

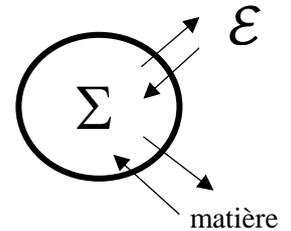
# Rappels et compléments de thermodynamique

## I. Rappels et compléments de thermodynamique

### 1. Description d'un système

#### Système thermodynamique

**Déf :** On définit un **système** comme une portion de l'espace délimité par une surface réelle ou fictive. L'énergie reçue est notée positivement.



#### Paramètres d'état

Le système est décrit par un ensemble de grandeurs mesurables appelées **paramètres d'état macroscopiques** qui peuvent être :

- **extensive** (proportionnelle à la quantité de matière et donc multipliées par deux lorsqu'on juxtapose deux systèmes identiques)
- **intensive** (inchangé lors de la juxtaposition de deux systèmes identiques)

Type de système	échanges	
	Matière	énergie
ouvert	✓	✓
fermé	✗	✓
isolé	✗	✗

Les grandeurs macroscopiques dépendent parfois de grandeurs microscopiques, par exemple, pour un gaz en équilibre, la vitesse  $\vec{v}_i$  d'une particule est aléatoire.

On définit la vitesse moyenne  $\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i = \vec{0}$  et la vitesse quadratique moyenne  $v^* = \sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$

qui représente l'ordre de grandeur de la vitesse de la plupart des molécules.

Macroscopiquement, on définit la **pression**  $P$  par la force de pression répulsive  $d\vec{F}$  exercée sur une surface réelle (vitre) ou fictive (surface d'un fluide)  $d\vec{S}$  selon :  $d\vec{F} = Pd\vec{S}$ .

Pour un gaz parfait, les  $N$  molécules sont sans interactions (énergie potentielle nulle) et l'étude des chocs sur une paroi conduit à la relation de Bernoulli (*pas à savoir*) :

$$P = \frac{1}{3} m n^* v^{*2} \text{ où } m \text{ est la masse des molécules, } n^* = \frac{N}{V} \text{ est la densité de molécule.}$$

La **température**  $T$ , pour un gaz parfait (monoatomique) est défini par :

$$\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} m v^{*2} = \frac{3}{2} k_B T = U_{1 \text{ atome}}$$

avec  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante de Boltzmann et  $R = N_A k_B = 8,314$

On peut ainsi faire un lien entre les descriptions microscopique et macroscopique.

#### Équation d'état

Les paramètres d'état peuvent, dans certains modèles comme le gaz parfait, être liés entre eux par des équations d'état (exemple  $PV = nRT$ )

#### Fonction d'état

**Déf :** une fonction d'état  $f$  est une fonction des paramètres ou variables d'état dont les variations lors d'une transformation sont indépendantes du chemin suivie. La différentielle  $df$  est totale et obéit au théorème de Schwarz sur les dérivées partielles.

Exemples :  $\mathcal{E}, \mathcal{E}_c, \mathcal{E}_p, U, H, G$  et contre-exemples :  $W, Q$

## Intermède math : la dérivée partielle

### Équilibre thermodynamique local

**Déf :** un système est à l'**équilibre thermodynamique local** si pour chaque volume mésoscopique (entre micro et macro), l'ensemble des paramètres intensifs restent constants :

- la pression (totale et partielle) correspond à l'équilibre mécanique, il est rapide en général
- la température correspond à l'équilibre thermique, il est plus lent à établir.

## 2. Premier principe (conservation)

### Énergie interne

L'énergie macroscopique d'un système est l'énergie mécanique  $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p$ . On constate que, dans l'énergie cinétique  $\mathcal{E}_c$ , il manque l'énergie cinétique microscopique liée à l'agitation thermique et dans l'énergie potentielle  $\mathcal{E}_p$ , il manque l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules. Tous ces termes sont regroupés dans l'**énergie interne**  $U$ . L'énergie totale est alors :  $\boxed{\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p + U}$

### Premier principe

À tout système thermodynamique, on peut associer une fonction d'état extensive appelée **énergie interne** et noté  $U$  (en Joule). La variation de l'énergie totale  $\mathcal{E}_{tot}$  lors d'une transformation est la somme de tous les travaux des forces non conservatives (*généralisation du théorème de l'énergie mécanique*) :

$$\boxed{\Delta U = W + Q} \text{ et } \boxed{dU = \delta W + \delta Q}$$

Remarque : si le système est isolé alors  $\Delta U = 0$

Exemples :

- le travail des forces de pression extérieure  $P_{ext}$  à l'équilibre mécanique  $P = P_{ext}$  est (pour une compression)

$$\delta W_p = \vec{F} \cdot d\vec{\ell}_\Sigma = -P_{ext} dS d\ell_\Sigma = -P \cdot dV$$

- échange d'énergie électrique (pile, condensateur)

$$\mathcal{P} = u \cdot i = u \cdot \frac{dq}{dt} = \frac{\delta W_e}{dt} \text{ d'où } \delta W_e = u \cdot dq \text{ en } \underline{\text{convention récepteur}}$$

### Enthalpie

**Déf :** On définit aussi l'**enthalpie**  $\boxed{H = U + PV}$  c'est une fonction d'état extensive homogène à une énergie (en Joule) :

- pour une transformation isochore ( $V = \text{cte}$ ) avec seulement le travail des forces de pression :  $\Delta U|_V = Q$
- pour une transformation isobare ( $P = \text{cte}$ ) ou monobare à l'équilibre mécanique ( $P = P_{ext}$ ) :  $\Delta H|_P = Q$   
(nombreuses applications en chimie, en calorimétrie)

### Capacité thermique

**Déf :** Pour mesurer l'énergie stockée ou libérée lors d'un changement de température, on définit les **capacités thermiques** à volume constant  $C_V$  ou à pression constante  $C_P$ , en  $J \cdot K^{-1}$  :

$$\boxed{C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V} \text{ et } \boxed{C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P}$$

- Pour une phase condensée (solide ou liquide) modélisée comme indilatable et incompressible, on considère  $C_V = C_P = C = \text{cte}$  et  $U \approx H$ .
- Pour un gaz, on démontre (*à savoir faire*) la relation de Mayer :

$$C_P - C_V = nR \text{ avec } \gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1, \text{ on en déduit : } \boxed{C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}} \text{ et } \boxed{C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}}$$

Gaz parfait (GP)	Degrés de liberté quadratique	$C_v$	$C_p$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
GP monoatomique	3 translations	$\frac{3}{2}nR$	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{5}{3} \approx 1,7$
GP diatomique rigide	5 translations + rotations	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{7}{2}nR$	$\frac{7}{5} \approx 1,4$
GP diatomique + vibration	7 translations + rotations + vibrations	$\frac{7}{2}nR$	$\frac{9}{2}nR$	$\frac{9}{7} \approx 1,3$

Capacités thermiques des gaz parfaits

### Changement d'état

**Déf :** L'enthalpie de changement d'état à une température  $T$  et à une pression donnée est appelée **chaleur latente** ou **enthalpie de changement d'état** (de vaporisation/fusion/sublimation...) et définie (positive, en Joule) par :

$$\begin{cases} L_{vap}(T) = \Delta H_{vap}(T) = H_{vap}(T) - H_{liq}(T) \\ L_{fus}(T) = \Delta H_{fus}(T) = H_{liq}(T) - H_{sol}(T) \\ L_{sub}(T) = \Delta H_{sub}(T) = H_{vap}(T) - H_{sol}(T) \end{cases}$$

Les valeurs massiques  $\Delta h_{vap}$  ( $\Delta H_{vap} = m \cdot \Delta h_{vap}$ ) et molaires  $\Delta H_{vap,m}$  ( $\Delta H_{vap} = n \cdot \Delta H_{vap,m}$ ) sont tabulées dans le sens de changement d'état à entropie croissante pour différentes températures. Comme  $H$  est une fonction d'état, on peut choisir un chemin fictif avec les mêmes états initial et final.

### 3. Second principe (évolution)

#### Entropie : approche macroscopique

À tout système thermodynamique, on peut associer une fonction d'état extensive appelée **entropie** et noté  $S$  en  $J \cdot K^{-1}$  telle que, lors d'une transformation :  $\Delta S = S_{ech} + S_c$  et  $dS = \delta S_{ech} + \delta S_c$

avec l'**entropie d'échange**  $\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_{ech}}$  où  $T_{ech}$  est la température d'échange

et le **terme de création**  $\delta S_c \geq 0$ , pour une transformation réversible,  $\delta S_c = 0$ .

Comme l'entropie est une fonction d'état, le calcul de  $\Delta S$  peut se faire sur une transformation réversible avec même état initial et final.

Pour un système isolé  $\delta S_{ech} = 0 \Rightarrow dS \geq 0$  donc l'entropie ne peut qu'augmenter ou rester constante et l'équilibre est atteint pour  $S$  maximale.

#### Entropie : approche microscopique

On définit l'entropie à l'équilibre par la formule de Boltzmann  $S = k_B \ln \Omega$  où  $\Omega$  est le nombre d'états microscopiques accessibles. L'entropie mesure le désordre d'un système macroscopique (ou le manque d'information sur le système).

#### Expression différentielle

Pour une transformation réversible avec pour seul travail les forces de pression, on a les deux lois de Joules :

$$dU(S, V) = TdS - PdV \quad \text{et} \quad dH = TdS + VdP \quad (\text{à savoir retrouver})$$

On peut alors en déduire

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad \text{ou} \quad C_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$$

Pour un solide indilatable, incompressible, on a directement  $\Delta S = S_2 - S_1 = C \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$

Pour un gaz parfait lors d'une **transformation isentropique**, en appliquant la **loi de Laplace**, on peut démontrer (à savoir faire) :

$$\boxed{PV^\gamma = cte}, \quad TV^{\gamma-1} = cte' \quad \text{et} \quad TP^{\frac{1}{\gamma}-1} = cte''$$

### Troisième principe (Nernst)

Pour un corps pur  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$  car à température nulle, un seul état est possible  $\Omega = 1$ , le système est parfaitement ordonné, c'est un solide sans vibration.

### Changement d'état

Pour un corps à la température de changement d'état : solide en fusion, par exemple, on a :

$$\Delta H_{fus} = H_{liq} - H_{sol} = T_{fus} \Delta S_{fus} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}} \quad \text{et} \quad \Delta S_{fus} = \frac{\Delta h_{fus}}{T_{fus}}$$

Le raisonnement est le même pour les autres changements d'états.

## 4. Machines thermiques

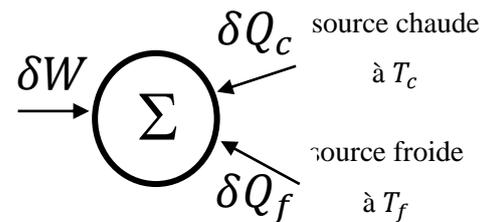
**Déf :** On appelle **machine thermique** tout dispositif convertissant ou transférant de l'énergie.

- La machine est monotherme si elle échange avec une seule source, ditherme avec deux, ...
- Il n'existe pas de cycle moteur monotherme (énoncé de Kelvin du second principe) et les systèmes polythermes se ramènent à des systèmes dithermes.
- Aucun système cyclique ne peut réaliser un transfert thermique parfait entre les sources (chaude et froide) (énoncé de Clausius), il est limité par le théorème de Carnot :

Le rendement maximal correspond à un cycle réversible comportant 2 adiabatiques et 2 isothermes de température équivalentes au système réel.

Symboliquement, on peut construire le diagramme de Raveau:

$$\begin{cases} 1^{er} \text{ pcp :} & \Delta U = 0 = W + Q_c + Q_f \quad \Rightarrow W = -Q_c - Q_f \\ 2^{ème} \text{ pcp :} & \Delta S = 0 = S_e + S_c = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c \quad \Rightarrow Q_f = -\frac{T_f}{T_c} Q_c - T_f S_c \end{cases}$$

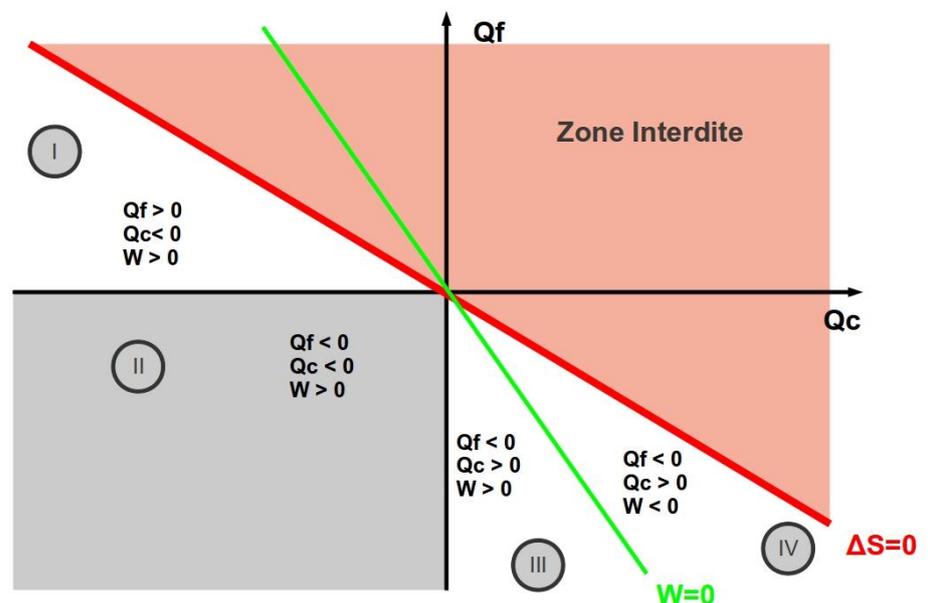


La zone interdite est inaccessible d'après le second principe.

Dans la zone I, la machine consomme du travail en refroidissant la source froide et réchauffant la source chaude (ou changement d'état), c'est une pompe à chaleur ou une machine frigorifique.

Seule la zone IV produit un travail moteur.

On peut résumer les machines thermiques dans le tableau suivant :



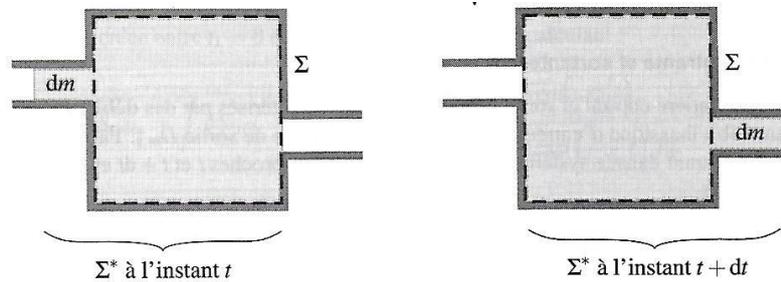
Machine	Moteur thermique	Réfrigérateur	Pompe à chaleur (chauffage)
Signe de $Q_c$	$Q_c > 0$	$Q_c < 0$	$Q_c < 0$
Signe de $Q_f$	$Q_f < 0$	$Q_f > 0$	$Q_f > 0$
Signe de $W$	$W < 0$	$W > 0$	$W > 0$
Grandeur valorisable	$W$	$Q_f$	$Q_c$
Grandeur couteuse	$Q_c$	$W$	$W$
Efficacité	$\eta = \frac{ W }{Q_c}$	$\eta = \frac{Q_f}{W}$	$\eta = \frac{ Q_c }{W}$
Efficacité maximale (machine de Carnot)	$\eta_{max} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$	$\eta_{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$	$\eta_{max} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$

Machines thermiques et efficacités

## II Principes de la thermodynamique pour un système ouvert

### 1. Système ouvert en régime stationnaire

**Déf :** un système **ouvert** est un système qui peut échanger de la matière contrairement à un système fermé.



#### Débit massique

Pour un écoulement homogène, les caractéristiques du fluide à l'entrée et à la sortie sont indépendantes du point considéré. Le débit massique représente la masse traversant une section par unité de temps s'écrit alors :

En entrée :  $D_{me} = \mu_e v_e S_e$  et en sortie  $D_{ms} = \mu_s v_s S_s$  avec  $\mu$  la masse volumique,  $v$  la vitesse et  $S$  la section.

En **régime stationnaire**, la masse  $m$  contenue dans le système  $\Sigma$  reste constante, il y a compensation entre le fluide entrant et sortant d'où :  $D_{me} = D_{ms} = D_m$

#### Lien avec un système fermé

Afin d'appliquer les principes de la thermodynamique, il faut nécessairement définir un système fermé équivalent au système ouvert étudié.

On va considérer, à l'instant  $t$  un système  $\Sigma'$  constitué des fluides contenus dans  $\Sigma$  et  $\Sigma_e$  où  $\Sigma_e$  représente la quantité élémentaire  $dm = D_m \cdot dt$  qui va pénétrer dans  $\Sigma$  pendant  $dt$ . D'où  $dm = \mu_e v_e S_e dt$

Pendant l'intervalle  $[t, t + dt]$ , le fluide dans  $\Sigma_e$  rentre dans  $\Sigma$  et une masse  $dm = D_m dt$  sort de  $\Sigma$ , elle est contenue dans  $\Sigma_s$  à  $t + dt$ . On considère donc, à  $t + dt$ , le système  $\Sigma' = \Sigma + \Sigma_s$  avec  $dm = \mu_s v_s S_s dt$ .

Le système  $\Sigma'$  variant de  $(\Sigma + \Sigma_e \text{ à } t)$  à  $(\Sigma + \Sigma_s \text{ à } t + dt)$  constitue alors un système fermé.

### 2. Bilan des échanges énergétiques

En comptant positivement les énergies ou puissances reçues entre  $\Sigma'$  et l'extérieur, on distingue :

- le travail des forces de pression  $\delta W_p$  exercées par les fluides en amont et en aval.  
Pour un fluide homogène, le fluide en amont fournit un travail moteur donc positif :

$$+P_e dV_e = \frac{P_e S_e}{F_{Pe}} \underbrace{v_e dt}_{d\ell_e} = P_e \frac{D_m}{\mu_e} dt = P_e \frac{dm}{\mu_e}$$

et le fluide en aval retient le déplacement donc le travail est négatif :

$$-P_s dV_s = -\underbrace{P_s S_s}_{F_{Ps}} \underbrace{v_s dt}_{d\ell_s} = -P_s \frac{D_m}{\mu_s} dt = -P_s \frac{dm}{\mu_s}$$

On en déduit alors  $\delta W_p = \frac{P_e}{\mu_e} dm - \frac{P_s}{\mu_s} dm$

- le travail utile  $\delta W_u$  reçu par  $\Sigma'$  via des actions mécaniques ou électromécaniques (compresseur, turbine, ...) à l'exception des forces de pression. Il est lié à la puissance utile  $\delta W_u = \mathcal{P}_u dt = w_u dm$ , on définit aussi le travail utile massique  $w_u$ .
- le transfert thermique  $\delta Q$  lié à la puissance thermique ou flux thermique  $\mathcal{P}_{th}$  ou  $\Phi_{th}$  avec  $q = \frac{\delta Q}{dm} = \frac{\mathcal{P}_{th}}{D_m}$

### 3. Bilan énergétique : premier principe

L'application du 1<sup>er</sup> principe traduit la conservation de l'énergie totale dans un système **fermé** avec :

$$d\mathcal{E}_{tot} = d(\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p^{ext} + U) = \delta W + \delta Q$$

Appliqué à  $\Sigma'$  entre  $t$  et  $t + dt$ , on a alors :  $\mathcal{E}_{tot,\Sigma'}(t + dt) - \mathcal{E}_{tot,\Sigma'}(t) = \delta W_p + \delta W_u + \delta Q$  (\*)

En explicitant les termes liés au fluide dans  $\Sigma$ , au fluide entrant  $\Sigma_e$  et sortant  $\Sigma_s$ , on démontre (*à savoir faire*)

**le premier principe pour un système ouvert en régime stationnaire  $\Delta h + \Delta e = w_u + q$  (en J.kg<sup>-1</sup>)**

où les différences d'enthalpie massique  $\Delta h = h_s - h_e$  et d'énergie mécanique  $\Delta e = e_{cs} - e_{ce} + e_{ps} - e_{pe}$  s'appliquent au fluide à la traversée du système.

#### Exemples d'application

- Un **compresseur** (respectivement une **pompe**) est un système destiné à accroître la pression d'un gaz (resp. d'un liquide). Le travail mécanique (utile) est positif et le travail thermique est négligeable, on a :

$$q \approx 0, \Delta e_c \approx 0, \Delta e_p \approx 0 \Rightarrow \Delta h \approx w_u > 0$$

- Un fluide traversant une **turbine** fournit un travail aux parties mobiles alors la pression et la température diminuent, on considère :

$$q \approx 0, \Delta e_p \approx 0 \Rightarrow \Delta h + \Delta e_c \approx w_u < 0$$

- Un **détendeur** permet d'abaisser la pression d'un fluide (soupape, bouchon poreux, tube capillaire), comme le fluide ne reçoit pas de travail ni d'échange thermique ou mécanique, on a :

$$w_u \approx q \approx \Delta e_c \approx \Delta e_p \approx 0 \Rightarrow \Delta h \approx 0$$

La transformation est isenthalpique, c'est une **détente de Joule-Thomson** (ou de Joule-Kelvin).

- Une **tuyère** est une conduite de section variable permettant d'accélérer l'écoulement, il n'y a pas de pièce mobile ni de transfert thermique ou de variation d'énergie potentielle donc :

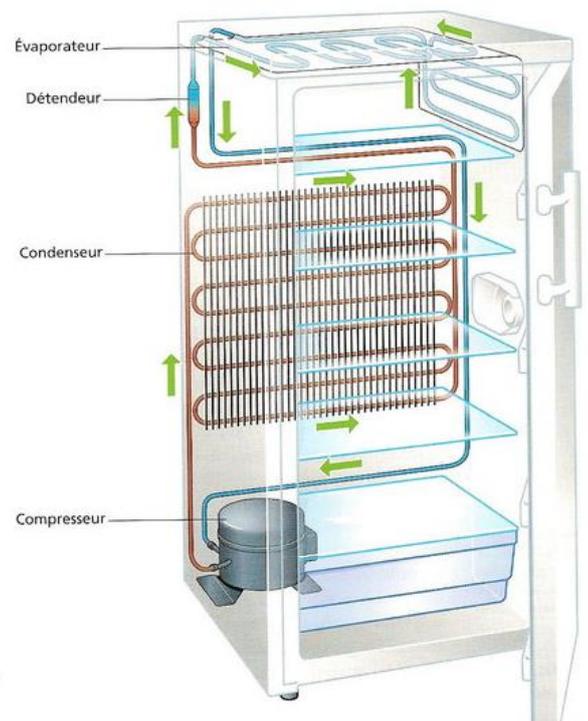
$$w_u \approx q \approx \Delta e_p \approx 0 \Rightarrow \Delta h + \Delta e_c \approx 0 \Rightarrow v_s = \sqrt{v_e^2 + 2(h_e - h_s)}$$

- Dans un **évaporateur**, un fluide reçoit un transfert thermique ( $q > 0$ ) et dans un **condenseur**, le fluide cède l'énergie thermique ( $q < 0$ ). Il n'y a pas d'échange de travail ou d'énergie mais vaporisation ou condensation :

$$w_u \approx \Delta e_c \approx \Delta e_p \approx 0 \Rightarrow \Delta h \approx q$$

- Pour un **échangeur thermique** calorifugé, il y a conservation de la puissance et non de l'enthalpie donc :

$$\mathcal{P}_{th\ 1 \rightarrow 2} + \mathcal{P}_{th\ 2 \rightarrow 1} = 0 = \frac{dH_1}{dt} + \frac{dH_2}{dt} = D_{m1}\Delta h_1 + D_{m2}\Delta h_2 \text{ avec } \begin{cases} \Delta h_1 = c_{p1}(T_{s1} - T_{e1}) \\ \Delta h_2 = c_{p2}(T_{s2} - T_{e2}) \end{cases}$$



#### 4. Bilan entropique : second principe

L'application du second principe donne pour un système fermé  $dS = \delta S_{éch} + \delta S_{cr}$  avec  $\delta S_{éch}$  l'entropie d'échange et  $\delta S_{cr}$  l'entropie de création.

Avec les notations précédentes et en introduisant l'entropie massique  $s_e$  et  $s_s$  pour le fluide dans  $\Sigma_e$  et dans  $\Sigma_s$ , et l'entropie massique d'échange  $s_{éch}$  et créée  $s_{cr} \geq 0$ , on a (*démo à savoir*)

**le second principe pour un système ouvert en régime stationnaire  $\Delta s = s_s - s_e = s_{éch} + s_{cr}$  (en  $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ )**

Pour une transformation adiabatique  $s_{éch} = 0$  et pour une transformation réversible  $s_{cr} = 0$ .

#### 5. Application à la détente de Joule-Thomson

##### Détendeur

En s'écoulant à travers une membrane fixe calorifugée, un fluide subit une diminution de pression appelée détente de Joule-Thomson (ou de Joule-Kelvin) lorsque le travail utile  $w_u$  et le transfert thermique  $q$  sont nuls.

On cherche à déterminer l'expression de l'enthalpie et de l'entropie dans le cas d'un gaz parfait en négligeant les variations d'énergie potentielle (écoulement horizontal) et d'énergie cinétique ( $v_e \approx v_s$ ).

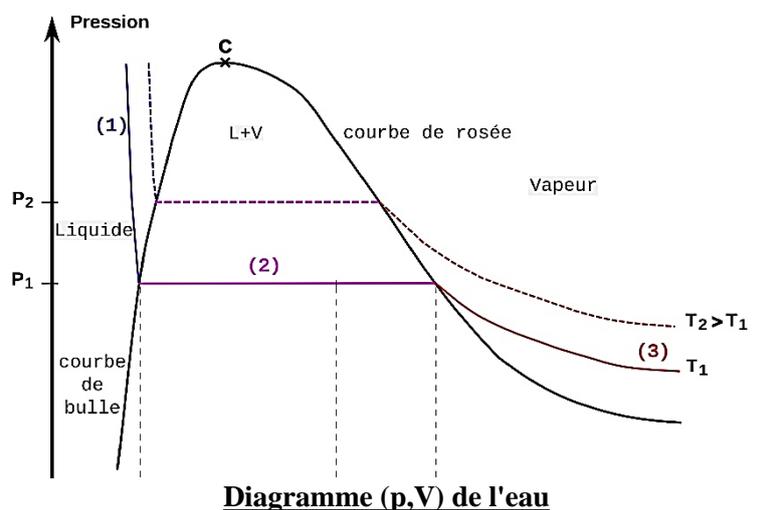
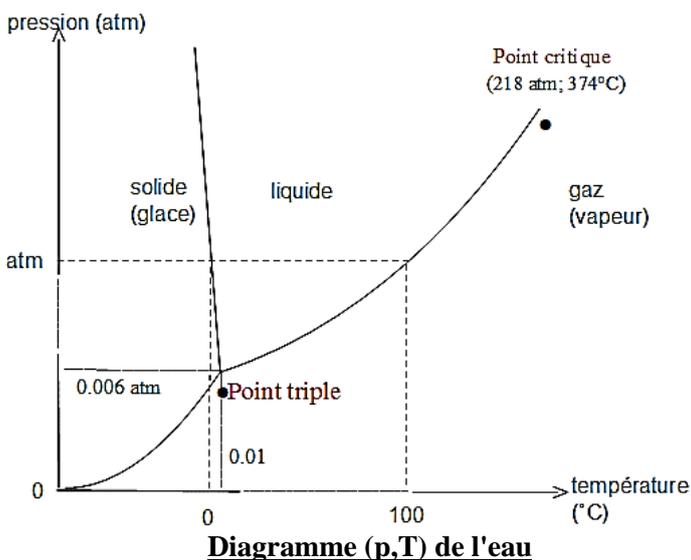
On peut démontrer que la **détente de Joule-Thomson est irréversible**, isenthalpique et isotherme.

### III. Diagramme (T,s) et (P,h) d'un fluide

#### 1. Zone d'équilibre liquide-gaz et courbe isotitre

Les diagrammes thermodynamiques permettent de visualiser les propriétés thermodynamiques d'un fluide et d'évaluer certaines fonctions d'état.

Le diagramme  $(T, s)$  appelé **diagramme entropique** présente en ordonnée la température  $T$  (en  $^{\circ}C$ ) et en abscisse l'entropie massique  $s$  (en  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ) ; le diagramme  $(\log P, h)$  appelé **diagramme des frigoristes** présente en ordonnée la pression  $P$  (en bar) en échelle logarithmique et en abscisse l'enthalpie massique  $h$  (en  $kJ \cdot kg^{-1}$ ).



On désigne par **fluide** un système à l'état de liquide, de gaz (1 phase) ou un mélange des deux (2 phases) ; dans ces trois cas, le nombre de paramètre intensif indépendant (la variance), pour un fluide composé d'un seul constituant est de deux. On peut donc représenter ces états dans un diagramme avec deux grandeurs intensives.

Les trois diagrammes  $(p, V)$ ,  $(T, s)$ ,  $(p, h)$  comportent une courbe délimitant les domaines monophasés et diphasé avec :

- la **courbe d'ébullition** qui sépare la zone liquide L du mélange liquide-vapeur L+G
- la **courbe de rosée** sépare la zone du gaz G (ou vapeur V) de L+G
- le **point critique C** joints les deux courbes, en ce point, il n'y a pas de distinction physique possible entre les deux états.

Toutes droites horizontales ( $M_L - M_G$ ) dans les trois diagrammes est à la fois une isobare et une isotherme dans le domaine diphasique car l'équilibre liquide-gaz impose :  $T = T_{éb}(P) \Leftrightarrow P = P_{sat}(T)$  avec  $T_{éb}$  la **température d'ébullition** et  $P_{sat}$  la **pression de vapeur saturante**.

Pour tout point  $M$  du segment ( $M_L - M_G$ ) représentant un mélange liquide-gaz à la pression  $P_0$ , la température  $T_0 = T_{éb}(P_0)$ , on définit le titre massique en gaz  $x_0$  tel que :

$$x_0 = \frac{m_{gaz}}{m_{gaz} + m_{liq}} = \frac{m_{gaz}}{m_{tot}}$$

La quantité de gaz est donc  $x_0 \cdot m_{tot}$  et de liquide  $(1 - x_0) \cdot m_{tot}$ .

Pour le diagramme des frigoristes, en notant  $h_L$  et  $h_G$  les enthalpies massiques associées à  $M_L$  et  $M_G$  représentant le liquide pur et le gaz pur à même  $(T_0, P_0)$ , on peut démontrer le **théorème des moments chimiques** : (*démo à savoir*)

$$x_0 = \frac{h - h_L}{h_G - h_L} \Rightarrow x_0 = \frac{M_L M}{M_L M_G}$$

De même pour le diagramme entropique, on a  $x_0 = \frac{s - s_L}{s_G - s_L} \Rightarrow x_0 = \frac{M_L M}{M_L M_G}$

Remarques

Si  $M = M_L : x_0 = 0$  le liquide est seul sur la courbe d'ébullition, c'est le **liquide saturant** avant l'apparition de la 1<sup>ère</sup> bulle de gaz.

Si  $M = M_G : x_0 = 1$  le gaz est seul sur la courbe de rosée, c'est la pression de vapeur saturante avant la formation de 1<sup>ère</sup> goutte de liquide.

À partir de la largeur du pallier  $M_L M_G$ , on en déduit les enthalpies et entropies massiques de vaporisation à la température  $T_0$  :  $h_G - h_L = \Delta h_{vap}(T_0) = T_0 \Delta s_{vap}(T_0) = s_G - s_L$

**2. Le diagramme entropique ( $T, s$ )**

Sur le diagramme  $(T, s)$ , on observe différentes courbes :

- les isothermes ( $T = cte$ ) sont des droites horizontales
- les isentropes ( $s = cte$ ) sont des droites verticales, dans la zone L, avec le modèle du liquide indilatable

$$dH = \delta Q = TdS = CdT \Rightarrow S = C \ln \frac{T}{T_0} + S_0 \text{ indépendamment de } p, V, h, \dots$$

Et les autres courbes sont confondues avec la courbe d'ébullition.

- les isobares ( $P = cte$ ) sont horizontales dans L+G (à  $P_{sat}(T_0)$ ) puis croissantes dans G.
- les isochores ( $v = cte$  en  $m^3 \cdot kg^{-1}$ ) sont croissantes dans L+G avec une rupture de pente sur la courbe de rosée et une pente plus forte dans G.
- les isenthalpes ( $h = cte$ ) sont décroissantes avec une rupture de pente sur la courbe de rosée dans la zone G, pour de faible pression donc  $s$  grand, elles sont presque horizontales, en vertu de la 2<sup>ème</sup> loi de Joule  $h = c_p dT$  on retrouve alors le modèle du gaz parfait à basse pression.
- les isotitres ( $x = cte$ ) ne sont représentées que dans L+G, c'est le titre molaire ou massique en gaz, elles passent toutes par le point critique C.



### 3. Le diagramme ( $\ln P, h$ )

Sur le diagramme des frigoristes, on peut représenter différents points et courbes particulières utiles à l'analyse d'une transformation thermodynamique. (Exemple point critique de l'eau pour  $P_C = 221,2 \text{ bar}$  ;  $T_C = 374,15^\circ\text{C}$  ;  $h_C = 2,08.10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$  ;  $v_C = 3,155.10^{-2} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ )

- les isobares ( $P = \text{cte}$ ) sont des droites horizontales avec une échelle logarithmique
- les isenthalpes ( $h = \text{cte}$ ) sont des droites verticales

Pour les autres fonctions d'état, on les analyse avec pour référence les modèles du liquide incompressible, indilatable

$$\frac{\partial v}{\partial P} = 0 \text{ et } \frac{\partial v}{\partial T} = 0 \Rightarrow \Delta h = c_{liq} \Delta T$$

et le modèle du gaz parfait ( $PV = nRT, \Delta h = c_{Pgaz} \Delta T$  donc les isothermes sont parallèles aux isenthalpes.

- les isothermes ( $T = \text{cte}$ ) sont des courbes quasi-verticales pour le liquide et pour le gaz. Par contre, elles sont horizontales pour le système diphasé car la variance vaut 2 et on fixe la température  $T = T_{éb}(P_0)$  et seul  $x$  varie.
- les isochores ( $v = \text{cte}$  en  $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ ) sont croissantes avec une rupture de pente lorsqu'elles coupent la courbe de rosée.
- les isentropes ( $s = \text{cte}$ ) sont des courbes sans rupture de pente aux changements d'état, pour le liquide

$$s = c \ln \frac{T}{T_0} + s_0 \text{ et quasiverticales à basse pression}$$

- les isotitres ( $x = \text{cte}$ ) ne sont représentées que dans L+G, elles passent toutes par le point critique C.

### 4. Utilisation des diagrammes

Le diagramme sert de table des propriétés thermodynamiques pour un fluide réel (températures et enthalpies d'ébullition, ...), il est plus précis qu'un modèle simple. On peut y placer les points représentatifs des états initial et final d'une transformation et, par exemple, en déduire les variations d'entropie massique  $\Delta s$  ou d'enthalpie massique  $\Delta h$ .

En plaçant les points  $A$  et  $B$  représentant l'entrée et la sortie d'un système recevant le travail utile massique  $w_u$  et le transfert thermique massique  $q$ , on en déduit par lecture graphique des abscisses :  $h_B - h_A = \Delta h = w_u + q$

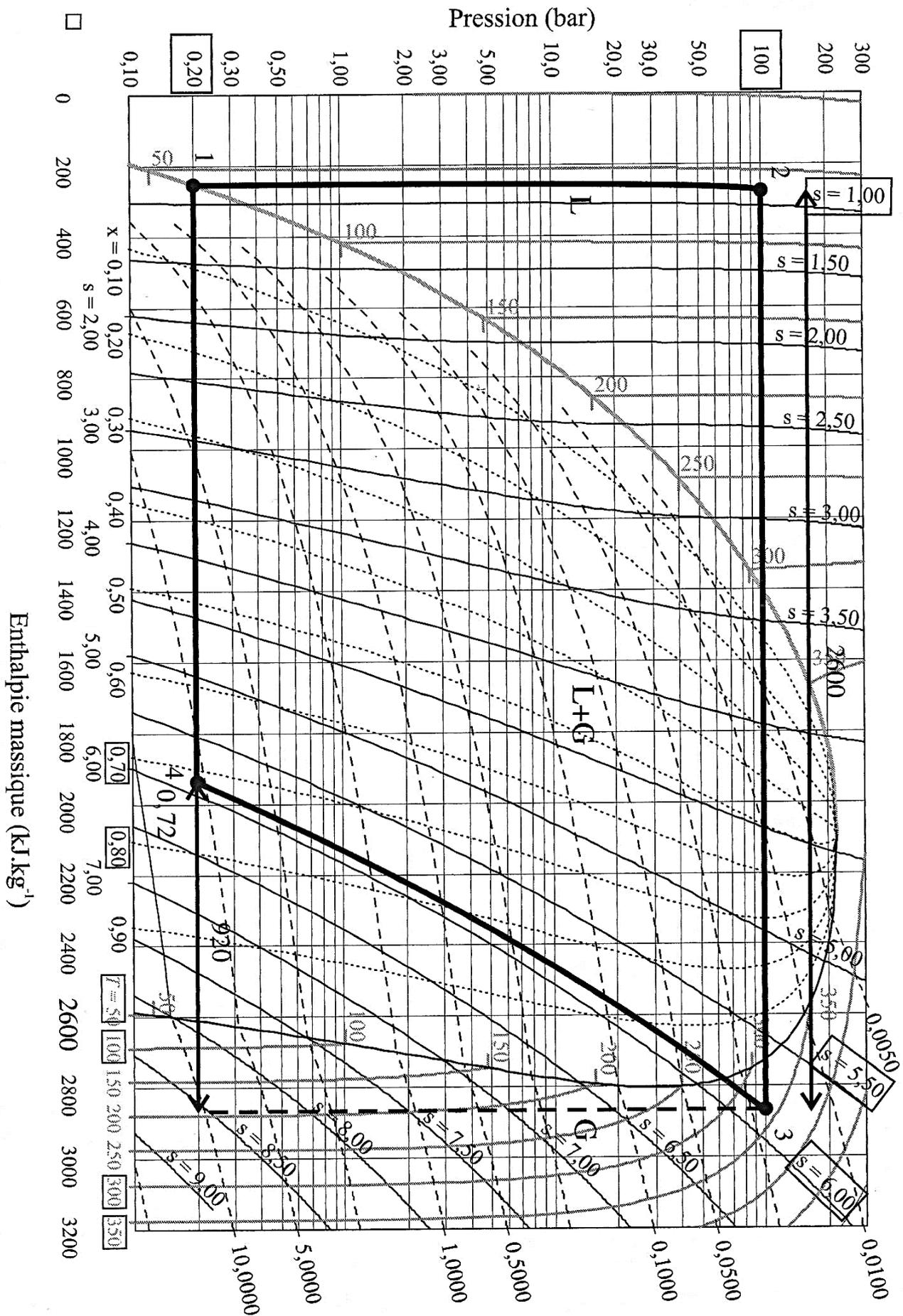
Ce fluide reçoit donc de l'énergie si le point représentatif se déplace vers la droite, au contraire, il cède de l'énergie s'il se déplace vers la gauche.

## IV Exemples d'utilisation des diagrammes ( $\ln P, h$ )

Au sein des machines thermiques, les variations d'enthalpie massiques sont de l'ordre de  $1000 \text{ kJ.kg}^{-1}$ , en comparaison, cela correspond à des variations :

- d'énergie cinétique massique  $\Delta e_c = \frac{1}{2} \Delta v^2$  telle que  $\Delta v \approx 1000 \text{ m.s}^{-1}$  (or en général  $\Delta v < 100 \text{ m.s}^{-1}$ )
- d'énergie potentielle de pesanteur massique  $\Delta e_p = g \Delta z$  telle que  $\Delta z \approx 10^5 \text{ m}$  (et  $\Delta z < 100 \text{ m.}$ )

On négligera donc  $\Delta e = \Delta e_c + \Delta e_p$ .



**Figure 22.15** – Diagramme ( $\ln P, h$ ) de l'eau. L'échelle de pression est logarithmique. Les températures sont en °C, les entropies massiques en  $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  et les volumes massiques en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

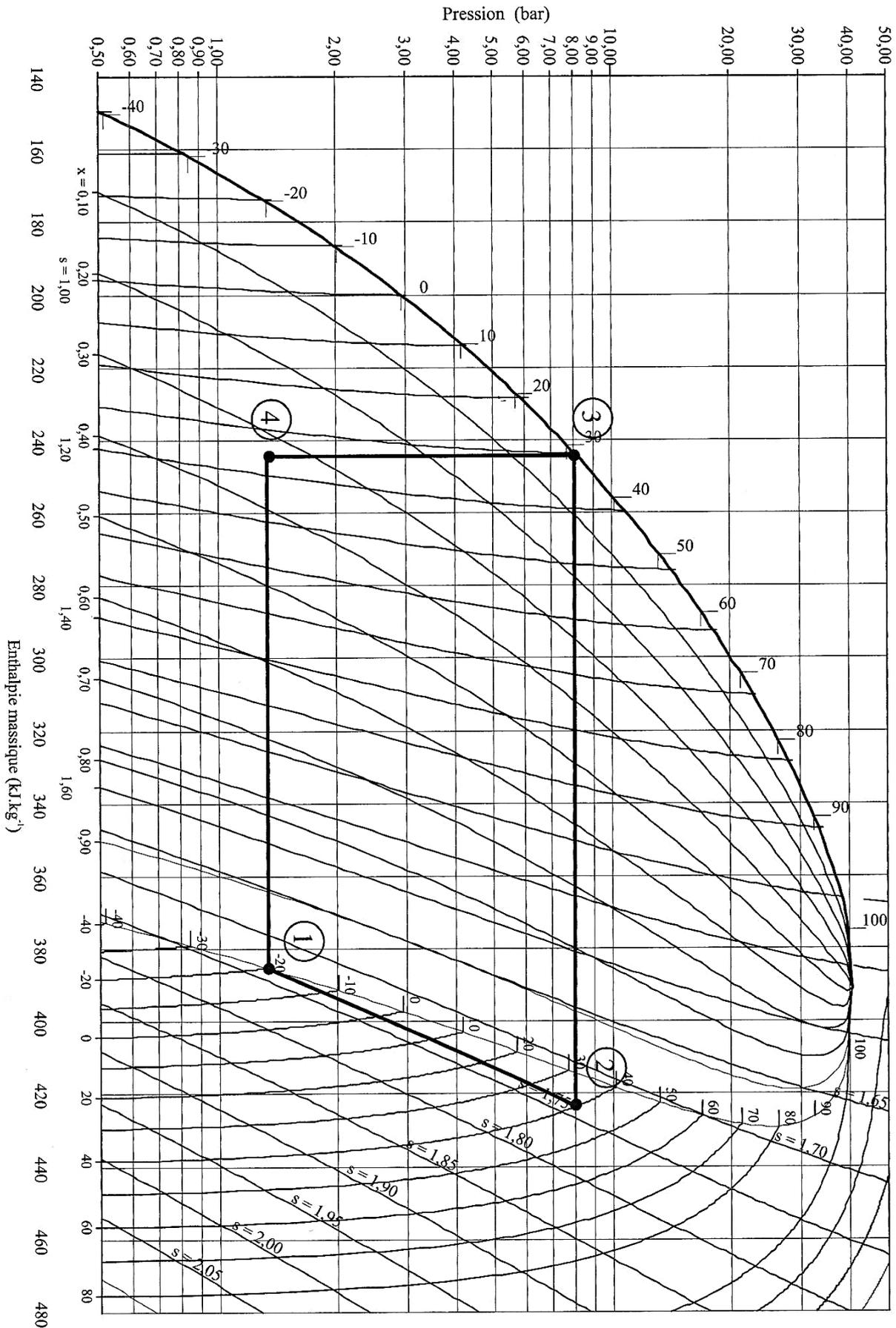


Figure 22.19 – Diagramme ( $\ln P, h$ ) du fluide réfrigérant R-134a. Les températures sont en degrés celsius et les entropies massique en  $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

# 1. Centrale électrique thermique

Dans une centrale thermique, on fait subir à un circuit d'eau des transformations entre état liquide et gazeux grâce à un transfert thermique provenant d'une combustion (charbon, gaz, pétrole) ou d'une réaction nucléaire et un travail mécanique par un alternateur (relié à une turbine) pour produire de l'électricité.

## a) Cycle de Rankine

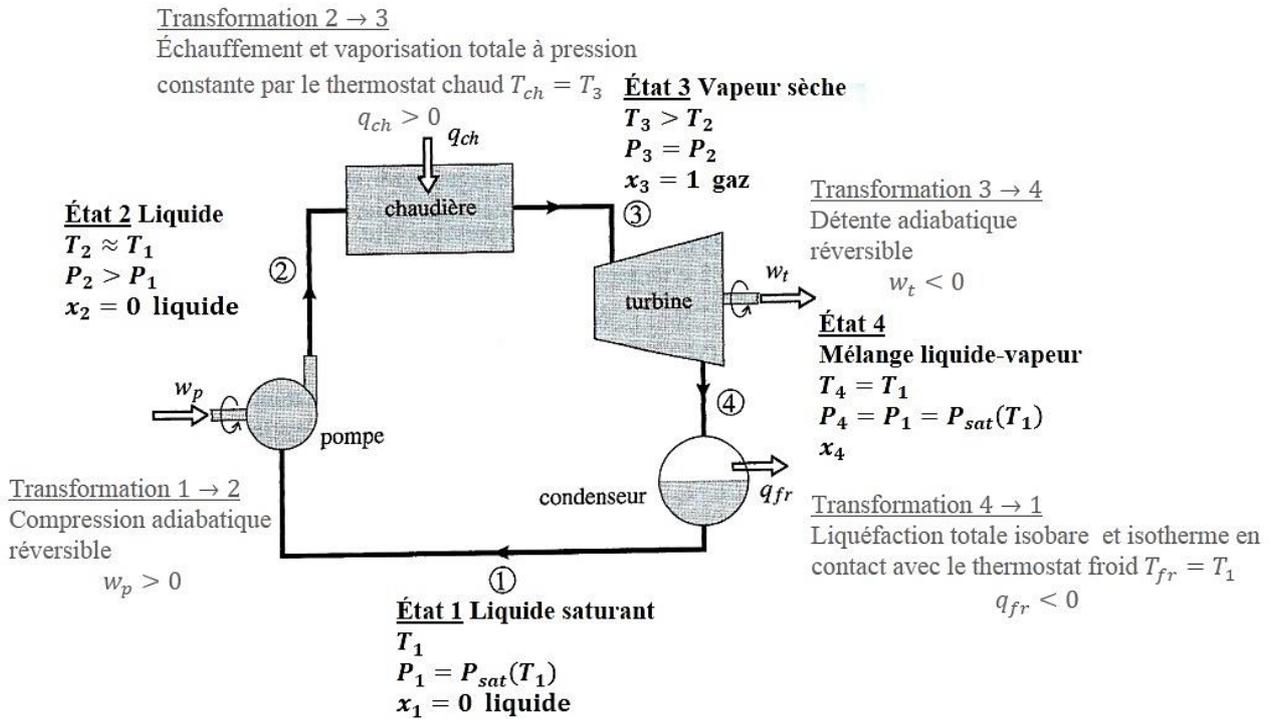


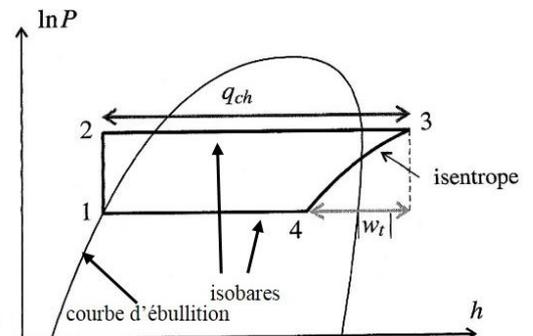
Schéma de principe du circuit d'eau d'une centrale électrique thermique.  
Les flèches indiquent le sens réel des échanges d'énergie.

Pour placer les états 1 à 4 sur le diagramme (P, h) de l'eau, il faut connaître certains paramètres. On suppose connu :

- la pression basse  $P_1 = P_4 = 2.10^4 \text{ Pa} = 0,2 \text{ bar}$
- la pression haute  $P_2 = P_3 = 1.10^7 \text{ Pa} = 100 \text{ bar}$
- la température en sortie de chaudière  $T_3 = 613 \text{ K} = 340 \text{ °C}$  (l'état 3 est ainsi défini)

Comme pour l'état 1, on a un liquide saturant, le point 1 est sur la courbe d'ébullition avec  $P_1$  connue d'où  $T_1 \approx T_4 = 60 \text{ °C}$  et  $T_2 \approx T_1$  (l'état 1 est ainsi défini).

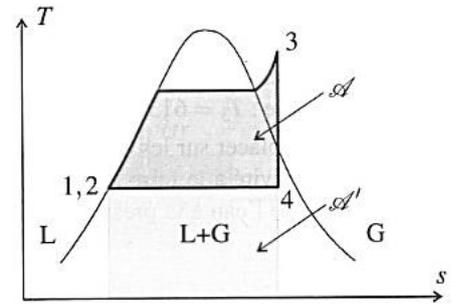
Les transformations 1 → 2 et 3 → 4 sont isentropiques, on en déduit la position du point 2 (isentropique quasi-verticale du liquide) et du point 4 (avec changement d'état) ainsi que la valeur de  $x_4 \approx 0,72$ .



- Cycle de Rankine dans le diagramme (ln P, h).

Pour le diagramme (T, s), le point **1** est sur la courbe d'ébullition (liquide saturant) et le caractère isentropique de 1 → 2 et 3 → 4 implique que le liquide indilatable et incompressible **2** est confondu avec **1**.

Comme 2 → 3 est isobare, la courbe passe par le palier de vaporisation pour donner le gaz en **3** à la température  $T_3$ . Puis 3 → 4 isentropique donne **4** à la verticale de **3** dans la zone du mélange L+G. Enfin 4 → 1 est isotherme permet de déduire que **4** est sur l'horizontale.



1.1) Cycle de Rankine dans le diagramme (T, s).

On peut remarquer que comme 2 → 3 et 4 → 1 sont isobare et sans travail utile  $w_u = 0$ , l'aire sous la courbe donne, en considérant les transformations réversibles, les transferts thermiques algébriques :

$$q_{ch} = \mathcal{A} + \mathcal{A}' \quad \text{et} \quad q_{fr} = -\mathcal{A}'$$

### b) Application des deux principes

Le premier principe entre deux états donne :

- Pompe :  $h_2 - h_1 = w_p \approx 20 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  **adiabatique**
- Chaudière :  $h_3 - h_2 = q_{ch} \approx 2600 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  **isobare**
- Turbine :  $h_4 - h_3 = w_t \approx -920 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  avec  $|w_t| \gg w_p$  **adiabatique**
- Condenseur :  $h_1 - h_4 = q_{fr} \approx -1700 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  **isobare**

Sur un cycle, en sommant, on a :  $w_p + w_t + q_{ch} + q_{fr} = 0 \Rightarrow q_{ch} + q_{fr} = -w_p - w_t$

Le second principe donne, en introduisant l'entropie massique de création  $s_{crée}$  :

- Pompe :  $s_2 - s_1 = 0$  **isentropique**
- Chaudière :  $s_3 - s_2 = \frac{q_{ch}}{T_{ch}} + s_{crée,ch} \approx 5,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Turbine :  $s_4 - s_3 = 0$  **isentropique**
- Condenseur :  $s_1 - s_4 = \frac{q_{fr}}{T_{fr}} + s_{crée,fr} \approx -5,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Et sur un cycle :  $\frac{q_{ch}}{T_{ch}} + \frac{q_{fr}}{T_{fr}} + s_{crée,ch} + s_{crée,fr} = 0 \Rightarrow q_{fr} = -q_{ch} \frac{T_{fr}}{T_{ch}} - T_{fr}(s_{crée,ch} + s_{crée,fr})$

L'utilisation des valeurs du diagramme donne accès aux  $\Delta h$  et  $\Delta s$  ainsi qu'à  $s_{crée}$  :

- Chaudière :  $s_{crée,ch} = s_3 - s_2 - \frac{q_{ch}}{T_{ch}} \approx 0,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  (pour  $T_{ch} = T_3$ )
- Condenseur :  $s_{crée,fr} = s_1 - s_4 - \frac{q_{fr}}{T_{fr}} \approx 0,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  (pour  $T_{fr} = 288 \text{ K}$  eau froide)

L'irréversibilité est liée aux différences de température entre les sources et le fluide.

### c) Calcul du rendement

De manière générale, le rendement est le rapport entre l'énergie utile et l'énergie coûteuse. Dans notre cas, le travail utile est  $w_u = |w_t| - w_p$  (une part du travail  $w_t$  fournie par la turbine sert directement à la pompe) et l'énergie coûteuse est  $q_{ch}$  (on chauffe l'eau par combustion ou réaction nucléaire) d'où :

$$\rho = \frac{-w_t - w_p}{q_{ch}} = \frac{q_{ch} + q_{fr}}{q_{ch}} = 1 + \frac{q_{fr}}{q_{ch}} = 1 - \frac{T_{fr}}{T_{ch}} - \frac{T_{fr}}{q_{ch}}(s_{crée,ch} + s_{crée,fr}) \approx 0,35$$

Comme  $|w_t| \gg w_p$ , on a  $\rho = \frac{|w_t|}{q_{ch}} < 1$

Pour comparer avec le rendement  $\rho_C$  d'une machine de Carnot (cycle comportant deux isothermes et deux adiabatiques, rectangulaire dans le diagramme T-s), on a :

$$\rho_C = 1 - \frac{T_{fr}}{T_{ch}} \approx 0,53 \quad \text{avec } T_{ch} = T_3, \quad T_{fr} = 288 \text{ K}$$

Avec le diagramme (T, s), on a graphiquement :

$$\rho = \frac{q_{ch} + q_{fr}}{q_{ch}} \approx \frac{\mathcal{A} + \mathcal{A}' - \mathcal{A}'}{\mathcal{A} + \mathcal{A}'} = \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{A} + \mathcal{A}'}$$

#### d) Amélioration possible du rendement

Les paramètres initialement imposés étaient  $P_1, P_2$  et  $T_3$ .

#### Effet d'une diminution de la pression $P_1$ dans le condenseur (figure b)

Une diminution de  $P_1 = P_{sat}(T_1)$  entraîne une augmentation de  $|w_t|$  (bénéfique) et de  $q_{ch}$  (gênant). Comme la pente de la courbe d'ébullition est voisine de la pente de l'isentrope (côté gaz), les variations sont similaires :  $\delta q_{ch} \approx \delta w_t$  d'où un meilleur rendement :

$$\rho' = \frac{|w_t| + \delta w_t}{q_{ch} + \delta q_{ch}} > \frac{|w_t|}{q_{ch}}$$

$P_1$  et  $T_1$  sont liés par la relation de Clapeyron :  $\ln\left(\frac{P_{sat}(T)}{P_0}\right) = \frac{ML_v}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$  où  $L_v$  est la chaleur latente.

Le minimum accessible pour  $P_1$  est lié à  $T_1 \geq T_{fr} = 15^\circ\text{C}$  d'où  $P_1^{min} \approx 3.10^3 \text{ Pa}$ .

#### Effet d'une augmentation de la température $T_3$ en sortie de la chaudière (figure c)

Là encore, une augmentation de  $T_3$  produit une augmentation de  $|w_t|$  et  $q_{ch}$  avec  $\delta q_{ch} > \delta w_t$  donc une amélioration du rendement. De plus, on a augmenté  $x_4$  donc réduit la proportion de liquide ; comme ce dernier risque d'endommager la turbine, c'est un avantage. En pratique  $T_3 \approx 620 \text{ K}$ , la limite étant la température critique de l'eau  $T_c = 647 \text{ K}$ .

#### Effet d'une augmentation de la pression $P_2$ dans la chaudière (figure d)

Une augmentation de  $P_2$  à  $T_3$  constant (selon l'isotherme) entraîne une diminution de  $q_{ch}$  et une augmentation de  $|w_t|$  d'où un meilleur rendement. Par contre  $x_4$  diminue à moins d'augmenter conjointement  $P_3$ . Un compromis est nécessaire et impose au maximum  $P_3 \approx 3.10^7 \text{ Pa}$ .

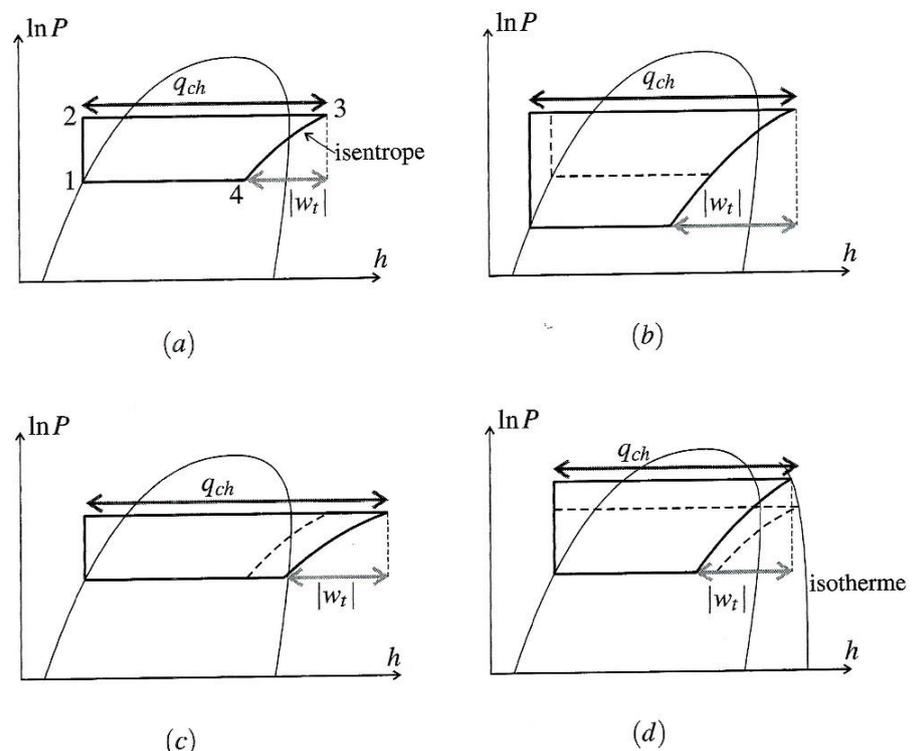


Figure 22.16 – Effet de la modification de certains paramètres sur le cycle de Rankine.

## 2. Machine frigorifique

### a) Cycle d'une machine frigorifique à évaporation

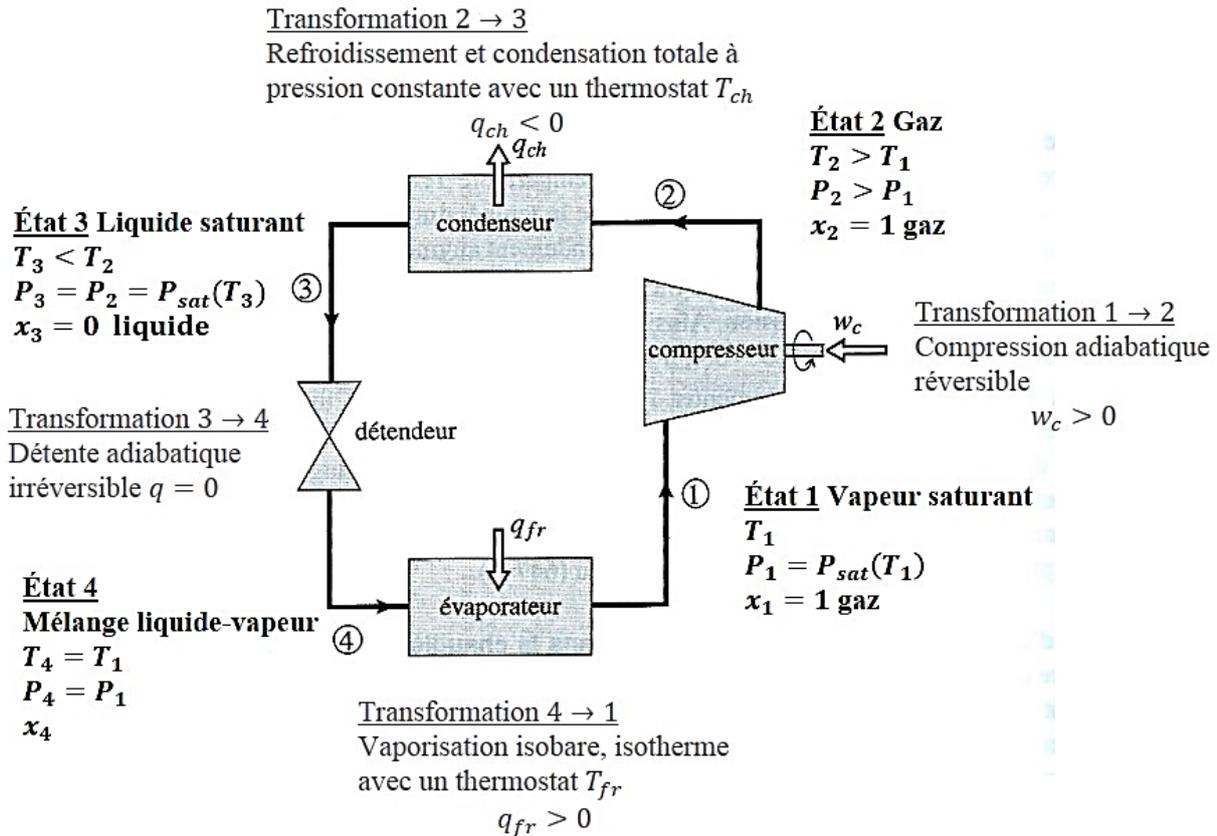


Schéma de principe d'une machine frigorifique.

Les flèches indiquent le sens réel des échanges d'énergie.

On applique les transformations du schéma à un fluide réfrigérant R-134a avec :

- $T_1 = 253 \text{ K}$  donc  $P_1 = P_4 = P_{sat}(T_1) = 1,3 \text{ bar}$  le point **1** est alors défini.
- $P_2 = P_3 = 8 \text{ bar}$  donc  $T_3 = T_{éb}(P_3) = 304 \text{ K} = 30 \text{ °C}$  le point **3** est alors défini.
- Le point **2** est sur l'isentrope passant par **1** à  $P_2 = P_3$ .
- Le point **4** est sur l'isenthalpe passant par **3** à  $P_4 = P_1$  (car la transformation est adiabatique  $\Delta q = 0$  et sans pièce mobile  $\Delta w = 0$ ) d'où on déduit  $x_4 = 0,32$ .

### b) Application des principes

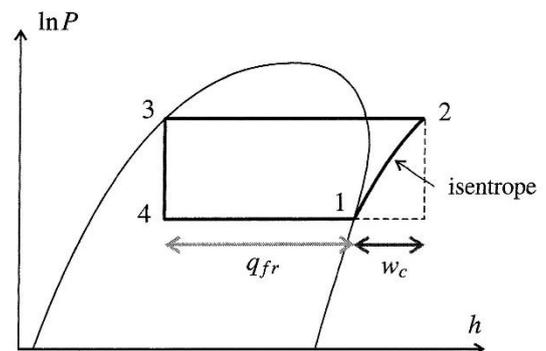
Le premier principe entre deux états donne :

- Compresseur  $h_2 - h_1 = w_c \approx 38,2 \text{ kJ. kg}^{-1}$  **isentropique**
- Condenseur :  $h_3 - h_2 = q_{ch} \approx -180 \text{ kJ. kg}^{-1}$  **isobare**
- Détendeur :  $h_4 - h_3 = 0$  **isenthalpe**
- Évaporateur :  $h_1 - h_4 = q_{fr} \approx 141 \text{ kJ. kg}^{-1}$  **isobare**

Et sur un cycle :  $w_c + q_{ch} + q_{fr} = 0 \Rightarrow w_c = -q_{ch} - q_{fr}$

Le second principe donne, en introduisant l'entropie massique de création  $s_{crée}$  :

- Compresseur :  $s_2 - s_1 = 0$
- Condenseur :  $s_3 - s_2 = \frac{q_{ch}}{T_{ch}} + s_{crée,C} \approx -0,59 \text{ kJ. K}^{-1}. \text{kg}^{-1}$  et  $s_{crée,C} \approx 0$  pour  $T_{ch} = 298 \text{ K}$ .
- Détendeur :  $s_4 - s_3 = s_{crée,D} \approx 0,03 \text{ kJ. K}^{-1}. \text{kg}^{-1}$
- Évaporateur :  $s_1 - s_4 = \frac{q_{fr}}{T_{fr}} + s_{crée,E} \approx 0,56 \text{ kJ. K}^{-1}. \text{kg}^{-1}$  et  $s_{crée,E} \approx 0$  pour  $T_{fr} = T_1 = 253 \text{ K}$ .



Cycle de la machine frigorifique dans le diagramme  $(\ln P, h)$ .

$$\text{Et sur un cycle : } \frac{q_{ch}}{T_{ch}} + \frac{q_{fr}}{T_{fr}} + s_{créée,C} + s_{créée,D} + s_{créée,E} = 0 \Rightarrow q_{ch} = -q_{fr} \frac{T_{ch}}{T_{fr}} - s_{créée,D} T_{ch}$$

La principale cause d'irréversibilité est le détenteur, des solutions mécaniques permettent de réduire l'entropie de création mais nécessite un coût  $w_u$  supplémentaire.

### c) Coefficient d'efficacité ou de performance (noté $\eta$ ou COP)

Le but de la machine frigorifique est de prendre du transfert thermique à la source froide (énergie utile  $q_{fr}$ ) et elle nécessite pour cela un travail de compression (énergie coûteuse  $w_c$ ) et un échange thermique  $q_{ch}$  avec l'extérieur gratuit, d'où :

$$\eta = \frac{q_{fr}}{w_c} = -\frac{q_{fr}}{q_{ch} + q_{fr}} = \left( -\frac{q_{ch}}{q_{fr}} - 1 \right)^{-1} = \left( \frac{T_{ch}}{T_{fr}} - 1 + \frac{T_{ch}}{q_{fr}} s_{créée,D} \right)^{-1}$$

Dans le cas d'un contact avec l'air à 25°C,  $T_{ch} = 298$  K et  $T_{fr} = T_1 = 253$  K, soit numériquement :  $\eta \approx 3,7$ .

Pour référence, avec un cycle réversible de Carnot, on a :

$$\eta = \frac{T_{fr}}{T_{ch} - T_{fr}} \approx 5,6.$$

### Conclusion

L'utilisation du diagramme  $(\ln P, h)$  permet donc de mieux comprendre le cycle d'une machine thermique, de déduire les valeurs tabulées des grandeurs thermodynamiques et éventuellement de prévoir comment améliorer le rendement.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Systemes ouverts en régime stationnaire</b></p> <p>Premier et deuxième principes de la thermodynamique pour un système ouvert en régime stationnaire, dans le seul cas d'un écoulement unidimensionnel dans la section d'entrée et la section de sortie.</p>	<p>Établir les relations <math>\Delta h + \Delta e = w_u + q</math> et <math>\Delta s = s_e + s_c</math> et les utiliser pour étudier des machines thermiques réelles à l'aide de diagrammes thermodynamiques <math>(T, s)</math> et <math>(P, h)</math>.</p>