}=0$ et $W_{3'4'}=0$) : $\Delta h_{3'4'} = 0 \Rightarrow h_{3'} = h_{4'}$
4'-1	Vaporisation : le réfrigérant enlève (à P et T constantes) la chaleur Q_f à la source froide (production de froid) et se vaporise de l'état de vapeur humide (4') à l'état de vapeur saturée (1). $Q_f = \Delta h_{4'1} = h_1 - h_{4'} > 0$
1-1'	Echauffement isobare du réfrigérant (vapeur surchauffée) dans l'échangeur auxiliaire : $Q_{sr} = \Delta h_{11'} = h_{1'} - h_1 > 0 (= h_3 - h_{3'})$

b) Le bilan du cycle

Energie utile	Q_f
Energie coûteuse	$W_{cycle} = W_{is}^c = -(Q_f + Q_C)$
Efficacité thermique du cycle	$\varepsilon_{th} = \frac{Q_f}{W_{cycle}} = \frac{h_1 - h_{4'}}{h_{4'} - h_1 + h_{2s} - h_3}$

11.3.3 Cycle cascade de réfrigération

Certaines applications industrielles nécessitent de basses températures qui ne peuvent être atteintes par un seul cycle de réfrigération. Pour cela on utilise plusieurs cycles de réfrigération qui opèrent en série. Un tel cycle est appelé *cycle cascade de réfrigération*. La figure 11.5 représente un cycle cascade de réfrigération à deux étages (I et II). L'échangeur de chaleur intermédiaire joue le rôle d'évaporateur pour le cycle I et le rôle de condenseur pour le cycle II.

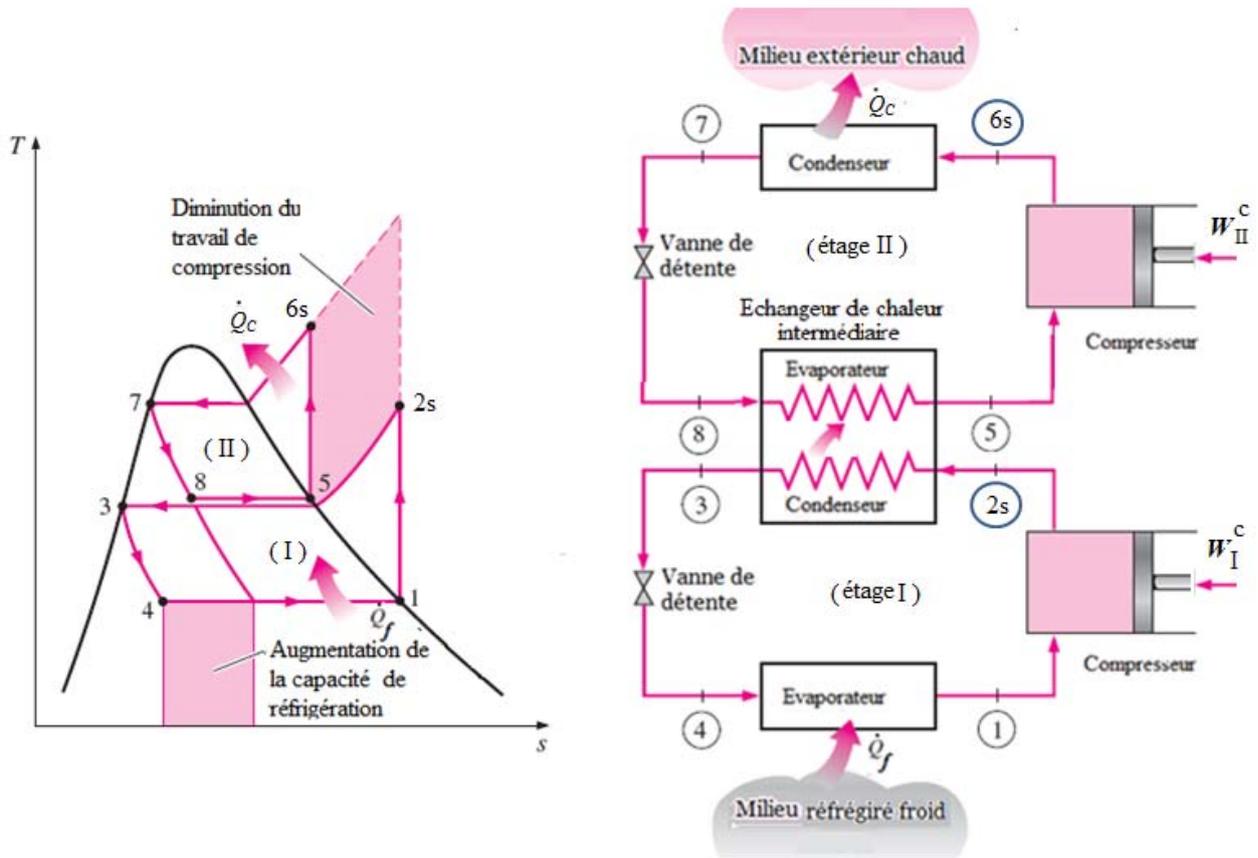
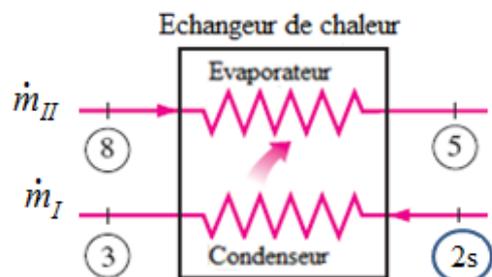


Figure 11.5 : Cycle cascade de réfrigération à deux étages

Remarque :

Le débit du fluide frigorigène dans chaque étage du cycle n'est pas obligatoirement le même ($\dot{m}_I \neq \dot{m}_{II}$, [kg/s]). Si on suppose que le transfert thermique dans l'échangeur de chaleur du centre, est parfait, on peut écrire la relation suivante :

$$\dot{m}_I(h_5 - h_8) = -\dot{m}_{II}(h_3 - h_{2s})$$



Le bilan du cycle

Puissance rejetée	$\dot{Q}_C = \dot{m}_{II}(h_7 - h_{6s}) < 0, [kW]$
Puissance utile	$\dot{Q}_f = \dot{m}_I(h_1 - h_4) > 0, [kW]$
Puissance coûteuse	$\dot{W}_{cycle} = (\dot{W}_{is}^c)_I + (\dot{W}_{is}^c)_{II} = \dot{m}_I(h_{2s} - h_1) + \dot{m}_{II}(h_{6s} - h_5)$ $= -(\dot{Q}_f + \dot{Q}_C) > 0$
Efficacité thermique du cycle	$\varepsilon_{th} = \frac{\dot{Q}_f}{\dot{W}_{cycle}} = \frac{\dot{m}_I(h_1 - h_4)}{\dot{m}_I(h_{2s} - h_1) + \dot{m}_{II}(h_{6s} - h_5)}$

11.3.4 Cycle de réfrigération à compression multi-étagé

Lorsque les fluides frigorigènes utilisés dans les différents étages de la cascade (Fig.11.5) sont de même nature, on remplace l'échangeur de chaleur intermédiaire (entre le cycle I et II) par une chambre de flash (voir Fig.11.6) qui permet de séparer les deux phases liquide-vapeur du réfrigérant à la sortie de la vanne de détente (6) : une quantité de liquide saturée $(1-x_6)$ est envoyée vers la deuxième vanne de détente (7) et une quantité (x_6) de vapeur saturée est envoyée vers une chambre de mélange (3). Par la suite ces deux quantités (c'est-à-dire $(1-x_6)$ et x_6) vont se mélanger dans cette chambre.

Le bilan du cycle

Energie rejetée	$Q_C = (h_5 - h_{4s}) < 0, [kJ/kg]$
Energie utile	$Q_f = (1 - x_6)(h_1 - h_8) > 0, [kJ/kg]$
Energie coûteuse	$W_{cycle} = (W_{is}^c)_I + (W_{is}^c)_{II} = (1 - x_6)(h_{2s} - h_1) + (h_{4s} - h_9) > 0$
Efficacité thermique du cycle	$\varepsilon_{th} = \frac{Q_f}{W_{cycle}} = \frac{(1 - x_6)(h_1 - h_8)}{(1 - x_6)(h_{2s} - h_1) + (h_{4s} - h_9)}$

Le titre de la vapeur x_6 est calculé à partir de la relation suivante :

$$x_6 = \frac{h_6 - h_7}{h_3 - h_7}$$

L'enthalpie (h_9) est déterminée à partir du bilan d'énergie de la chambre de mélange :

énergie à l'entrée = énergie à la sortie

$$x_6 h_3 + (1 - x_6) h_{2s} = (1) h_9$$

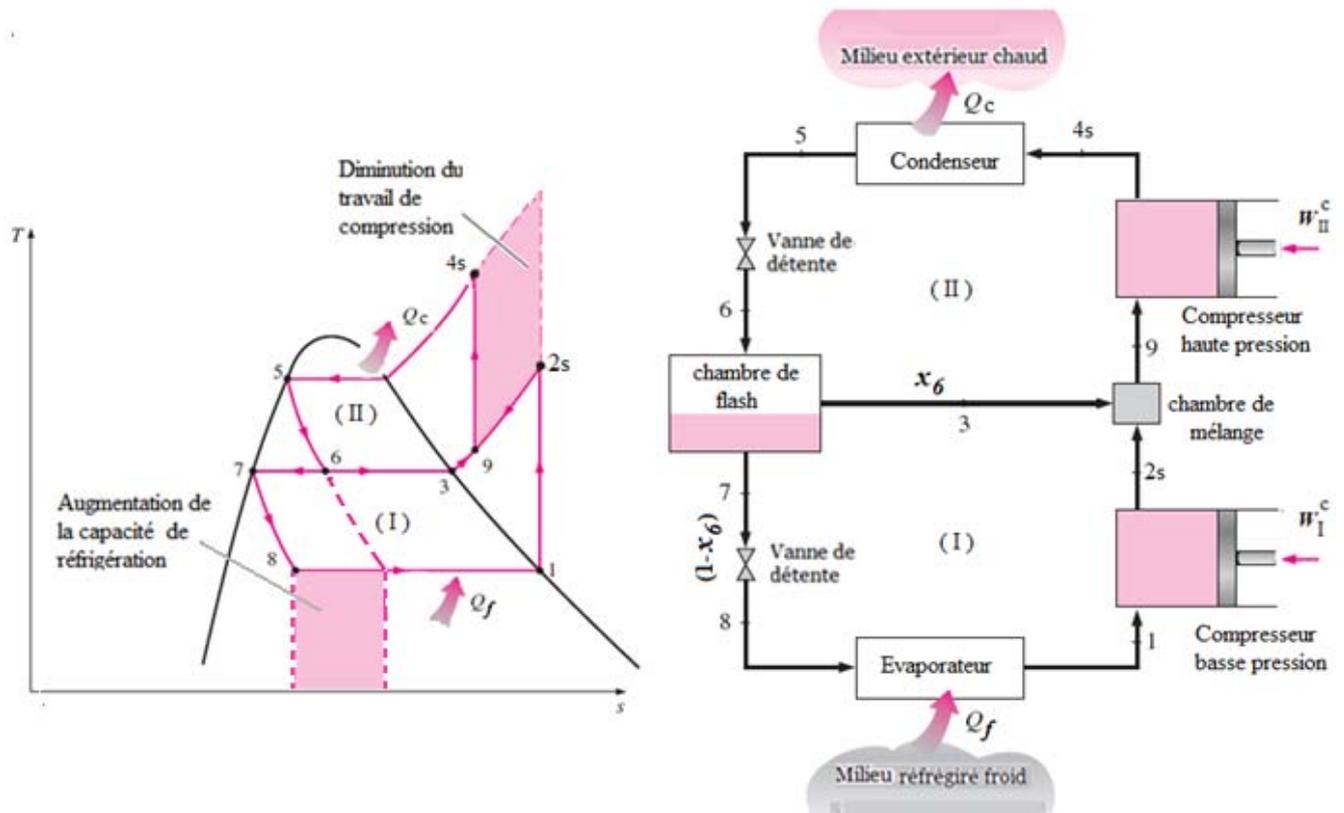


Figure 11.6 Cycle de réfrigération à compression multi étagé

11.4 Cycle de réfrigération à compression de gaz

L'ensemble des cycles frigorifiques considérés ci-dessus nécessite un changement de phase du réfrigérant. Par contre pour le cycle de réfrigération à compression de gaz, le réfrigérant reste toujours à l'état gazeux. Ce cycle permet d'atteindre de très basses températures (-150°C) nécessaires à la liquéfaction des gaz et d'autres applications particulières. Le cycle de réfrigération à compression de gaz est le cycle inverse de Brayton (parcouru dans le sens contraire des aiguilles d'une montre) (voir Fig. 11.7). Il est composé de deux transformations isobares (2-3) et (4-1), et de deux transformations isentropiques (1-2s), (3-4s). Les transformations (1-2) et (3-4) sont simplement adiabatiques (non réversibles).

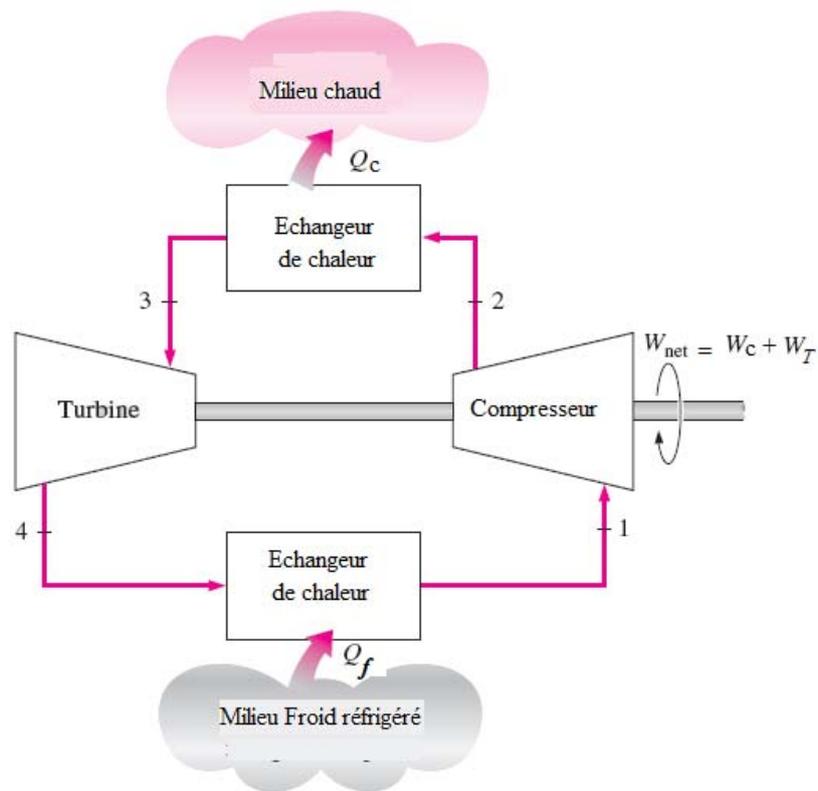


Figure 11.7 : Schéma d'une machine frigorifique à compression de gaz

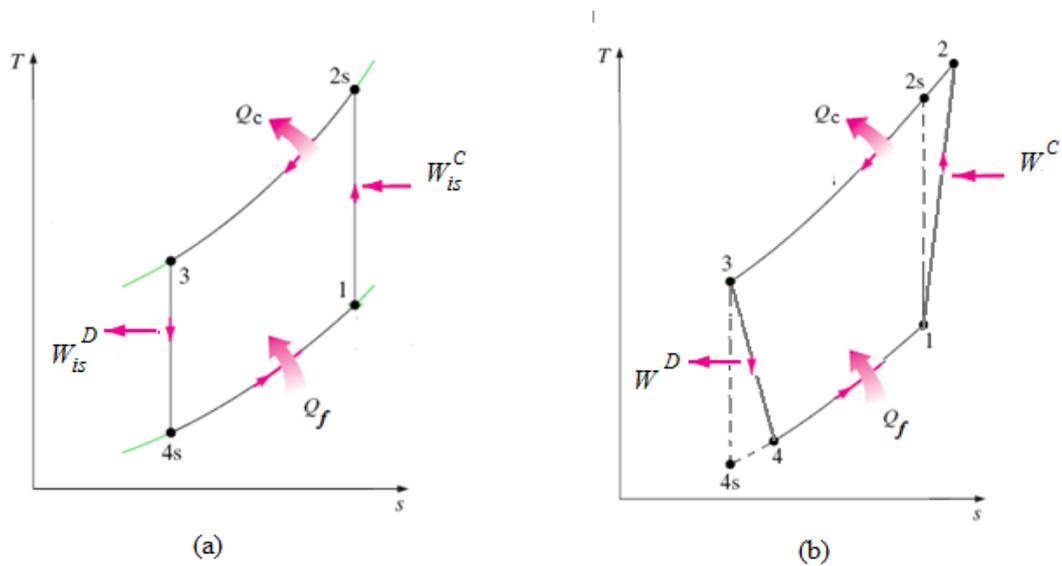


Figure 11.8 : Cycle de réfrigération à compression de gaz
 (a) cycle réversible - (b) cycle irréversible

a) Bilan du cycle réversible

Energie rejetée	$Q_C = h_3 - h_{2s} < 0, [kJ/kg]$
Energie utile	$Q_f = h_1 - h_{4s} > 0, [kJ/kg]$
Energie coûteuse	$W_{cycle} = W_{is}^C + W_{is}^D = (h_{2s} - h_1) + (h_{4s} - h_3) > 0$
Efficacité thermique du cycle	$\varepsilon_{th} = \frac{Q_f}{W_{cycle}} = \frac{h_1 - h_{4s}}{(h_{2s} - h_1) + (h_{4s} - h_3)}$

b) Bilan du cycle irréversible

Energie perdue	$Q_C = h_3 - h_2 < 0, [kJ/kg]$
Energie utile	$Q_f = h_1 - h_4 > 0, [kJ/kg]$
Energie coûteuse	$W_{cycle} = W^C + W^D = (h_2 - h_1) + (h_4 - h_3)$
Efficacité thermique du cycle	$\varepsilon_{th} = \frac{Q_f}{W_{cycle}} = \frac{h_1 - h_4}{(h_2 - h_1) + (h_4 - h_3)}$

good luck