

Thermodynamique Transferts thermiques

Support de cours 2007-2008

Préparé par

Daniel RICHARD

Maître de Conférence CNU35

université
PARIS
PARIS 7
DEROT

En raison des droits d'auteurs de certaines images dont le concepteur n'a pas encore spécifié la source, ce document ne peut être consulté qu'en lecture seule.

A - THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE (2C+2TD = 8h)

I- Rappels de thermodynamique théorique

II- Machines Thermo-Dynamiques

III- Machines Dynamo-Thermiques

IV- Applications

B -TRANSFERTS THERMIQUES (5C+3TD = 16h)

I- Rappels mathématiques

II- Conduction

III- Convection

IV- Rayonnement

V. Applications

| | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|--------------|------|-----|------|-----|------|------|------|------|
| 21 J | 22 J | 25 J | 28 J | 29 J | 4 F | 5 F | 8 F | 11 F | 12 F | 15 F | 22 F |
| A-C1 | A-C2 | TD1 | A-C3 B-C1 | B-C2 | TD2 | B-C3 | TD3 | B-C4 | TD4 | B-C5 | TD5 |

Evaluation

CC : 50%

Examen : 50 %

Thermo : 2 DS / Transferts : 3 DS

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.A.- L'énergie totale E d'un corps

Soit un système formé de N moles de gaz (ou 5 g d'eau, ou 20 g de fer, peu importe). Quelle est l'énergie totale de ce système ?

- énergie cinétique d'ensemble E_C
- énergie potentielle d'ensemble E_P
- énergie de liaison des molécules E_L
- énergie d'agitation des molécules (translation, rotation) E_A
- énergie de cohésion des atomes E_H
- énergie électrostatique E_E si particules chargées dans un champ électrique extérieur
- énergie électromagnétique E_H si champ magnétique extérieur
- etc, etc.

Il est donc difficile de quantifier cette énergie E. Comment faire ?

Certaines de ces énergies sont quantifiables, mais pas forcément utiles pour faire de la thermodynamique :

- mouvement d'ensemble (translation ou rotation) $E_C = 1/2 m v^2$
- champ de pesanteur $E_P = \rho g z + \text{constante}$

☞ En effet, ce n'est pas parce que l'on donne un coup de pied dans la marmite que la description de l'eau qu'elle contient est différente ! Et la description de l'eau sera a priori la même au premier étage et au rez-de-chaussée d'un bâtiment !.

☞ De plus, lors d'une transformation, certaines énergies n'interviennent pas en l'absence de champ extérieur (cas de E_H , E_E).

On peut donc simplifier le problème en définissant une énergie interne U du système, et une énergie E_{inerte} telles que

$$E = U + E_P + E_C + E_{\text{inerte}}$$

⇒ U sera donc l'énergie du système au repos, en absence de champ extérieur

⇒ E_{inerte} sera les énergies n'intervenant pas dans la transformation considérées (énergie de cohésion des atomes E_H par exemple). Elle constitue donc une sorte de constante lors d'une transformation du système le faisant passer d'un état 1 à un état 2

$$\Delta_1^2 E = \Delta_1^2 U + \Delta_1^2 E_P + \Delta_1^2 E_C$$

Pour un **système isolé**, ou pour un **système subissant un ensemble de transformations l'amenant à son état initial**

$$\Delta_1^2 E = \Delta_1^2 U + \Delta_1^2 E_P + \Delta_1^2 E_C = 0$$

D'autre part, beaucoup de transformations que nous verrons s'opèrent sans déplacement d'ensemble du système soit

$$\Delta_1^2 E = \Delta_1^2 U$$

⇒ l'énergie interne est une quantification de l'énergie totale d'un système lors ce que celui-ci est au repos, ou lorsque les variations d'énergie potentielle ou cinétique sont négligeables.

⇒ E est une grandeur extensive ! ($E=mc^2$), U également.

⇒ En thermodynamique, U est préférentiellement utilisée, avec accessoirement l'adjonction des termes E_C et E_P lorsque les systèmes considérés sont ouverts.

⇒ **Unité légale: le Joule (J)**

⇒ Unité pratique: la calorie (cal): **1 cal = 4.1868 J** 1 J = 0.23885 cal

⇒ 1Mcal (10^6) est appelée thermie

⇒ 1kcal (10^3) est appelée grande calorie ou millithermie

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.B.- Relations thermodyn. statistique / thermodyn. macroscopique

Considérons N molécules de gaz monoatomique dans un volume V au repos ayant une vitesse quadratique moyenne u^* , dont les différentes molécules :

- n'ont pas d'interaction entre-elles à distance (hypothèse du gaz dilué)
- ne sont soumises à aucun champ extérieur

Ces deux hypothèses constituent l'**hypothèse du gaz parfait** (limite des gaz réel quand $P \rightarrow 0$). On isole dans un terme E_{inerte} toute forme d'énergie n'intervenant pas explicitement dans les échanges considérés.

Alors toute l'énergie est donc de l'énergie cinétique.

Pour 1 mole ($N=N_A$)

Température $U = \frac{1}{2} N m \overline{u^2} = \frac{3}{2} N k T$

$$U = \frac{1}{2} M \overline{u^2} = \frac{3}{2} R T$$

Pression $P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \overline{u^2}$

$$P = \frac{1}{3} \frac{M}{V} \overline{u^2}$$

$$PV = \frac{1}{3} N m \overline{u^2} = \frac{2}{3} \left[\frac{1}{2} N m \overline{u^2} \right] = \frac{2}{3} \frac{3}{2} N k T \Rightarrow PV = \frac{N}{N_A} (N_A k T) = n R T$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} R \times \Delta T$$

u^* vitesse quadratique moyenne $u^* = \sqrt{\overline{u^2}}$
 k la constante de Boltzmann ($k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
 R la constante des gaz parfaits ($R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 [$R=0.0821 \text{ atm.l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
 N_A constante d'Avogadro ($N_A=6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Pour le gaz parfait
 Température cinétique
 =
 Température thermodynamique

L'énergie est une fonction d'état définie par la connaissance de paramètres

$$\begin{aligned} E_c &(m, V) \\ E_p &(m, h) \\ U &(T, P, V) \end{aligned}$$

La valeur de l'**énergie** d'un corps est définie par la valeur des **paramètres**. En conséquence, **la variation d'énergie entre deux états est définie par les valeurs des paramètres dans ces deux états**, c'est à dire par la différence entre les énergies de ces deux états.

Exemple : énergie mécanique $\Delta E = E(h_2, v_2) - E(h_1, v_1) = E_2 - E_1$

Il s'agit de **fonctions** définies, continues, analogues à celles couramment étudiées en mathématiques $f(x, y)$
Par exemple: énergie mécanique $E(h, v) = mgh + 1/2mv^2$, analogue à $f(x, y) = ax + by^2$.

Elles admettent des **différentielles exactes**: $dE = mg dh + mv dv$, analogue à $df = a dx + 2by dy$

Leurs variations, notées Δ , se trouvent facilement, il suffit d'intégrer en les deux états (notion de primitives) :

$$\Delta_1^2 f = \int_1^2 df = f_2 - f_1 \quad \Delta_1^2 E = \int_1^2 dE = E_2 - E_1 \quad \Delta_1^2 U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.C.- Conversion d'énergie interne – échanges d'énergie (chaleur, travail)

Un système ayant une énergie totale E (donc de l'énergie interne U), peut interagir avec d'autres systèmes et céder ou gagner de l'énergie. Il peut donc y avoir transfert d'énergie d'un système à un autre.

Dans la pratique et à cause du développement historique de la physique, on utilise couramment les concepts de **travail** et de **chaleur quand on parle d'échange d'énergie**. Ils n'ont pas de réelle nécessité physique, mais sont universellement utilisés et correspondent aux sensations qui, pour nous, accompagnent les divers transferts d'énergie.

TRAVAIL

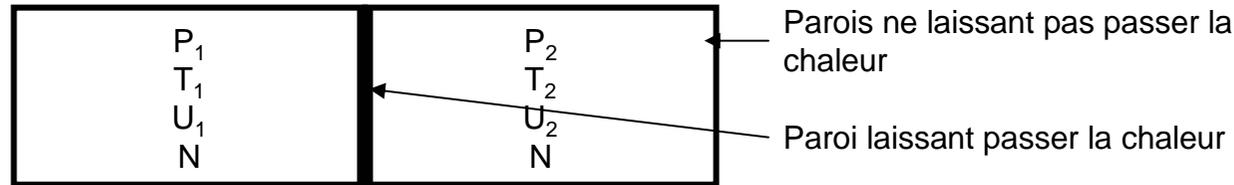
Une force F appliquée à un objet induit un déplacement $\sum \vec{F} = m\vec{\gamma}$

On définit alors le travail élémentaire $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} \Rightarrow W = \int_{x_0}^{x_0+dl} \vec{F} \cdot d\vec{l}$

On parle de travail W quand il y a un déplacement qui accompagne le transfert d'énergie, c'est à dire que l'énergie mécanique est en cause. Il y a donc une force présente, en relation directe avec la pression (P=F/S).

Le plus souvent, un système thermodynamique 1 échange du travail avec un système thermodynamique 2 par l'intermédiaire des forces de pression.

CHALEUR



Soient 2 enceintes ne laissant pas passer la chaleur exceptés sur un coté, contenant le même nombres de moles de gaz parfait N, à 2 températures différentes. Au bout d'un certain temps ils se mettent à l'équilibre thermique, c'est à dire à la même température T_E . Il y a eu transfert d'énergie d'un corps à un autre, sans mouvement d'ensemble.

$$\Delta U_1 = \frac{3}{2} R \Delta T_1 = \frac{3}{2} R (T_E - T_1) \quad \Delta U_2 = \frac{3}{2} R \Delta T_2 = \frac{3}{2} R (T_E - T_2)$$

Exemple : $T_1=200^\circ\text{C}$ $T_2=100^\circ\text{C}$ $T_E=150^\circ\text{C} \rightarrow \Delta U_1 = -623.55 \text{ J}$ et $\Delta U_2 = +623.55 \text{ J}$

L'énergie interne du corps le plus chaud a diminuée au profit de l'énergie interne du corps le plus froid

$\Delta U_1(T) + \Delta U_2(T) = 0$: on dit qu'il y a eu transfert d'énergie sous forme de chaleur et on écrit $Q_1 + Q_2 = 0$

Principe 0 de la thermodynamique : 2 corps A et B, chacun en équilibre thermodynamique avec un troisième C, sont en équilibre thermodynamique entre eux.

Le passage de la chaleur est particulièrement facile à travers certaines substances dites « bonne conductrice de chaleur » (métaux par exemple). D'autres substances laissent passer difficilement la chaleur comme le bois, le polystyrène expansé...ce sont des **isolants thermiques**. En réalité, **il n'existe pas d'isolants thermiques parfaits, la chaleur arrive toujours à passer, avec un temps plus ou moins long.**

En théorie, nous définirons des parois aux propriétés limites, telles que la paroi

- **diatherme** parfaitement perméable à la chaleur
- **Adiabatique** (ou adiabate) imperméable à la chaleur.

RESUME

D'un point de vue microscopique, si la température correspond à l'agitation des molécules, "**la chaleur**" correspond à la **propagation de cette agitation**, sans déplacement moyen des molécules elles mêmes. Comme les vagues, si elles se propagent, ne correspondent pas à un déplacement moyen de l'eau.

Il faut être très vigilant à propos des termes employés :

- ne pas parler de chaleur** quand on veut parler d'**énergie interne**, ou de **température**
- savoir que quand on parle de "**chaleur**" on veut dire en fait "**transfert d'énergie**" sous forme de chaleur.

On distingue quatre principaux mécanismes de transfert de chaleur : la conduction, la convection, le rayonnement et les changements d'état de la matière.

La chaleur comme le travail **n'apparaît que lors des transferts d'énergie et disparaissent avec eux**. Il est **PRIMORDIAL** d'être conscient de cette **distinction**, et de ne pas faire la confusion entre les concepts physiques d'**énergie interne**, de **température T**, et **les transferts d'énergie sous forme de chaleur**.

Convention de signe : on compte + l'énergie reçue par un système, - l'énergie cédée

Premier principe : $\Delta U = W + Q$

W et Q sont des valeurs algébriques signées

Exemple : transformation isotherme d'un gaz parfait avec échanges

$$\Delta U = 0 = W + Q \text{ avec } W = -208 \text{ J et } Q = +208 \text{ J}$$

Le système a gagné 208 J sous forme de chaleur et a cédé 208 J sous forme de travail

W et Q sont des quantités, ce ne sont pas des fonctions dépendant de paramètres. **Leur connaissance dépend du chemin suivi** au cours de la transformation.

Exemple 1 : la chute d'un corps le long d'un plan incliné fournit la même variation d'énergie pour une même dénivelée quelque soit l'inclinaison du plan ($\Delta E = mgh$).

Par contre, cette chute fournit plus ou moins de chaleur (par frottement) et donc de travail à son arrivée en bas du plan en fonction de l'inclinaison. En fait c'est $W + Q$, égale à la variation d'énergie qui est constante.

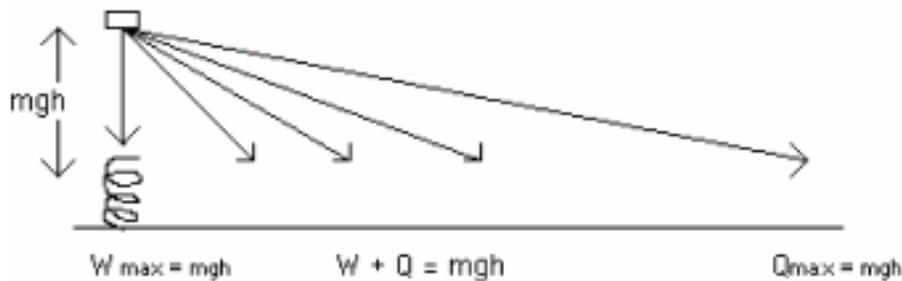
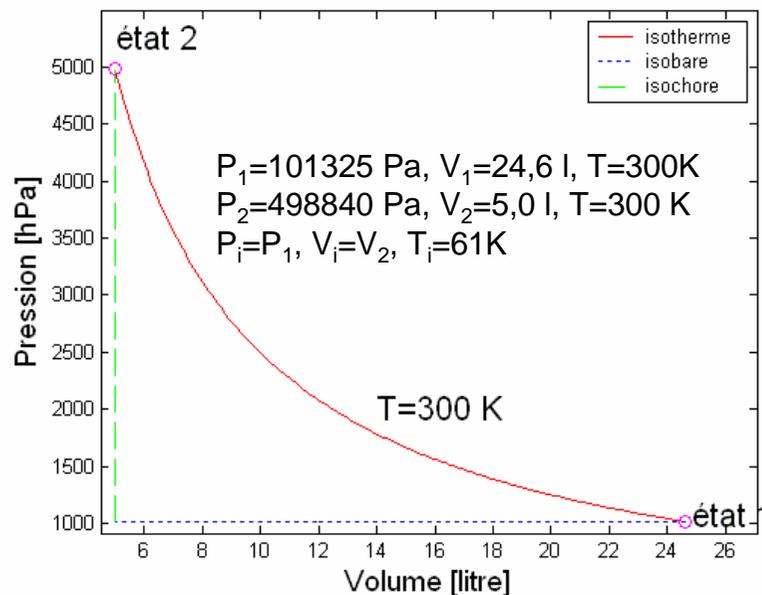


diagramme de Clapeyron



Exemple 2 : 2 chemins pour une transformation

Isotherme :

$$\Delta U = 0 \rightarrow Q = -W = nRT \ln(V_2/V_1)$$

$$W = 3976 \text{ J/mol et } Q = -3976 \text{ J/mol}$$

Isobare :

$$\Delta U = C_V(T_i - T_1) = -C_V * 239 \text{ J/mol}$$

$$W = -P_1(V_i - V_1) = -1988 \text{ J/mol}$$

$$Q = \Delta U - W = -239 * C_V + 1988 \text{ J/mol}$$

Isochore :

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_i) = +C_V * 239 \text{ J/mol}$$

$$W = 0 \text{ J/mol et } Q = \Delta U = +C_V * 239 \text{ J/mol}$$

Isotherme :

$$W = 3976 \text{ J/mol et } Q = -3976 \text{ J/mol}$$

Isobare+isochore :

$$W = -1988 \text{ J/mol et } Q = +1988 \text{ J/mol}$$

⇒ W et Q dépendent du chemin suivi !

Il correspond à ces quantités des **formes différentielles non exactes** δW et δQ

- **on ne peut intégrer que le long d'un chemin précis**, c'est à dire d'une courbe définie (**intégrales curvilignes**).

- la lettre grecque δ (delta) est un symbole dit de réserve, indiquant qu'il ne s'agit pas d'une différentielle exacte mais d'une **forme différentielle non exacte**

- δW et δQ n'admettant pas de primitives.

On parle de **paramètres** où **variables d'état**: **altitude, vitesse, charge électrique, composition, température, pression, volume**. **Quand un paramètre varie (et un seul), l'énergie du corps varie**. Le principe de la conservation de l'énergie implique qu'il y ait alors échange d'énergie avec un ou plusieurs autres corps.

Vocabulaire

| Système | Échange Matière | Échange Énergie (W, Q) |
|---------|-----------------|------------------------|
| Isolé | Non | Non |
| Fermé | Non | Oui |
| Ouvert | Oui | Oui |

Premier principe pour un système FERME au REPOS

$$\Delta U = W + Q \text{ (Pour une transformation infinitésimale : } dU = \delta W + \delta Q \text{)}$$

On distingue les variables intensives des variables extensives :

- variable **extensive** : dépend de la quantité de matière : **m, V**.

- variable **intensive** : ne dépend pas de la quantité de matière : **T, P**

Raisonnement pour s'y retrouver

Soient n moles de gaz dans V mm³ à la pression P , si je scinde le volume en 2 (paroi), alors

- $V = V/2$, $n = n/2$ dans chaque compartiment $\rightarrow n, V$ sont extensives

- P, T ne change pas \rightarrow intensives

Expression de W

Transformation réversible

Soit un gaz occupant le corps d'un cylindre adiabatique fermé par un piston (de masse négligeable) libre de se déplacer. La pression et la température sont les mêmes pour le gaz et le milieu extérieur (P_0, T_0).

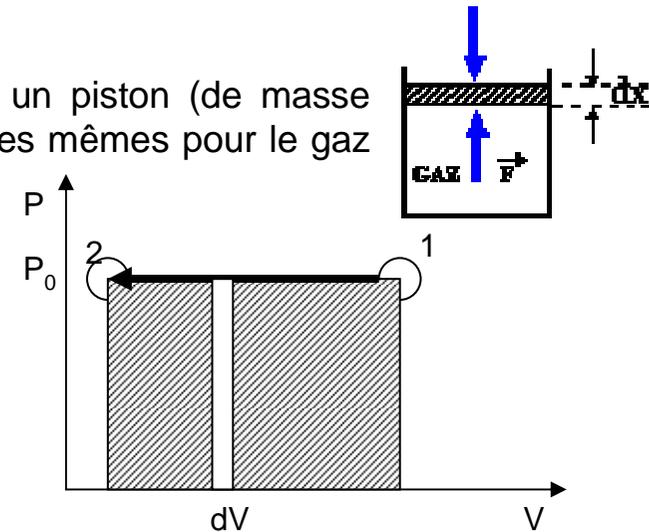
J'exerce une petite force sur le piston : $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} = F \cdot dx$

Or par le principe d'action-réaction $F=P_0 \cdot S \rightarrow \delta W = P_0 S dx = P_0 dV$

Du point de vue du gaz, $dV < 0$ et $\delta W > 0$ donc $\delta W = -P_0 dV$

Pour une compression : $dV < 0$ et $\delta W > 0$ il reçoit de l'énergie

Pour une détente : $dV > 0$ et $\delta W < 0$ il perd de l'énergie



Transformations quasi-statiques (proche des transformations réelles)

Reprenant le piston de tout à l'heure, j'appui par petits à coups sur le piston. La pression du gaz augmente à chaque fois d'une certaine quantité dP , et le volume du cylindre diminue un tout petit peu $V \rightarrow V+dV$ avec $dV < 0$. A chaque instant, je dois exercer une force $F=PS$ avec P la pression du gaz à l'instant t . Le travail que je fournis au gaz est donc indépendant de la pression extérieure, mais de la pression du gaz P (qui varie).

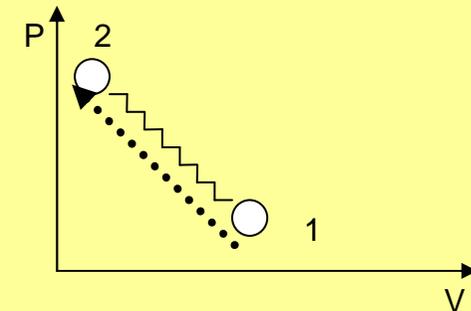
$$\delta W = PSdx = PdV$$

Par respect de notre convention de signe, $\delta W = -PdV$

P étant positif, le système reçoit de l'énergie lors d'une compression ($V_2 < V_1$) et il en fournit toujours lors d'une détente ($V_2 > V_1$).

Le travail reçu par le gaz au cours d'une transformation finie (et non plus infinitésimale) entre les volumes V_1 et V_2 est donc pour une transformation quasi-statique

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P(V, T) dV$$



THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.D.- Diagramme de Clapeyron et cycles thermodynamiques

On dit qu'un système décrit un cycle lorsqu'il revient à son état initial après avoir subi une suite de transformations. Soit un gaz comprimé, puis détendu, parcourant le cycle dans un diagramme de Clapeyron, dans le sens trigonométrique.

Ce cycle se décompose en deux transformations :

-AB (branche inférieure, détente correspondant un travail W_1)

-BA (branche supérieure, compression correspondant un travail W_2).

W_1 est négatif et $W_1 = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$ =intégrale sous la courbe AB inférieure

$$|W_1| < |W_2|$$

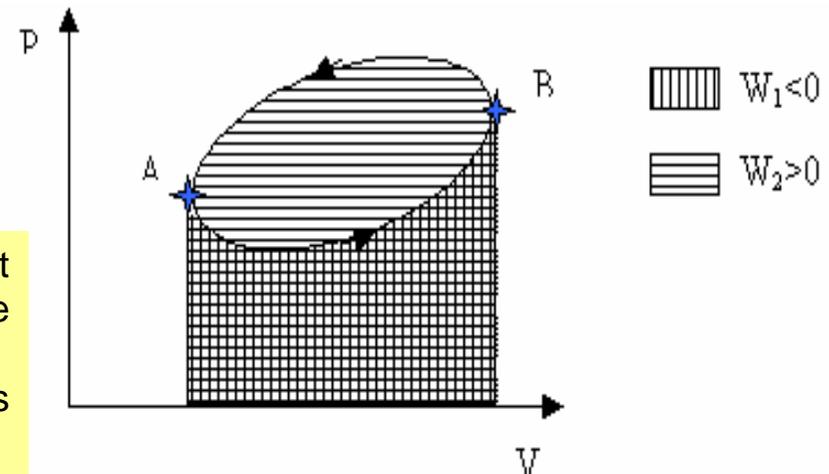
W_2 est positif et $W_2 = - \int_{V_B}^{V_A} P dV$ =intégrale sous la courbe AB supérieure

Le système a donc reçu au total $W=W_1+W_2$ positif tel que

$$|W| = |W_2| - |W_1| = \text{aire du cycle}$$

⇒ Le travail reçu par un système au cours d'un cycle est égal en valeur absolue à l'aire du cycle dans le diagramme de Clapeyron.

⇒ Il est positif si le cycle est décrit dans le sens trigonométrique, négatif sinon.



THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.E.- Fonction enthalpie

Soit une transformation à pression constante P_0 , en supposant le seul travail des forces de pression, alors

$$\Delta U = W + Q \quad \text{ou} \quad dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q \quad \text{donc} \quad \delta Q = dU + PdV$$

Transformation entre 2 états d'équilibre I et F

$$Q = \int_I^F dU - P_0 dV = U_F - U_I + P(V_F - V_I) = (U_F + PV_F) - (U_I + PV_I)$$

Il est donc possible de définir une nouvelle fonction d'état, H, appelée enthalpie, telle que, à pression constante lors d'une transformation, sa variation est indépendante du chemin suivi et telle que

$$H = U + PV$$

$$Q = H_F - H_I = \Delta H$$

À retenir

Dans une transformation à pression constante, la quantité de chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie.

Dans une transformation à volume constant, la quantité de chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'énergie interne.

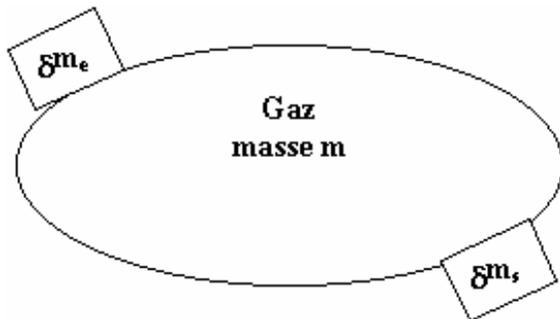
La fonction H est donc très utile quant on s'intéresse aux transformations chimiques qui généralement se déroulent à pression atmosphérique, et qui ne fournissent pas de travail, uniquement de la chaleur.

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.E.- Énoncé général du premier principe (système ouvert)

Soit un système délimité par une surface, déformable. Pour qu'il y ait échange de matière, il faut bien sûr au moins un orifice permettant l'entrée de matière, et un autre permettant la sortie de matière.



Pour un système ouvert → définition d'un volume de contrôle (VC)
à l'instant t , il rentre la masse δm_e dans le VC
à l'instant $t+dt$, il sort la masse δm_s du VC

La masse du VC est

$$\text{instant } t : m + \delta m_e$$

$$\text{instant } t+dt : m + \delta m_e + \delta m_s$$

1er principe appliqué à un système fermé : $\delta W + \delta Q = dU$

Pour un système ouvert, c'est l'énergie totale qui se conserve : $\delta W + \delta Q = dE = E_{t+dt} - E_t$

Soit $E = U + E_c + E_p$ l'énergie totale concernant le volume de contrôle

Soit $e = u + e_c + e_p$ l'énergie totale massique concernant les éléments de masse

à l'instant t , l'énergie du système est $E_t + \delta m_e \cdot e_e$

à l'instant $t+dt$, l'énergie du système est $E_{t+dt} - \delta m_s \cdot e_s$

1er principe appliqué au VC

$$\text{Variation d'énergie totale de VC: } E_{t+dt} - E_t - \delta m_s \cdot e_s - \delta m_e \cdot e_e = dE - \delta m_s \cdot e_s - \delta m_e \cdot e_e = \delta Q + \delta W_{\text{tot}}$$

Explicitons δW_{tot} :

- travail reçu par le VC par les forces extérieures $\delta W_p = -P_0 dV$
- travail reçu par le VC par la masse de fluide entrante, poussée par le fluide en amont
 $\delta W_e = +P_e V_e = +\delta m_e P_e v_e$ avec v_e le volume massique de la masse δm_e
- travail que doit fournir le VC pour pousser la masse de fluide sortante
 $\delta W_s = -P_s V_s = \delta m_s P_s v_s$ avec v_s le volume massique de la masse δm_s
- autre travail $\delta W'$ (mécanique, potentiel, ... du VC uniquement)

$$\delta W_{tot} = \delta W' - P_0 dV + \delta m_e P_e v_e + \delta m_s P_s v_s = \delta W + \delta m_e P_e v_e + \delta m_s P_s v_s$$

1er principe appliqué au VC

Variation d'énergie totale de VC: $E_{t+dt} - E_t - \delta m_s \cdot e_s - \delta m_e \cdot e_e = dE - \delta m_s \cdot e_s - \delta m_e \cdot e_e = \delta Q + \delta W_{tot}$

$$dE = \delta m_s \cdot e_s + \delta m_e \cdot e_e + \delta Q + \delta W_{tot} = \delta m_s \cdot e_s + \delta m_e \cdot e_e + \delta Q + \delta W + \delta m_e P_e v_e + \delta m_s P_s v_s$$

$$dE = \delta Q + \delta W + \delta m_e (e_e + P_e v_e) + \delta m_s (e_s + P_s v_s)$$

En terme de débit et de puissance instantanée : $\delta Q = 0 \quad \delta W = \dot{W} dt \quad dm = \dot{m} dt$

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} + \dot{m}_e (e + Pv)_e + \dot{m}_s (e + Pv)_s = \dot{Q} + \dot{W} + \sum_{k=[e,s]} \dot{m}_k (e + Pv)_k = \dot{Q} + \dot{W} + \sum_k \dot{m}_k \left(h + \frac{1}{2} \hat{V}^2 + gz \right)_k$$

$$e = u + \frac{1}{2} \hat{V}^2 + gz \quad h = u + Pv$$

Remarque : si plusieurs sources de chaleur, on somme les Q

◆ **Système fermé au repos (pas d'échange de matière)**

$$\dot{m}_{e,s} = 0$$

$$\frac{dE}{dt} \equiv \frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}$$

◆ **Système ouvert en régime stationnaire (Écoulement Régime Permanent)**

Toutes les grandeurs caractérisant le système sont indépendante du temps (E, m constants) mais les échanges de masses sont possibles

$$\sum_e \dot{m}_e + \sum_s \dot{m}_s = 0$$

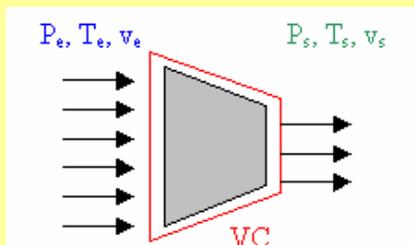
$$0 = \dot{Q} + \dot{W} + \sum_{e,s} \dot{m}_{e,s} \left(h + \frac{1}{2} \hat{V}^2 + gz \right)_{e,s}$$

◆ **Étranglement dans un conduit : il s'agit un ERP, où en plus :**

- il n'y a pas de différence d'énergie cinétique entre l'entrée et la sortie du VC
- pas de travail W, pas d'échange de chaleur Q
- pas de différence d'énergie potentielle

$$0 = \dot{m}(h_s - h_e) \Rightarrow h_s = h_e$$

Exemple : compresseur adiabatique à air à débit constant



$$\begin{aligned} P_e &= 0.1 \text{ Mpa} & P_s &= 0.4 \text{ Mpa} \\ T_e &= 300 \text{ K} & T_s &= 480 \text{ K} \\ v_e &= 2 \text{ m.s}^{-1} & v_s &= 10 \text{ m.s}^{-1} \\ \dot{m} &= +\dot{m}_e = -\dot{m}_s = 15 \text{ kg.s}^{-1} \end{aligned}$$

La définition du VC est telle que : pas d'énergie potentielle, pas d'échange de chaleur. Calculons la puissance du compresseur

$$\dot{W} = \dot{m}(h_s + e_s) - \dot{m}(h_e + e_e) = \dot{m} \left(h_s + \frac{1}{2} v_s^2 - h_e - \frac{1}{2} v_e^2 \right)$$

Les enthalpies massiques sont généralement données dans des tables de 100 en 100°C. Il est de ce fait souvent nécessaire de faire des extrapolations. Dans notre cas, on trouverait $h_e = 300.19 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et $h_s = 482.48 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

$$\dot{W} = 15 \cdot (482.48 + 0.5 \times 10^2 - 300.19 - 0.5 \times 2^2) = 3454.35 \text{ kJ.s}^{-1} = 3454 \text{ kW}$$

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.F.- Eléments de mathématiques

Notion de dérivée partielle

Dans le cas d'une fonction de plusieurs variables $f(x,y)$, on appelle dérivée partielle d'une fonction par rapport à l'une des variables (x ou y) la nouvelle fonction obtenue en dérivant par rapport à x (ou y), comme on le fait dans le cas d'une fonction à 1 variable, en considérant toutes les autres variables constantes.

Exemple:

$$f(x, y) = x^2 \sin y - y \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 2x \sin y \quad \frac{\partial f}{\partial y} = x^2 \cos y - 1$$

On peut calculer des dérivées d'ordre supérieur

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 2 \sin y & \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) &= \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -x^2 \sin y \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) &= \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 2x \cos y & \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) &= \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 2x \cos y \end{aligned}$$

On voit donc que

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Cette dernière égalité n'est pas générale au sens mathématique. Dans le cadre de la thermodynamique, il suffira que les dérivées secondes soient continues. On obtient alors le même résultat en permutant l'ordre des dérivations.

Différentielle totale

A une fonction d'une variable $f(x)$ on associe, pour chaque valeur de x , l'application différentielle : $dx \rightarrow df$ définie par

$$df = \frac{df}{dx} \cdot dx$$

- la quantité df est à regarder comme une fonction de deux variables indépendante : x et dx .
- df représente la variation de la fonction f , limitée au premier ordre en dx , de la fonction $f(x)$ lorsque x varie de dx
- dx est nommé généralement l'accroissement de la variable
- dans le cas de fonction à plusieurs variables $f(x,y,z)$, si l'on cherche à savoir de combien varie la fonction quand on passe de $M(x,y,z)$ à $N(x+dx, y+dy, z+dz)$, il est intuitif qu'on peut faire varier x à y et z constant, puis y à x et z constant, puis z à x et y constants. Il est donc naturel de poser la définition de la différentielle totale

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$

Remarque : soit l'expression $df = P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz$

La fonction f admettant cette différentielle existe-t-elle ? si oui à quelles conditions ?

$$\frac{\partial f}{\partial x} = P(x, y, z) \quad \frac{\partial f}{\partial y} = Q(x, y, z) \quad \frac{\partial f}{\partial z} = R(x, y, z) \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

De même pour les autres couples. On retiendra donc que la fonction f ayant pour différentielle totale

$$df = P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz \quad \text{existe à condition que} \quad \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y}$$

La différentielle se conserve par changement de variable du type $x=x(u,v)$, $y=y(u,v)$, $z=z(u,v)$. La fonction $f(x,y,z)$ devient $\Phi(u,v)$, et on montre que $df=d\Phi$

Fonctions implicites

Soit la fonction $f(x,y)=0$. Dans certains cas, il est possible d'écrire y en fonction de x $y=y(x)$

Si $y(x)$ existe, on dit qu'elle est définie implicitement par la fonction $f(x,y)=0$.

Puisque $f(x,y)=0$,

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = 0 \quad \frac{dy}{dx} = - \frac{\partial f / \partial x}{\partial f / \partial y}$$

On peut généraliser le résultat à des fonctions de plusieurs variables, notamment $f(x,y,z)=0$. Cette équation représente une surface. Si on se donne un plan d'intersection à $z=cste$, on se ramène à une fonction $\Phi(x,y)=0$, dans ce plan, ce qui permet de définir une fonction implicite comme précédemment $y(x)$. Comme on peut répéter l'opération pour différents z , on définit en fait $y(x, z)$. Pour chaque plan, on a puisque $dz=0$ lorsque $z=cste$.

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = 0$$

À z constant, il est donc possible de définir la dérivée dy/dx , qui n'est autre dans ces conditions que la dérivée partielle de y par rapport à x , à z constant, donc

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \frac{\partial f / \partial x}{\partial f / \partial y} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \frac{\partial f / \partial y}{\partial f / \partial x}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - \frac{\partial f / \partial z}{\partial f / \partial y} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = - \frac{\partial f / \partial x}{\partial f / \partial z}$$

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.G.- Propriétés énergétiques des corps purs - Coefficients calorimétriques

Question 1: quelle est la variation d'énergie d'un système lorsqu'il passe d'un état 1 à un état 2 ?

Question 2: comment se modifie les variables d'état lorsqu'il y existe une variation d'énergie interne du système ?

⇒ cela dépend des caractéristiques physiques du système, notamment ses **coefficients calorimétriques**.

Soit une **unité de masse (1 kg) au repos d'un échantillon de matière homogène** (gaz, liquide, solide) dont les propriétés macroscopiques sont bien définies par les variables thermodynamiques P, V et T, liées par une **équation d'état f(P, V, T)=0** de sorte que seulement 2 des 3 variables sont indépendantes.

Soit une transformation infinitésimale du système état (P, V, T) → état (P+dP, V+dV, T+dT)

Application du premier principe : $dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = -PdV + \delta Q \Rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right) dV$$

$$\delta Q = c_v dT + l dV \text{ avec } c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P$$

c_v : chaleur massique à volume constant
 l : chaleur latente de dilatation

$$\delta Q = c_p dT + h dP \text{ avec } c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad h = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V$$

c_p : chaleur massique à pression constante
 h : chaleur latente de compression

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV \text{ avec } \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P \quad \lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v}$$

1er paramètre de Grüneisen

Les 6 coefficients c_p , c_v , l , h , λ , μ sont appelés les coefficients calorimétriques de la substance considérée. C'est a priori des fonctions d'états, que l'on peut considérer comme des fonctions de P et T par exemple.

On montre facilement que les 3 expressions de δQ sont identiques, ce qui permet d'établir des relations entre les différents coefficients :

$$\lambda = c_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad \mu = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad l = (c_P - c_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad h = -(c_P - c_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

Nous avons 6 coefficients, et 4 relations d'équivalence. On peut donc TOUS les calculer connaissant l'équation d'état et 2 de ces coefficients (c_p et c_v sont les plus simples à mesurer [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]).

Pour une masse quelconque m , la quantité de chaleur étant extensive, il faut nécessairement faire intervenir la masse dans les différentes expressions de δQ dès lors que l'on a affaire à une variable intensive, ainsi:

$$\delta Q = mc_v dT + ldV = mc_p dT + mhdP = m\lambda dP + \mu dV$$

Avec mc_v et mc_p les capacités thermiques (ou capacités calorifiques) à V et P constants respectivement (extensives). Pour une mole de matière homogène,

$$\delta Q = Mc_v dT + ldV = C_v dT + ldV$$

$$\delta Q = Mc_p dT + MhdP = C_p dT + MhdP$$

avec $C_v = Mc_v$ et $C_p = Mc_p$ [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] les chaleurs molaires à V et P constants respectivement.

$$\delta Q = mc_v dT = nC_v dT$$

Théorie des chaleurs molaires (physique statistique+théorie des groupes+physique quantique)

| | | |
|--------------------|---|-----------------------|
| - gaz monoatomique | $Mcv=(3/2)R=12.6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $Mcp=(5/2)R$ | $\gamma = 1,67$ |
| - gaz diatomique | $Mcv=(5/2)R=21 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ si $T < 400 \text{ K}$ et $Mcp=(7/2)R$ | $\gamma = 1,40$ (air) |
| | $Mcv=(7/2)R=21 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ si $T > 400 \text{ K}$ et $Mcp=(9/2)R$ | $\gamma = 1,29$ |

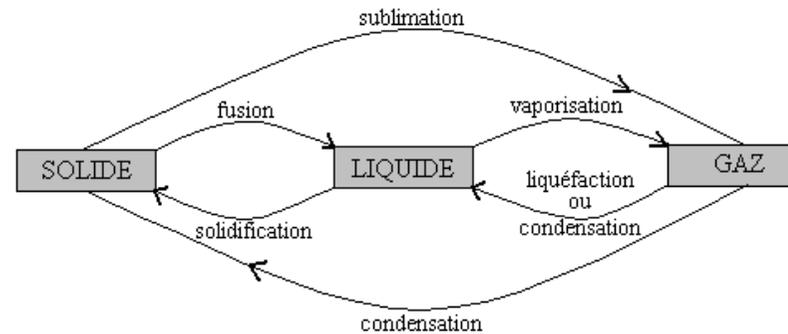
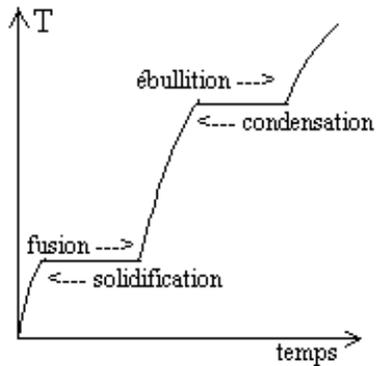
Pour solides et liquides : $c_p \approx c_v = c$

Pour les gaz $c_p > c_v$ avec $\gamma = c_p/c_v > 1$

Plus généralement, on est obligé d'effectuer des mesures expérimentales → but de la calorimétrie

Expression de δQ lors de changement d'état de la matière

La matière existe sous 3 grandes formes : les états solide, liquide et gazeux. La matière peut passer d'une forme à une autre : **changements de phase (on dit aussi changements d'état ou transitions de phase)**.



Les changements d'états ou transformations de phases, fusion et solidification, ébullition et condensation, sublimation et condensation en phase solide, ont lieu à **température et pression constantes**. Ils correspondent à des modifications des liaisons entre les molécules. Ce sont des processus réversibles.

$$\delta Q = l.dV \text{ avec } l = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P$$

Mais cette expression n'est pas facile d'accès, et on préfère utiliser le concept de **chaleur latente**.

Chaleur latente = quantité de chaleur nécessaire pour faire changer l'état, donc provoquer la modification des liaisons intermoléculaires, de 1 kg du corps (chaleur latente massique L [J/kg/K]) ou à 1 mole (chaleur molaire [J/mol/K]). Généralement, chaleur latente = chaleur latente massique.

Ainsi, on définit la chaleur latente de fusion L_f , d'ébullition L_v , de sublimation L_s

Pour les processus inverses (solidification, condensation, condensation en phase solide), les chaleurs latentes sont de signe opposé : $-L_f$, $-L_v$, $-L_s$.

Pour une masse m d'un corps pur : $Q = m.L = m.\Delta h$ et $\delta Q = L.dm$, $L = L(P,T)$ a priori.

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.H.- Calorimétrie

But : déterminer les chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques

Principes (hérités du 1er principe)

1- **Principe de l'égalité des échanges de chaleur** : quand un système échange de la chaleur avec un autre, et rien que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée ($Q_1 > 0$) par l'un est égale à la quantité de chaleur perdue par l'autre ($Q_2 < 0$), soit **$Q_1 + Q_2 = 0$**

2- **Principe des transformations inverses** : la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour le faire passer d'un état 1 à un état 2 est égale à celle qu'il restitue lorsqu'il revient de l'état 2 à l'état 1.

Pour exprimer des quantités de chaleur on peut utiliser la masse m ou le nombre de moles n et les températures Celsius $^{\circ}\text{C}$ ou Kelvin K :

$$\text{V constant} \\ \delta Q = mc_v(T)dT = nC_v(T)dT = mc_v(\theta)d\theta = nC_v(\theta)d\theta$$

$$\text{P constant} \\ \delta Q = mc_p(T)dT = nC_p(T)dT = mc_p(\theta)d\theta = nC_p(\theta)d\theta$$

Unités SI : le Joule [J]

Définition de la calorie

La chaleur massique de l'eau est choisie égale à 1 calorie par gramme et par degré Celsius, sous la pression atmosphérique normale, et à la température de 15°C

Donc la calorie est la quantité de chaleur à fournir à un gramme d'eau à P standard pour élever sa température de 14.5°C à 15.5°C .

L'expérimentation a permis de trouver l'équivalent en [J] de l'unité [cal]

$$1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1} = 4.1868 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Si $c(T)$ peut être considéré comme constante sur un domaine restreint de température

$$Q = mc(T_2 - T_1) = mc(\theta_2 - \theta_1) = mc\Delta T = mc\Delta\theta$$

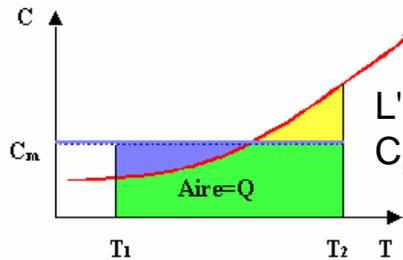
Si on a affaire à un débit, on raisonne sur une puissance thermique au lieu d'une quantité de chaleur

$$\frac{Q}{t} = \frac{m}{t} c(\theta_2 - \theta_1) \Rightarrow P_Q = q_m c \Delta\theta$$

Si $C=C(T)$, alors

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} nC(T)dT \approx nC_m\Delta T$$

$$C_m = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C(T)dT$$



L'aire du rectangle (en bleu) doit être égale à l'aire sous la courbe (en jaune), entre T_1 et T_2 . C_m n'est valable que pour calculer Q entre T_1 et T_2 qui ont servies à sa détermination

Équilibre thermique entre deux corps

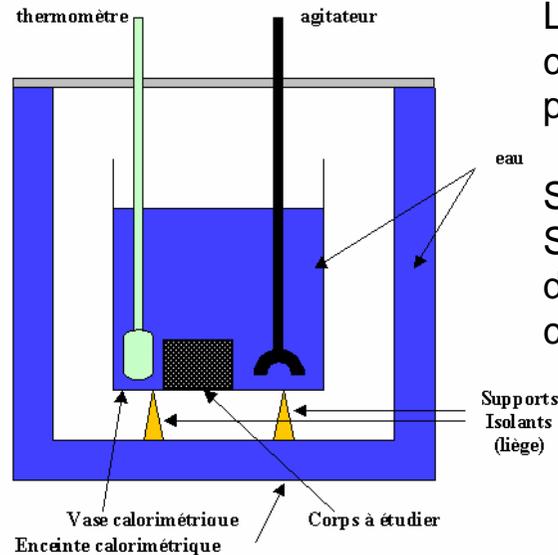
Deux corps (m_1, c_1, T_1) et (m_2, c_2, T_2). Mis en contact, ces deux corps se mettent à l'équilibre (T_f) :

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_1 c_1 (\theta_f - \theta_1) + m_2 c_2 (\theta_f - \theta_2) = 0$$

$$\theta_f = \frac{m_1 c_1 \theta_1 + m_2 c_2 \theta_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

Méthode des mélanges – calorimètre de Berthelot (solide)



Le calorimètre de Berthelot est essentiellement un vase métallique contenant une masse M d'eau, lui-même placé à l'intérieur d'une enceinte pour diminuer les échanges de chaleur avec l'extérieur.

Soit M la masse d'eau du calorimètre

Soit μ la valeur en eau du vase calorimétrique+accessoires, dite masse d'eau équivalente qui aurait même capacité thermique que le vase calorimétrique+accessoires

$$M c_{H_2O} + \sum_{i=Al, Fe, Si} m_i c_i = (M + \mu) c_{H_2O}$$

Soit T_0 la température du calorimètre (eau+accessoires).

Le corps solide à étudié est extrait d'une étuve où il était à l'équilibre thermique (température T_1), généralement on prend $T_1 > T_0$. On plonge rapidement le corps de masse m dans le calorimètre et on referme. On agite et après un certain temps, on observe une température d'équilibre T_f . Puisqu'on travaille à P constant \rightarrow utilisation de H

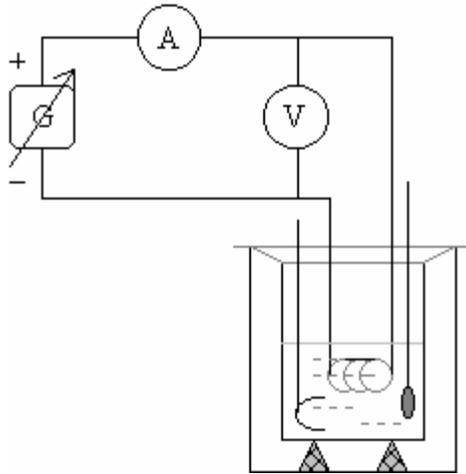
Soient H_1 et H'_1 l'enthalpie initiale et finale du calorimètre, et H_2 et H'_2 celles du corps à étudier :

1^{er} principe de la TDQ $\rightarrow H'_1 - H_1 + H'_2 - H_2 = 0$, soit

$$(M + \mu) c_{H_2O} (T_f - T_0) + m c (T_f - T_1) = 0$$

Il faut donc bien sûr déterminer la masse en eau du calorimètre avant de chercher la capacité thermique d'un corps. Cela se fait habituellement en versant dans le calorimètre initialement froid une certaine masse d'eau chaude. La mesure de la température d'équilibre permet d'en déduire μ

Calorimétrie par effet Joule (liquide)



Méthode électrique

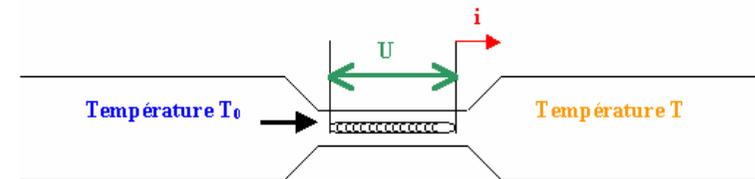
Un conducteur métallique de résistance R est immergé dans un liquide de masse m et de capacité thermique massique c . L'ensemble est placé dans un calorimètre de masse en eau équivalente μ .

Lorsque le conducteur, sous la tension continue U , est parcouru par le courant d'intensité I pendant l'intervalle de temps dt , il cède la quantité de chaleur: $\delta Q_1 = UI dt \rightarrow Q_1 = RI^2 \Delta t$ (effet Joule).

Lorsque la température du calorimètre et de son contenu augmente de T_0 à T_f , l'ensemble reçoit la quantité de chaleur : $Q_2 = (mc_c + \mu c_{H_2O})(T_f - T_0)$. L'enceinte étant adiabatique, $Q_1 = Q_2$, l'équation calorimétrique permet donc de calculer c_c .

Exemple: détermination de la chaleur massique du pétrole

On fait passer le liquide à étudier dans un tube contenant une résistance chauffante. En régime stationnaire (ou permanent), T_0 et T sont indépendantes du temps.



Méthode du courant stationnaire

Pendant un temps Δt

$$Q = RI^2 \Delta t$$

Une masse m de fluide à la température T_0 est chauffée à température T

$$Q = \Delta m \cdot c_{T_0}^T \cdot (T - T_0) = \dot{m} \Delta t \cdot c_{T_0}^T \cdot (T - T_0)$$

$$RI^2 = \dot{m} c_{T_0}^T (T - T_0)$$

Méthodes pour les gaz

- ⇒ On cherche plutôt à déterminer γ (plus accessible que C_v ou C_p)
- ⇒ La détermination n'est dans ce cas pas vraiment de la calorimétrie
 - méthode de Clément-Desormes (détente adiabatique à volume constant)
 - vitesse du son (tube de Kundt – mesure des caractéristiques d'une onde acoustique stationnaire)

Résultats sur les chaleurs massiques

Solides : Impossibilité de mesurer c_v , $c_p = c_v = c$; Influence de la structure du corps, c_p croît avec T

C diamant ($\rho = 3.25 \text{ g.cm}^{-3}$, $c = 0.113 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et C graphite ($\rho = 2.25 \text{ g.cm}^{-3}$, $c = 0.160 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

c_p est un bon moyen d'étudier les transitions de phase (discontinuité des propriétés physiques, donc de c_p)

Al ($c = 0.2220 + 5.10^{-5} \theta$), Fe ($c = 0.11012 + 25.10^{-6} \theta + 547.10^{-10} \theta^2$)

Liquides

Impossibilité de mesurer c_v , pas de loi simple, rôle très important des impuretés

Benzène ($0.36 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$), Éthanol (0.57), Mercure (0.033) ; Pour beaucoup de liquides $c_p \approx 0.5 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Eau : cas particulier (valeur de c_p anormalement élevée) → très utilisée comme fluide caloporteur (circuit de refroidissement, chauffage central, machines thermiques).

Gaz

gaz réel : gaz monoatomiques → c_p et c_v indépendant de T, pour tous les autres c_p et c_v sont fonction de T

l'influence de la pression est faible (fonction croissante de P)

On utilise souvent des représentations empiriques de c_p ou c_v avec la température, $C_p = a + bT + cT^2$

| gaz | a | b | c |
|------------------|------|------------------------|------------------------|
| H ₂ | 29.1 | -8.37.10 ⁻⁴ | 2.01.10 ⁻⁶ |
| O ₂ | 25.7 | 1.30.10 ⁻² | -3.86.10 ⁻⁶ |
| N ₂ | 27.3 | 5.23.10 ⁻³ | -4.02.10 ⁻⁹ |
| CO | 26.9 | 7.00.10 ⁻³ | -8.20.10 ⁻⁷ |
| H ₂ O | 30.4 | 9.63.10 ⁻³ | 1.18.10 ⁻⁶ |
| CO ₂ | 26.0 | 4.35.10 ⁻² | -1.48.10 ⁻⁵ |

La valeur moyenne de la chaleur molaire vaut donc alors:

$$\begin{aligned} \overline{Mc_p} &= \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} Mc_p dT \\ &= a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_2T_1 + T_1^2) \end{aligned}$$

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.1.- Lois de comportement – propriétés physiques

Question : comment se répercute le changement d'une variable d'état (P, V, T) d'une substance sur les autres variables d'état ?

Réponse : il faut connaître les **coefficients thermoélastiques** du système.

Soit un fluide quelconque dont l'équation d'état se met sous la forme générale $f(P, V, T) = 0$

Coefficient de dilatation à pression constante :

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

Coefficient d'augmentation de pression à volume constant :

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

Coefficient de compressibilité isotherme :

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

On montre facilement que ces coefficients ne sont pas indépendants :

$$\alpha = \beta \chi P$$

Étant donné la difficulté qu'il y a à maintenir constant le volume d'un liquide ou d'un solide, ce sont généralement **les coefficients α et χ qui sont déterminés expérimentalement** (et qui figurent dans les tables).

La connaissance des coefficients thermoélastiques permet de remonter à l'équation d'état du fluide étudié.

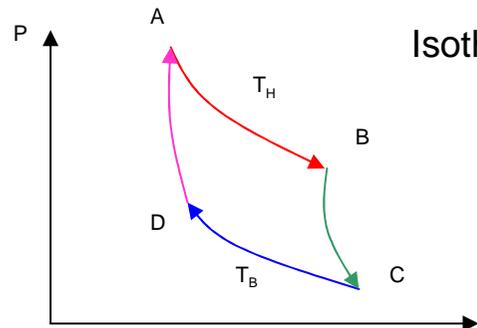
THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.J.- Cycle de Carnot – relation de Carnot-Clausius pour un cycle ditherme

Un système parcourt un cycle de Carnot lorsqu'il n'échange de la chaleur qu'avec 2 sources de chaleur et que toutes les transformations sont réversibles.

Supposons qu'un gaz parfait parcourt un tel cycle, de telle façon qu'il produise un travail. On dira que le cycle dans ce cas est moteur, i.e. il fournit un travail, donc W est négatif pour le système (sens horaire dans le diagramme de Clapeyron). Les deux isothermes sont nécessairement reliées par des adiabatiques.



Isothermes (AB) et (CD) $\delta Q = -dU = \delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow \delta W = +PdV = nRT \frac{dV}{V} = -nRT \frac{dP}{P}$

$$Q_H = nRT_{H1} \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right) > 0$$

$$Q_B = nRT_B \ln\left(\frac{P_C}{P_D}\right) < 0$$

Adiabatiques (AD) et (BC) $PV^\gamma = K \quad P^{1-\gamma}T^\gamma = K' \quad TV^{\gamma-1} = K''$

Cherchons à relier les pressions aux températures

Source chaude température T_H

Source froide température T_B

$$P_A^{1-\gamma}T_A^\gamma = P_D^{1-\gamma}T_D^\gamma$$

$$P_B^{1-\gamma}T_B^\gamma = P_C^{1-\gamma}T_C^\gamma$$

$$P_A^{1-\gamma}T_H^\gamma = P_D^{1-\gamma}T_B^\gamma$$

$$P_B^{1-\gamma}T_H^\gamma = P_C^{1-\gamma}T_B^\gamma$$

$$\left(\frac{T_H}{T_B}\right)^\gamma = \left(\frac{P_D}{P_A}\right)^{1-\gamma}$$

$$\left(\frac{T_H}{T_B}\right)^\gamma = \left(\frac{P_C}{P_B}\right)^{1-\gamma}$$

$$\left(\frac{T_H}{T_B}\right)^{\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right)} = \frac{P_D}{P_A} = \frac{P_C}{P_B}$$

$$\frac{Q_H}{T_H} = nR \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right) = -nR \ln\left(\frac{P_C}{P_D}\right) = -\frac{Q_B}{T_B}$$

$$\ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right) = -\ln\left(\frac{P_C}{P_D}\right)$$

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_B}{T_B} = 0$$

$$r = \frac{\text{énergie utile de la machine}}{\text{énergie consommée de la machine}} = \frac{-W}{Q_H} = \frac{Q_B + Q_H}{Q_H} = 1 + \frac{Q_B}{Q_H} = 1 - \frac{T_B}{T_H}$$

Identité de Carnot-clausius.

Ces relations se généralisent pour un cycle quelconque (pas forcément celui décrit par un GP), et la valeur du rendement de Carnot ne peut être dépassé par aucun moteur réel fonctionnant entre les deux mêmes sources.

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.1.- Relation de Clausius

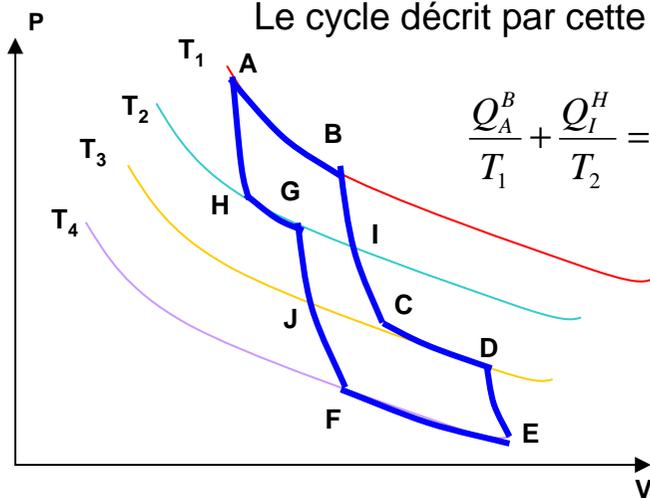
Cycle ditherme

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_B}{T_B} = 0$$

Identité de Carnot-clausius.

Cycle avec N sources (4 par exemple)

Le cycle décrit par cette machine peut-être considéré comme l'association de 3 cycles dithermes



$$\frac{Q_A^B}{T_1} + \frac{Q_I^H}{T_2} = 0$$

$$\frac{Q_G^I}{T_2} + \frac{Q_C^J}{T_3} = 0$$

$$\frac{Q_J^D}{T_3} + \frac{Q_E^F}{T_4} = 0$$

$$Q_A^B > 0, Q_I^H < 0$$

$$Q_G^I > 0, Q_C^J < 0$$

$$Q_J^D > 0, Q_E^F < 0$$

$$\frac{Q_A^B}{T_1} + \frac{Q_I^H}{T_2} + \frac{Q_G^I}{T_2} + \frac{Q_C^J}{T_3} + \frac{Q_J^D}{T_3} + \frac{Q_E^F}{T_4} = 0$$

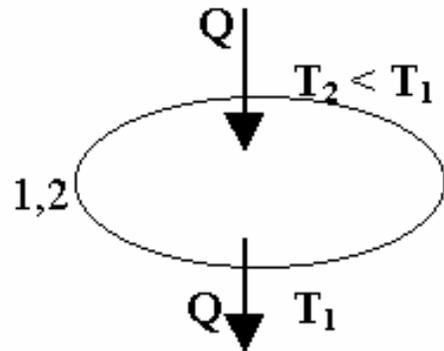
$$\Rightarrow \frac{Q_A^B}{T_1} + \frac{Q_G^H}{T_2} + \frac{Q_C^D}{T_3} + \frac{Q_E^F}{T_4} = 0$$

$$\Rightarrow \sum \frac{Q_i}{T_i} = 0 \text{ ou bien que } \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ si distribution continue de sources}$$

Imaginons un **cycle** de transformations au cours duquel une machine prélève de la chaleur Q à une source à la température $T_2 < T_1$ et la cède intégralement à une source à la température T_1 .

Comme $T_2 < T_1$, ce transfert de chaleur est impossible (expérience + énoncé de Clausius) et ce cycle est donc irréalisable dans la pratique. La relation de Clausius donne alors :

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$$



⇒ Étant donné que le **processus précédent est impossible** (selon Clausius), on en déduit que pour un **cycle réel** d'une machine, il faut donc que :

$$\sum \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Relations de Clausius

le signe égal (=) valant pour un cycle réversible
l'inégalité (<) valant pour un cycle irréversible

Cette relation constitue **l'énoncé mathématique** du deuxième principe déduit des postulats d'irréversibilité.

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

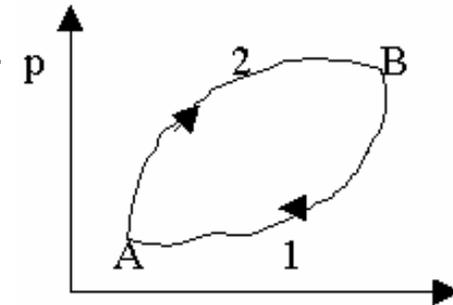
I- Rappels de thermodynamique théorique

I.J.- Entropie

Transformations réversibles

Considérons un cycle thermodynamique formé de deux transformations réversibles.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \int_A^B \frac{\delta Q(1)}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q(2)}{T} = 0 \quad \int_A^B \frac{\delta Q(1)}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q(2)}{T}$$



Donc, pour une **transformation réversible**, l'intégrale $\int_{AB} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ ne dépend pas du chemin suivi, et peut représenter la variation d'une variable d'état, que l'on appelle **entropie (notée S)** définie par la relation

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{AB} dS = \int_{AB} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

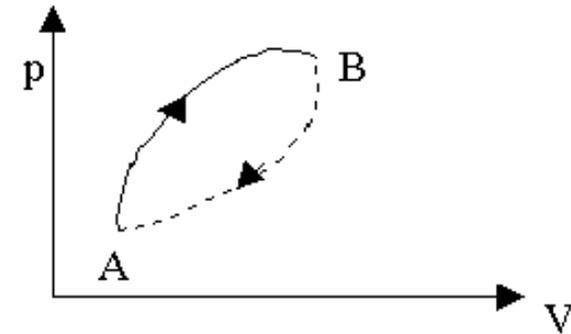
$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\delta Q_{rev} = TdS$$

- dS est une différentielle exacte et **S est une fonction d'état**
- δQ n'est pas différentielle exacte \rightarrow on dit que **T est un facteur intégrant**
- **T n'est pas nécessairement constant**, elle peut varier au cours de la transformation pourvu que le système soit à la même température à tout instant que celle de milieu extérieur
- toute transformation **adiabatique réversible est isentropique**

Transformations irréversibles

Considérons un cycle thermodynamique irréversible formé d'une transformation irréversible AB et d'une transformation réversible BA.



$$\text{Irréversible} \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0$$

$$\int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} = -\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0 \quad \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T} < \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_B - S_A$$

Donc, pour une **transformation irréversible**, $dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T}$ $\delta Q_{irr} < TdS$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} + d_i S = d_e S + d_i S$$

- $d_e S$ l'entropie échangée avec le milieu extérieur provenant des échanges de chaleur
- $d_i S$ une source d'entropie due à l'irréversibilité de la transformation (il y a création d'entropie).
- $d_i S = 0$ pour une transformation réversible et $d_i S > 0$ pour une transformation irréversible

remarque

$$d_i S = dS - d_e S = dS - \sum_j \frac{\delta Q_j}{T_j}$$

si échanges de chaleur avec différentes sources.

$$d_i S = dS - \frac{\delta Q}{T_0} \Leftrightarrow T_0 \oint d_i S = -\oint \delta Q \Leftrightarrow \oint \delta Q \leq 0 \quad \text{pour un cycle fermé monotherme}$$

$$\text{Or premier principe} \quad \oint dU = 0 = \oint \delta Q + \oint \delta W \quad \oint \delta W \geq 0$$

un système fermé cyclique n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source ne peut fournir de travail (**postulat d'irréversibilité de Kelvin**)

La variation d'entropie d'un système thermodynamique est positive ou nulle. Les seules évolutions possibles sont celles pour lesquelles l'entropie augmente. L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter (univers notamment)

Relation entre entropie et variables thermodynamiques - propriétés

Si système fermé, avec E_c et E_p négligeables, et transformation réversible $dU = \delta W + \delta Q_{rév} = -PdV + TdS$

$$TdS = dU + PdV$$

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$$TdS = dH - VdP$$

Propriétés de S

- définie à une constante près. Etat de référence (état standard): corps pur sous 1atm à 25 °C, notée S_{298}^0
- définie pour les états d'équilibres
- **sa variation ne peut être calculée que pour des transformations réversibles**
- Si transformation irréversible, choisir une voie réversible amenant au même état final à partir de même état initial
- c'est une grandeur extensive comme U et H
- **unité [J.K⁻¹]**
- théorème de Gibbs : l'entropie d'un mélange de gaz parfait est égale à la somme des entropies de ses constituants supposés séparés, à la température du mélange, et sous des pressions égales aux pressions partielles qu'ils exercent dans le mélange.
- théorème de Nernst : L'entropie de tous les corps dans l'état cristallin tend vers 0 à la température du zéro absolu.
(appelé **troisième principe de la thermodynamique**)

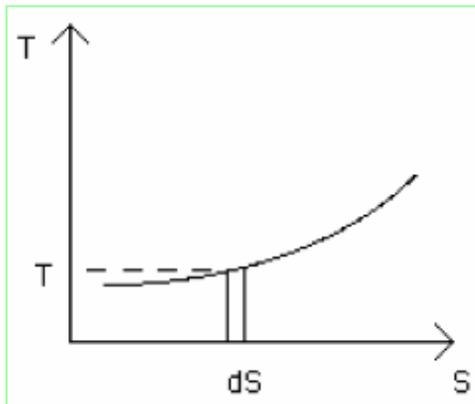


Diagramme entropique (T-S)

Ces diagrammes sont très utilisés dans la pratique. Comme tout diagramme, ils possèdent des propriétés caractéristiques.

Dans le diagramme entropique l'aire inscrite sous la courbe est égale à la quantité de la chaleur échangée pour une transformation réversible:

$$\delta Q_{rev} = T dS$$

Dans le diagramme entropique, les isothermes sont des horizontales et les verticales des isentropiques. **Le cycle de Carnot est un rectangle.**

Relation avec les coefficients calorimétriques – relations de Clapeyron

$$\delta Q_{rev} = c_v(T, V)dT + l(T, V)dV$$

$$\delta Q_{rev} = c_p(T, P)dT + h(T, P)dP$$

$$\delta Q_{rev} = \lambda(P, V)dP + \mu(P, V)dV$$

Les 3 expressions équivalentes \rightarrow 4 relations d'équivalence \rightarrow 2 coefficients indépendants

Existence d'une équation d'état \rightarrow 1 seul coefficient indépendant

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad h = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P \quad \lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$$

Dérivées croisées

Or second principe

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{c_v}{T}dT + \frac{l}{T}dV \Rightarrow \frac{1}{T} \frac{\partial c_v}{\partial V} = \frac{\partial(l/T)}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{l}{T^2}$$

$$\frac{\partial c_v}{\partial V} = \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{l}{T}$$

Dérivées croisées

Or premier principe

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

$$\frac{\partial c_v}{\partial V} = \frac{\partial(l - P)}{\partial T}$$

1^{ère} relation de Clapeyron \rightarrow l est déterminée par l'équation d'état !

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T \frac{\beta}{\chi}$$

$$\frac{\partial l}{\partial T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \Rightarrow \frac{\partial c_v}{\partial V} = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

Relation avec les coefficients calorimétriques – relations de Clapeyron

$$\delta Q_{rev} = c_v(T, V) dT + l(T, V) dV$$

$$\delta Q_{rev} = c_p(T, P) dT + h(T, P) dP$$

$$\delta Q_{rev} = \lambda(P, V) dP + \mu(P, V) dV$$

Les 3 expressions équivalentes \rightarrow 4 relations d'équivalence \rightarrow 2 coefficients indépendants

Existence d'une équation d'état \rightarrow 1 seul coefficient indépendant

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad h = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P \quad \lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$$

De façon analogue, on obtient pour le couple de coefficients calorimétrique $c_p(T, P)$ et $h(T, P)$:

Dérivées croisées

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{c_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP \Rightarrow \frac{1}{T} \frac{\partial c_p}{\partial P} = \frac{\partial(h/T)}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial h}{\partial T} - \frac{h}{T^2}$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial P} = \frac{\partial h}{\partial T} - \frac{h}{T}$$

Dérivées croisées

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

$$\frac{\partial c_p}{\partial P} = \frac{\partial(h+V)}{\partial T}$$

2^{de} relation de Clapeyron \rightarrow h est déterminée par l'équation d'état !

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T\beta V$$

$$\frac{\partial h}{\partial T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \Rightarrow \frac{\partial c_p}{\partial P} = -T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_P$$

Relation de Mayer généralisée

$$\delta Q_{rev} = c_p dT + h dP = c_v dT + l dV$$

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial P} dP$$

identification

$$\left(c_v + l \frac{\partial V}{\partial T}\right) = c_p$$

$$c_p - c_v = l \frac{\partial V}{\partial T} = T \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial T}$$

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.K.- Application aux transformations des gaz parfaits

Équation d'état

$$P[\text{Pa}].V[\text{m}^3] = n[\text{mol}].R[\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}].T[\text{K}]$$

$$[\text{N}] = [\text{kg}].[\text{m}]/[\text{s}]^2$$

$$[\text{Pa}] = [\text{N}]/[\text{m}^2]$$

$$[\text{J}] = [\text{N}].[\text{m}] = [\text{kg}].[\text{m}]^2/[\text{s}]^2 = [\text{Pa}].[\text{m}]^3$$

force=masse*accélération

pression=force/surface

énergie=F.dL ou 0.5mV²)

Expérience Joule - Gay Lussac (détente adiabatique dans le vide)

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{dU}{dT} = c_v(T)$$

Première loi de Joule

Expérience Joule - Thomson (détente isenthalpique au travers d'un milieu poreux)

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} = c_p(T)$$

Seconde loi de Joule

Si un gaz obéit à aux deux lois de joule, alors la connaissance de l'équation d'état et d'un seul coefficient calorimétrique permet d'en déduire tous les autres.

$$H = U + PV = U + \frac{RT}{M} \Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{R}{M} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_v \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_p$$

Relation de Mayer $M(c_p - c_v) = R$ $(C_p - C_v) = R$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow \frac{C_p}{\gamma} = \frac{C_v}{\gamma} = \frac{(C_p - C_v)}{(\gamma - 1)} = \frac{R}{(\gamma - 1)} \text{ et } \frac{R}{C_v} = \gamma - 1 \quad (\text{pour l'air, } \gamma = 1.4)$$

Coefficients thermoélastiques $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \quad \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P}$

$$\alpha = \beta \chi P$$

Relations de Clapeyron $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P \quad h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V$

Coefficients calorimétriques (pour une unité de masse $PV = RT/M$)

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad h = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P \quad \lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$$

$$\lambda = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{\gamma - 1} \quad \mu = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{\gamma \cdot P}{\gamma - 1} \quad l = (c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -P \quad h = -(c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -V$$

Transformation isochore pour n moles

$$\delta W = 0 \quad W = 0$$

$$\delta Q = dU = nC_V dT \quad Q = \Delta U = nC_V \Delta T$$

réversible

$$dS = dS_e + dS_i = \frac{\delta Q_{rev}}{T} + 0 = nC_V \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_e = nC_V \ln \frac{T_F}{T_I}$$

Irréversible (on impose brutalement T_F)

$$dS_i = dS - dS_e$$

$$S_i = \Delta S - S_e = nC_V \left(\ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{T_F - T_I}{T_F} \right) > 0$$

Transformation isobare pour n moles

$$\delta W = dU - \delta Q = dU - dH \quad W = n(C_V - C_P)(T_F - T_I) = -nR(T_F - T_I) = -P_e(V_F - V_I)$$

$$\delta Q = dH = nC_P dT$$

$$Q = \Delta H = nC_P(T_F - T_I)$$

réversible

$$dS = dS_e + dS_i = \frac{\delta Q_{rev}}{T} + 0 = nC_P \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_e = nC_P \ln \frac{T_F}{T_I}$$

Irréversible (on impose brutalement T_F)

$$dS_i = dS - dS_e$$

$$S_i = \Delta S - S_e = nC_P \left(\ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{T_F - T_I}{T_F} \right) > 0$$

Transformation isotherme pour n moles

$$\delta W = -PdV \quad W = -nRT \int_{V_I}^{V_F} \frac{dV}{V} = nRT \int_{P_I}^{P_F} \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P_F}{P_I}$$

$$\delta Q = -\delta W = PdV \quad Q = -nRT \ln \frac{P_F}{P_I}$$

réversible

$$dS = dS_e + dS_i = \frac{\delta Q_{rev}}{T} + 0 = -nR \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = S_e = -nR \ln \frac{P_F}{P_I}$$

Irréversible (on impose brutalement P_F)

$$dS_i = dS - dS_e \text{ et } W = -Q = -P_F (V_F - V_I) = -nRT \left(1 - \frac{P_F}{P_I} \right)$$

$$S_i = \Delta S - S_e = nRT \left(-\ln \frac{P_F}{P_I} - \frac{P_I - P_F}{P_I} \right) > 0$$

Rapport volumétrique : $a = V_1/V_2$ ($a > 1$ compression, $W > 0$ et $Q < 0$)

Transformation adiabatique pour n moles

$$\delta Q = n\lambda dP + \mu dV = nC_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + nC_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_V dV \quad \text{GP} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{V}{nR} \text{ et } \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{P}{nR}$$

$$\delta Q = nC_V \frac{V}{nR} dP + nC_P \frac{P}{nR} dV \quad \delta Q = \frac{C_V}{R} (VdP + \gamma P dV) = 0$$

D'où en considérant γ constant,

$$PV^\gamma = K$$

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = K'$$

$$TV^{\gamma-1} = K''$$

Loi de Laplace

$$\delta W = dU = nC_V dT = -PdV \quad W = nC_V (T_F - T_I) = -PV^\gamma \int_{V_I}^{V_F} \frac{dV}{V^\gamma} = \left[\frac{PV}{\gamma-1} \right]_{V_I}^{V_F}$$

$$\delta Q = 0 \quad Q = 0$$

$$\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$$

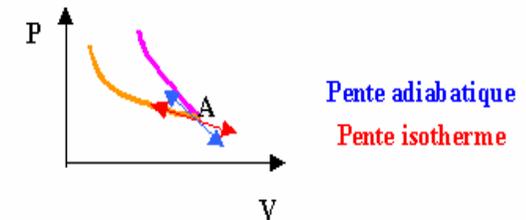
réversible

Irréversible (on impose brutalement P_F)

$$dS = dS_e + dS_i = 0 \quad dS_i = dS - dS_e \text{ et } \delta Q_{\text{irr}} = dU - \delta W$$

$$\Delta S = 0 \quad S_i = \Delta S - S_e = -\int \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T}$$

Adiabatique+réversible=isentropique



Lois de Gay-Lussac et de Charles

Gay-Lussac $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$

Un gaz obéit à la loi de Gay-Lussac si, à pression constante, son volume est proportionnel à la température absolue

Charles $\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$

Un gaz obéit à la loi de Charles si, à volume constant, sa pression est proportionnelle à la température absolue

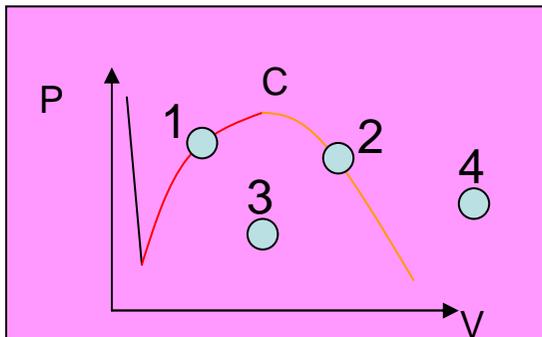
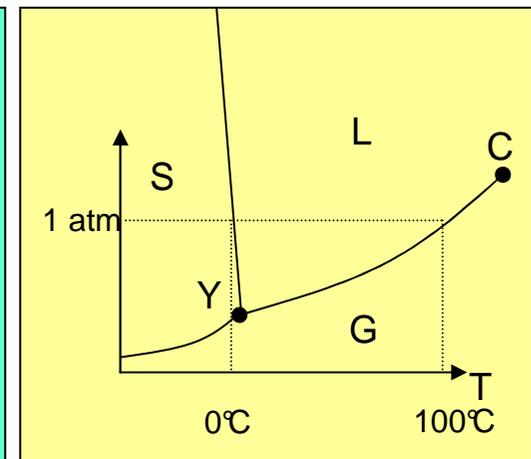
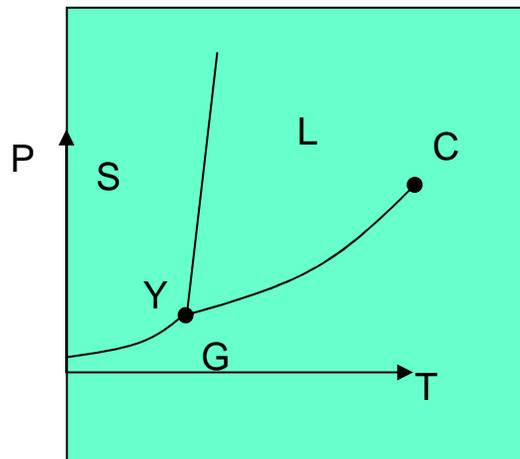
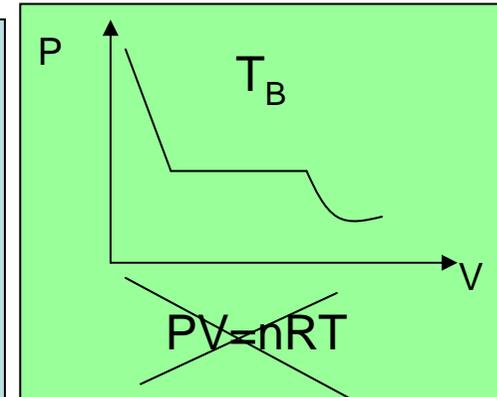
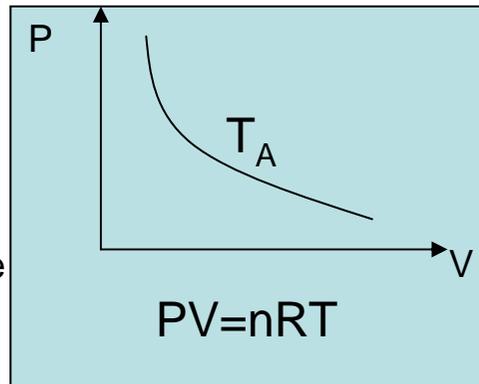
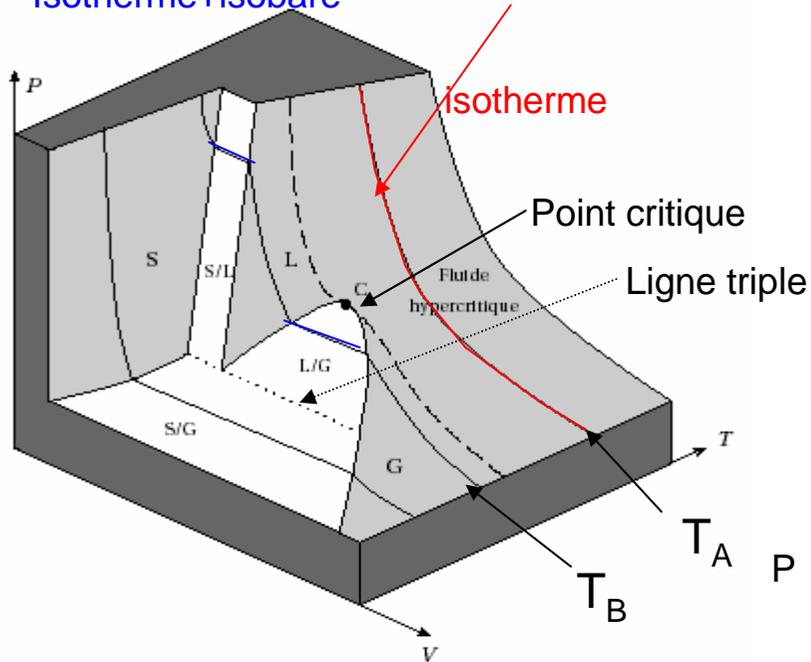
Un gaz parfait obéit à ces deux lois de façon relativement évidente à démontrer. Réciproquement, si un gaz montre par expérience qu'il satisfait les lois de Gay-Lussac et de Charles, on peut dire que c'est un gaz parfait.

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.L.- équilibre entre phases d'un corps pur

Isotherme+isobare



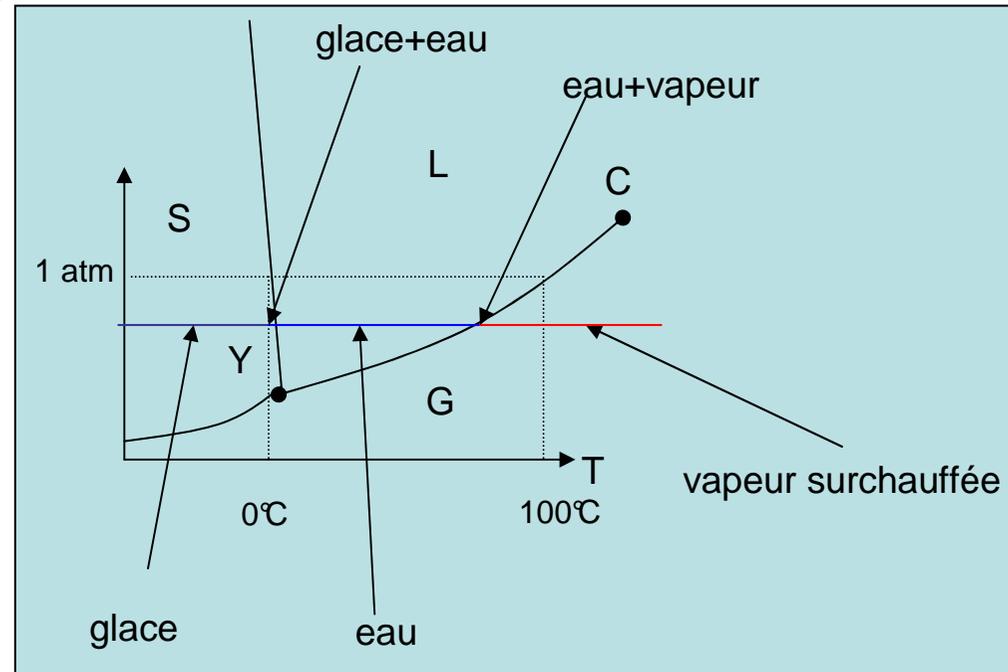
- 1 : Liquide saturé
- 2 : vapeur saturée
- 3 : vapeur humide
- 4 : vapeur surchauffée

Diagramme de l'eau

Courbe de rosée

Courbe d'ébullition

Diagramme de l'eau



Variance d'un système / règle des phases

Nombre de variables nécessaire et suffisant pour déterminer l'équilibre d'un système

C constituants indépendants (corps purs) répartis en φ phases

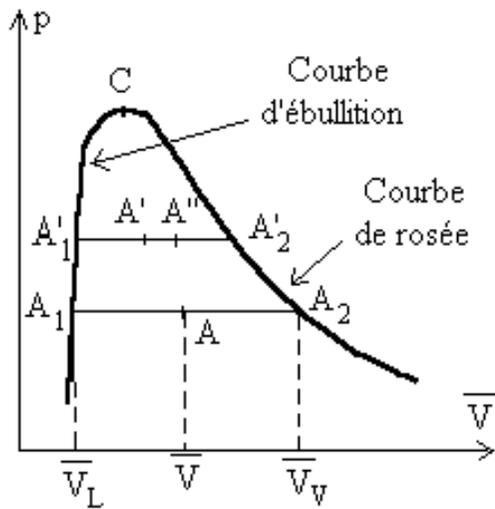
$$v = C + 2 - \varphi$$

Équilibre liquide vapeur :

1 corps pur (eau) + 2 phases $\Rightarrow v = 1$ (monovariant), 1 seul paramètre suffit (T ou P)

Équilibre liquide vapeur gaz :

1 corps pur (eau) + 3 phases $\Rightarrow v = 0$ (invariant), tous les paramètres sont fixés (point triple)



Nous raisonnons sur **une unité de masse** de corps pur et considérons le palier de vaporisation A_1A_2 à température T .

On appelle **x le titre de vapeur saturante** défini comme étant la proportion en masse de vapeur dans le mélange liquide-vapeur. Pour l'unité de masse de corps, **x est la masse de vapeur et $1-x$ la masse de liquide.**

Soit v le volume massique du mélange liquide-vapeur dans l'état A **$v = xv_v + (1-x)v_L$** avec $v_v(T)$ et $v_L(T) \rightarrow$ courbes de rosée et d'ébullition.

Quantité de chaleur échangée Q ($A1 \rightarrow A$) $Q = \int_{A1}^A L_v dx = L_v x = (H_v - H_L)x = h - h_L$

On peut montrer que

$$x = \frac{v - v_L}{v_v - v_L} = \frac{h - h_L}{h_v - h_L} = \frac{u - u_L}{u_v - u_L} = \frac{s - s_L}{s_v - s_L} \quad (\text{et pour toute variable extensive})$$

$\delta Q_{rev} = c_v(T, V)dT + l(T, V)dV$ $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ Changement de phase : P, T constants $\delta Q_{rev} = c_v(T, V)dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$

Quantité de chaleur échangée Q ($A1 \rightarrow A2$) $Q = \int_{A1}^{A2} c_v(T, V)dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V (v_v - v_L) = L_v$

Formule de Clapeyron

$$L_v = T(v_v - v_L) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Leftrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{L_v}{T(v_v - v_L)}$$

Remarque : cette équation est générale à tous les changements d'état (à condition de substituer les indices V et L)

Formule de Clausius-Clapeyron

$$L_v = \frac{RT^2}{M \cdot P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{MP}{RT^2} L_v$$

Formule de Rankine : $L_v = \text{cste}$

Formule de Dupré : $L_v = \alpha - \beta T$

Cas de la vaporisation uniquement

- $v_L \ll v_v$
- vapeur = gaz parfait $\rightarrow v_v = RT/MP$

$$\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{M}{RT^2} L_v \Leftrightarrow \frac{\partial(\ln P)}{\partial T} = \frac{M}{RT^2} L_v \Leftrightarrow \ln P = -\frac{ML_v}{RT} + c$$

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

I.M.- Tables thermodynamiques de l'eau et de la vapeur d'eau

| P [kPa] | T [°C] | volume massique [m³/kg] | | énergie interne [kJ/kg] | | enthalpie [kJ/kg] | | | entropie [kJ/kg] | |
|---------|----------|-------------------------|-----------|-------------------------|------------|-------------------|------------|------------|------------------|-----------|
| | | Liq. Sat. | Vap. Sat. | Liq. Sat. | Vap. Sat. | Liq. Sat. | Vap. Sat. | Lv [kJ/kg] | Liq. Sat. | Vap. Sat. |
| 0.6113 | 0.0100 | 0.001000 | 206.1400 | 0.0000 | 2 375.3000 | 0.0100 | 2 501.4000 | 2 501.3900 | 0.0000 | 9.1562 |
| 2.5000 | 21.0800 | 0.001002 | 54.2500 | 88.4800 | 2 404.4000 | 88.4900 | 2 540.0000 | 2 451.5100 | 0.3120 | 8.6432 |
| 10.0000 | 45.8100 | 0.001010 | 14.6700 | 191.8200 | 2 437.9000 | 191.8300 | 2 584.7000 | 2 392.8700 | 0.6493 | 8.1502 |
| 15.0000 | 53.9700 | 0.001014 | 10.0200 | 225.9200 | 2 448.7000 | 225.9400 | 2 599.1000 | 2 373.1600 | 0.7549 | 8.0085 |
| 20.0000 | 60.0600 | 0.001017 | 7.6490 | 251.3800 | 2 456.7000 | 251.4000 | 2 609.7000 | 2 358.3000 | 0.8320 | 7.9085 |
| 0.4500 | 147.9300 | 0.001088 | 0.4140 | 622.7700 | 2 557.6000 | 623.2500 | 2 743.9000 | 2 120.6500 | 1.8207 | 6.8565 |
| 0.7500 | 167.7800 | 0.001112 | 0.2556 | 708.6400 | 2 574.7000 | 709.4700 | 2 766.4000 | 2 056.9300 | 2.0200 | 6.6847 |
| 1.0000 | 179.9100 | 0.001127 | 0.1944 | 761.6800 | 2 583.6000 | 762.8100 | 2 778.1000 | 2 015.2900 | 2.1387 | 6.5865 |

Enthalpie du liquide saturé à P = 0.7 Mpa :

$$H = \frac{H_1 - H_2}{P_1 - P_2} (P - P_1) + H_1 = \frac{623.25 - 709.47}{0.45 - 0.75} (0.7 - 0.45) + 623.25 = 695.1 \text{ kJ / K}$$

697.22 kJ/kg

$$T = \frac{T_1 - T_2}{P_1 - P_2} (P - P_1) + T_1 = \frac{147.93 - 167.78}{0.45 - 0.75} (0.7 - 0.45) + 147.93 = 164.47^\circ\text{C}$$

164.97 °C

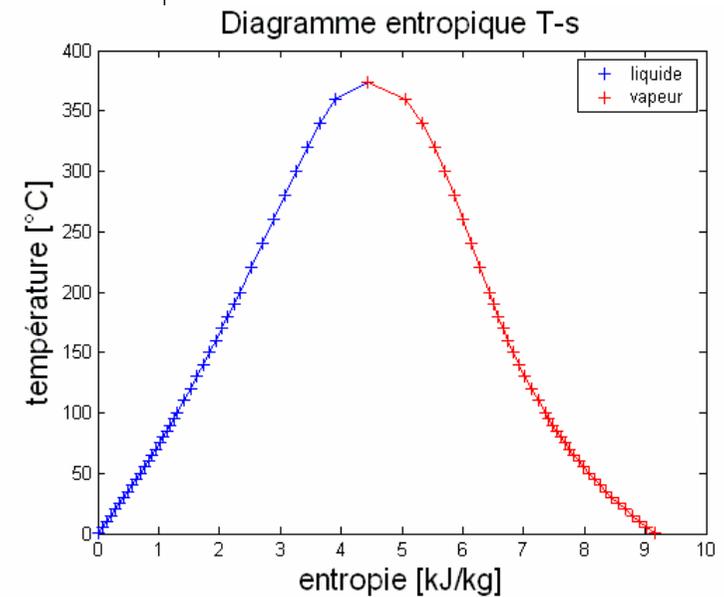
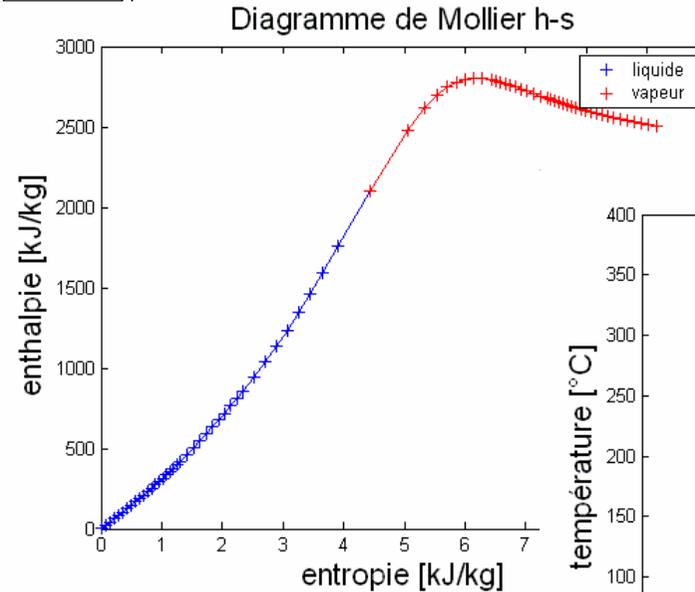
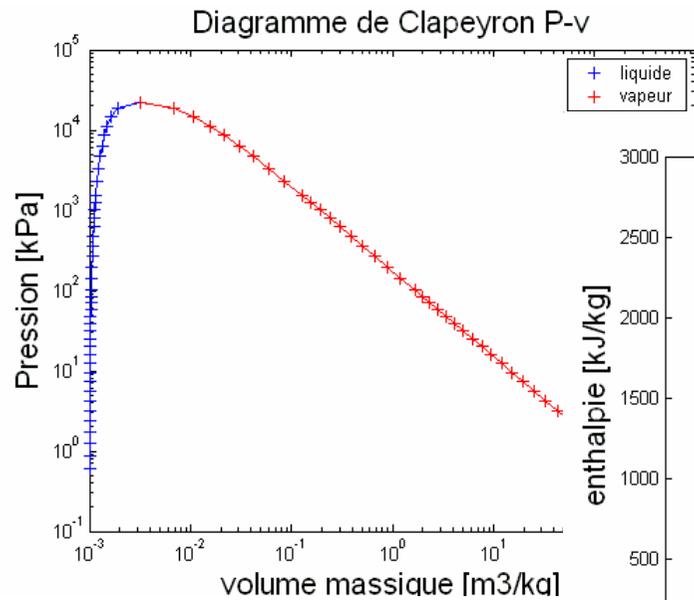
Enthalpie d'un mélange liquide/vapeur titre x= 0.1 à P = 15 kPa :

$$H = (1 - x)H_L + xH_V = 0.9 * 225.94 + 0.1 * 2599.1 = 463.26 \text{ kJ / kg}$$

Température d'équilibre T= 53.97 °C

Il existe différentes tables

- Toujours travailler avec une table unique
- Vérifier la cohérence entre tables sinon (les états de référence)
- Faire attention aux changements éventuels d'unités
- si table+logiciel+diagramme : rigueur nécessaire (unités, états de référence)



THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

I- Rappels de thermodynamique théorique

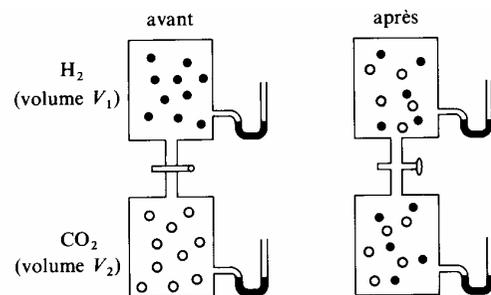
I.N.- Air humide

Équilibre liquide/vapeur idem que pour eau/vapeur d'eau
MAIS la phase gazeuse est vapeur d'eau + air = mélange de gaz parfaits

Importance de l'air humide et du phénomène d'évaporation

- ☉ l'eau = un des constituants essentiels de l'atmosphère (13000 km³ d'eau sous toutes formes)
- ☉ la quasi-totalité de cette eau atmosphérique se trouve dans la troposphère (12 km d'épaisseur)
- ☉ phénomène de condensation à l'origine des nuages, des précipitations et de la rosée. En se condensant, une certaine masse d'eau libère la même quantité de chaleur qu'elle aurait absorbée pour s'évaporer ($L_V = \alpha - \beta T$)
- ☉ la chaleur dégagée par la condensation d'un gramme de vapeur d'eau suffit à réchauffer de 1°C environ 2 m³ d'air au voisinage du sol.

Mélange de gaz parfait – mélange idéal et pression partielle



État initial : 2 dans les mêmes conditions T et P, mais V1 et V2.

On ouvre le robinet → diffusion → les gaz se mélangent

État final : 1 mélange de gaz, P, T identiques → le mélange est dit **idéal**.

L'origine de l'idéalité du mélange tient au fait que les molécules des différents gaz s'ignorent mutuellement (pas de réaction chimique, pas de forces).

Notion de pression partielle

- On appelle pression partielle P_i de l'un des gaz dans un mélange la pression qu'il exercerait s'il était seul
- P d'un mélange idéal de gaz parfaits vaut la somme des pressions partielles des différents constituants

$$\begin{aligned} PV_1 = P_1(V_1 + V_2) &\Leftrightarrow \frac{PV_1}{(V_1 + V_2)} = P_1 \\ PV_2 = P_2(V_1 + V_2) &\Leftrightarrow \frac{PV_2}{(V_1 + V_2)} = P_2 \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} PV_1 = P_1(V_1 + V_2) \\ PV_2 = P_2(V_1 + V_2) \end{aligned}} \right\} P_1 + P_2 = P$$

Notion de fraction molaire et masse molaire moyenne

$$P = \sum_i P_i$$

Soit un mélange de r gaz parfaits. Désignons par n_i le nombre de moles du constituant i , et P_i sa pression partielle, et M_i sa masse molaire.

Fraction molaire du constituant i dans le mélange

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^r n_i}$$

Pression partielle du constituant i

$$P_i = X_i P$$

Masse molaire moyenne

$$M = \frac{\sum_{i=1}^r n_i M_i}{\sum_{i=1}^r n_i}$$

Équation d'état du mélange

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

Mélange vapeur d'eau+air

air seul = air sec, air+vapeur d'eau = air humide, air+quantité maximale de vapeur d'eau = air saturé = pluie

Air non pollué = 78% N₂, 21 % O₂, 1% Ar → $M_d = 28,96 \text{ g.mol}^{-1}$ (d=dry)

Vapeur d'eau = 100% H₂O → $M_v = 18.02 \text{ g.mol}^{-1}$ (v=vapour)

Pression du mélange

$$P = \sum_i P_i \Rightarrow P = P_d + P_v = P_d + e$$

$$P_d = \rho_d RT = m_d R_d T$$

$$e = \rho_v RT = m_v R_v T$$

$$R_d = R/M_d = 8.314.28.96.10^{-3} = 287 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$R_v = R/M_v = 8.314.18.10^{-3} = 461,5 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$R_d/R_v = \varepsilon = 0,622$$

$$C_{Pd} = 1005,7 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ et } C_{Pv} = 1870 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_L = 4190 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ et } C_L = 1870 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ si } T < 0^\circ\text{C}$$

Humidité absolue (humidité spécifique ou rapport de mélange)

$$q [\text{kgd'eau} / \text{kgd'air sec}] = \frac{m_v}{m_d} = \frac{\rho_v}{\rho_d} = \frac{\frac{e M_v V}{RT}}{\frac{P_d M_d V}{RT}} = \frac{M_v}{M_d} \frac{e}{P_d} = \frac{M_v}{M_d} \frac{e}{P - e} = \varepsilon \frac{e}{P - e}$$

Pression de vapeur saturante e_{sat}

Pression à laquelle la vapeur d'eau dans le mélange commence à se condenser à la même température.

Humidité relative (degré hygrométrique ou fraction de saturation)

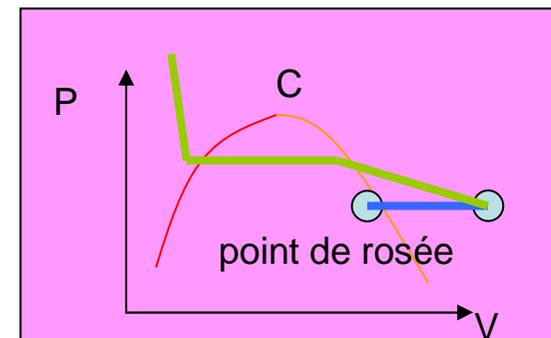
Rapport de la fraction molaire de la vapeur d'eau dans le mélange par la fraction molaire de la vapeur d'eau SATURÉE à la même T et P totale du mélange

→ Si Hr=100% la vapeur d'eau se condense ($e=e_{sat}$) !

$$HR [\%] = \frac{X_v}{X_d} = \frac{\frac{n_v}{n}}{\frac{n_d}{n}} = \frac{e}{e_{sat}}$$

Point de rosée (température de rosée T_R)

Point sur la courbe de vaporisation pour lequel le mélange à une certaine température (T_R) se condensera à Pression constante



Formule de Clapeyron (courbe dP/dT de pression de vapeur saturante de l'eau dans l'air)

$$L_v = T(v_v - v_L) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{L_v}{T(v_v - v_L)} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial e_{sat}}{\partial T} \right)_v = \frac{L_v}{T(v_v - v_L)} \approx \frac{L_v}{T v_v} = \rho_v \frac{L_v}{T}$$

$$e_{sat} \cdot V = n_v RT = \frac{m_v}{M_v} RT$$

$$\rho_v = \frac{m_v}{V} = e_{sat} \frac{M_v}{RT} = e_{sat} \frac{M_v / M_a}{T R / M_a} \quad \Rightarrow \quad \rho_v = e_{sat} \frac{\epsilon}{R_d T} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial e_{sat}}{\partial T} \right)_v = \frac{\epsilon \cdot e_{sat} \cdot L_v}{R_d T^2}$$

| Température (°C) | Pression (mbar) |
|------------------|-----------------|
| -60 | 0,001 |
| -40 | 0,13 |
| -20 | 1,03 |
| -10 | 2,6 |
| 0 | 6,10 |
| 5 | 8,72 |
| 10 | 12,3 |
| 15 | 17,0 |
| 20 | 23,4 |
| 25 | 31,7 |
| 30 | 42,4 |
| 40 | 73,8 |
| 50 | 123 |
| 60 | 199 |
| 100 | 1013 |

Cette équation peut être intégrée en introduisant différents modèles pour la chaleur latente de vaporisation de l'eau L_v

formule de Rankine

(écart de 0,39 à 4,1 % sur la plage de 5 à 140 °C par rapport aux tables)

$$\ln e_{sat} = 13,7 - \frac{5120}{T} \quad \begin{matrix} e_{sat} \text{ [atm]} \\ T \text{ [K]} \end{matrix}$$

formule de Duperray

(écart de 0,12 à 7,7% sur la plage de 90 à 300 °C par rapport aux tables)

$$e_{sat} = \left(\frac{\theta}{100} \right)^4 \quad \begin{matrix} e_{sat} \text{ [atm]} \\ \theta \text{ [°C]} \end{matrix}$$

Et bien d'autres encore !!!! (AFNOR (1994), Buck (1981), Wexler (1976))

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

II- Machines thermodynamiques

II.A.- Contraintes associées aux principes de la TDQ

Cycle de Carnot réversible :

Identité de Carnot-clausius

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

Rendement du cycle

$$r = \frac{-W}{Q_H} = 1 + \frac{Q_F}{Q_H} = 1 - \frac{T_F}{T_H}$$

Le rendement est d'autant plus grand pour le cycle de Carnot que la différence $T_H - T_F$ augmente.

Cycle de Carnot avec irréversibilités

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

$$-\frac{T_F}{T_H} > \frac{Q_F}{Q_H}$$

$$r_{irr} = \frac{-W}{Q_{H1}} = 1 + \frac{Q_F}{Q_{H1}} < 1 - \frac{T_F}{T_H} < r_{rév}$$

$$r_{rév} > r_{irr} \Rightarrow -W_{irr} < -W_{rév}$$

Exemple : si $T_H=600K$, $T_F=300K$ et $Q_H=600kJ$

Si réversible $Q_F=-300 kJ$ et $W=-600-(-300)=-300 kJ$

Si irréversible $Q_F < -300kJ$, soit $-400 kJ$ par exemple, et $W=-600 -(-400)=-200 kJ$

Le cycle de Carnot réversible a le rendement maximum et fournit le travail maximum.

➤ Notion de rendement d'une transformation

$W = \eta W_{rév}$ si travail fourni par la machine

$W = W_{rév} / \eta$ si travail à fournir à la machine

➤ Étude d'une machine réelle

Mesures de paramètres réelles (P, T)

Simulation d'un cycle réversible (même états)

Recalcul des fonctions d'état avec rendement

Machines thermodynamiques : conversion chaleur → travail

☞ 4 possibilités différentes de choisir notre cycle, avec $T_H > T_F$:

| W | Q_H | Q_F | 1 ^{er} principe | Carnot-Clausius | | |
|-------|-------|-------|--------------------------|-----------------|-----|------------------|
| W < 0 | > 0 | > 0 | Oui | Non | Non | - |
| | | < 0 | Oui | Oui | Oui | Moteur thermique |
| | < 0 | > 0 | Oui | Non | Non | - |
| | | < 0 | Non | | Non | - |

$Q_H/T_H + Q_F/T_F \leq 0$ non respecté

Machine qui fournit W en prélevant de la chaleur à SC et SF !

$W + Q_H + Q_F = 0$ et $Q_H/T_H + Q_F/T_F \leq 0$
 si $|Q_F| < |Q_H|$ (pour avoir $W < 0$)
 si $|Q_F/T_F| > |Q_H/T_H|$ (donc $T_F/T_H < |Q_F/Q_H|$)

Machine qui prélève de la chaleur à SC pour en rejeter une partie à SF, la différence étant convertie en travail

$W + Q_H + Q_F = 0$ et $Q_H/T_H + Q_F/T_F \leq 0$
 si $Q_F = -W - Q_H$ alors $Q_H/T_H - W/T_F - Q_H/T_F \leq 0$ donc $Q_H(1/T_H - 1/T_F) - W/T_F \leq 0$
 avec $Q_H < 0$, $T_H > T_F$ donc $Q_H(1/T_H - 1/T_F) > 0$ donc $W/T_F > Q_H(1/T_H - 1/T_F) > 0$
 donc $W > 0$ or on veut $W < 0$

Machine qui recevrait de la chaleur de SF pour la transférer à SC avec conversion en travail : impossible ! (transfert SF → SC non spontané)

$W + Q_H + Q_F = 0$ non respecté

Machine qui rejette de la chaleur à SF, SC, et fournit du travail ! Où est la source de chaleur !

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

II- Machines thermodynamiques

II.B.- Le meilleur des moteurs : celui à cycle de Carnot ?

Le meilleur cycle moteur est celui de Carnot, mais irréalisable en pratique. Exemple: $T_1=1800\text{ °C}$, $T_2=15\text{ °C}$ et $P_2=1\text{ bar}$

$$P^{1-\gamma}T^\gamma = cste$$

$$PV^\gamma = cste$$

$$P_1 = P_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$

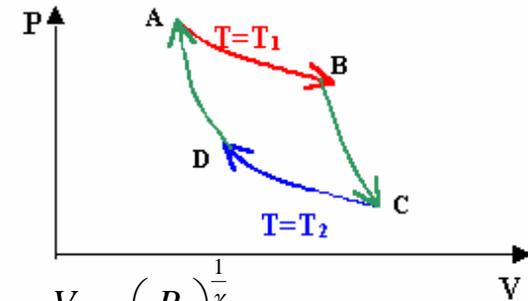
⇒ $P_1 > 2840\text{ bar}$ (avec $\gamma=1.33$)

⇒ un rapport de compression $a = \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 394!$

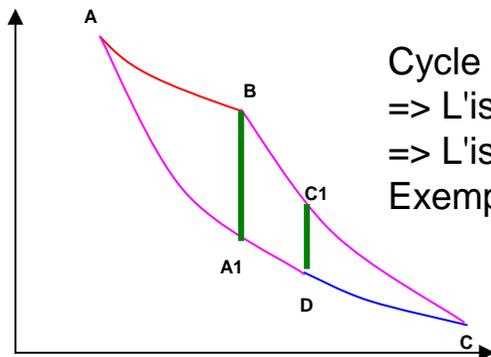
C'est énorme, dans les moteurs conventionnels, $a \approx 10$

⇒ Longueur des chambres de combustion → voitures de 20 m de long !

⇒ Pression de 3000 bar → épaisseur des parois de la chambre de l'ordre de 20 cm !

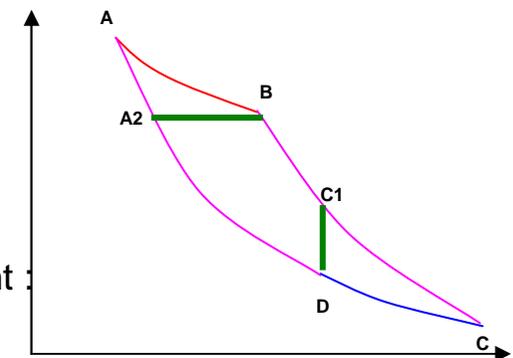


On modifie le cycle de Carnot en supprimant les deux transformations isothermes



Cycle à volume constant, en remplaçant :
 => L'isotherme AB par une isochoire A1B
 => L'isotherme CB par une isochoire C1D
 Exemple : moteur à essence

Cycle à pression constante, en remplaçant :
 => L'isotherme AB par une isobare A2B
 => L'isotherme CD par une isochoire C1D
 Exemple : moteur Diesel



THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

II- Machines thermodynamiques

II.C.- Les différents types de cycle moteur à gaz

Les moteurs utilisent comme fluide (système) un gaz, essentiellement l'air, et le système décrit un cycle de transformations que nous supposons réversibles afin de pouvoir les étudier simplement (irréversibilités modélisées par des rendements)

- les moteurs à combustion externe

- Le système (air) est recyclé, sans renouvellement
- L'énergie est apportée sous forme de chaleur depuis l'extérieur (source chaude)
- Nécessite 2 sources de chaleur
- Cycle de Stirling (moteur à air chaud), cycle d'Ericsson, cycle de Joule ou de Brayton.

- les moteurs à combustion interne

- Le système est renouvelé à chaque cycle
- Le système est en contact avec une seule source de chaleur (l'atmosphère)
- L'apport d'énergie a lieu par transformation du système (combustion du carburant).
- Cycle de Beau de Rochas ou de Otto, cycle Diesel, cycle de Joule (turbines à gaz).

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

II- Machines thermodynamiques

II.D.- Cycles moteurs à gaz à combustion interne

Dans les moteurs à combustion interne :

L'énergie chimique d'un carburant est convertie par combustion dans une machine à pistons en travail mécanique → systèmes ouverts avec combustion interne

La composition du mélange air-carburant change au cours du cycle et les gaz brûlés sont évacués dans l'atmosphère extérieure → on idéalise en ne considérant qu'un cycle à air dans lequel on négligera la variation de composition et de masse du mélange (moteur à air correspondant à un cycle idéal et à un système fermé).

Cycle idéalisé de quatre phases admission/compression/détente/échappement (ou temps) en admettant que :

- ouverture/fermeture des soupapes instantanées
- l'allumage et la combustion sont instantanés
- la compression et la détente sont isentropiques
- les chaleurs massiques C_p et C_v = constantes

Cycle à volume constant (dit de Beau de Rochas)

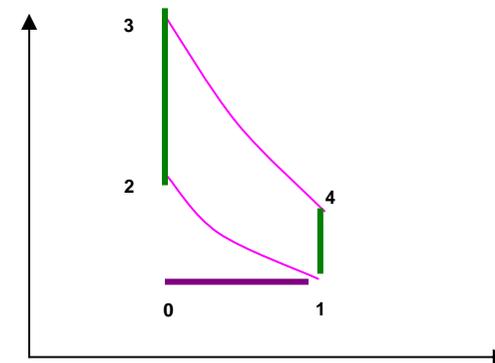
1er temps de 0-1 : phase admission du gaz

2ème temps de 1-2 : phase de compression isentropique

3ème temps de 2-3-4 : phase allumage à $V = \text{cte}$.

La phase 3-4 détente isentrope (seule motrice)

4ème temps de 4-1-0 : phase d'échappement



La chaleur Q_H est amenée à l'air par l'explosion 2-3 en introduisant une masse de carburant qu'on néglige par rapport à la masse d'air.

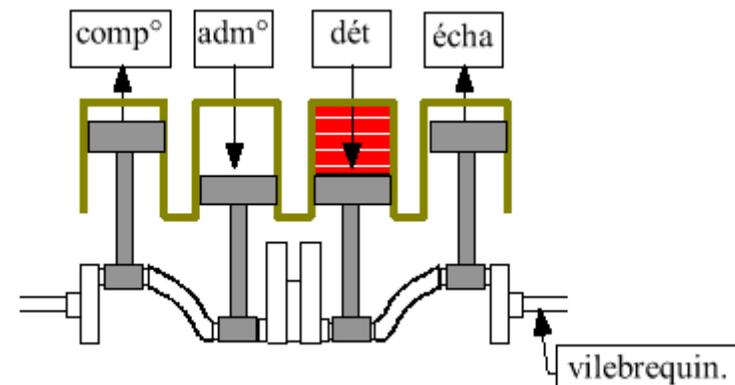
Une chaleur Q_F est ensuite restituée pendant la phase 4-1 à l'atmosphère

➔ cycle idéalisé avec de l'air chaud formé de transformations réversibles (2 isochores, 2 isentropiques).

Avec a le rapport de compression (moteur à essence $a \approx 10$).

$$Q_H = mc_V(T_3 - T_2) \quad Q_F = mc_V(T_1 - T_4) \quad r = \frac{-W}{Q_H} = \frac{Q_F + Q_H}{Q_H} = 1 + \frac{Q_F}{Q_H} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$TV^{\gamma-1} = cste \Rightarrow \frac{T_F}{T_H} = \frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = a^{\gamma-1}$$



Cycle à pression constante (dit de Diesel)

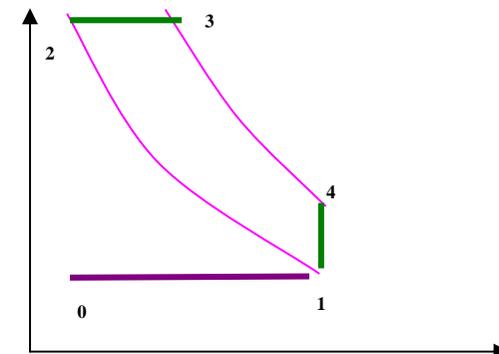
1er temps de 0-1 : phase admission du gaz (air)

2ème temps de 1-2-3 : compression isentropique de l'air (12) + phase d'injection du carburant (23)

3ème temps de 3-4 : détente isentropique du mélange (seule motrice)

4ème temps de 4-1-0 : phase d'échappement

On obtient ainsi un cycle idéalisé avec de l'air chaud formé de transformations réversibles (1 isochores, 1 isobare, 2 isentropiques).



La compression isentropique (12) s'effectue uniquement sur l'air car le taux de compression élevé ($a = 25$) amène le gaz à une température T_2 en fin de compression très élevée. Afin d'éviter une auto-inflammation du mélange air-carburant au cours de la phase 1-2, on réalise une **compression séparée de l'air et du carburant**

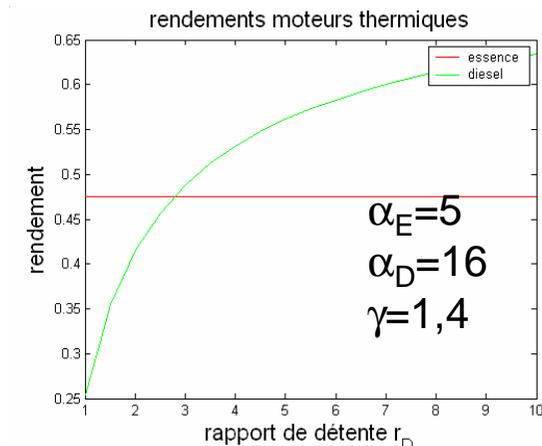
La phase d'injection (23) est réglée de façon que la transformation 2-3 se fasse à $p = \text{cte}$, d'où le nom du cycle à pression constante pour le moteur Diesel. Le carburant est injecté au point 2 dans la chambre de combustion rempli d'un air, porté par la compression à une température $T_2 > T_i$ (la température d'inflammation) → inflammation immédiate du mélange **ne nécessitant pas de dispositif d'allumage** (absence de bougies à étincelles).

$$Q_H = mc_p(T_3 - T_2) \quad Q_F = mc_v(T_1 - T_4) \quad r = \frac{-W}{Q_H} = \frac{Q_F + Q_H}{Q_H} = 1 + \frac{Q_F}{Q_H} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

$$\text{rapport de détente } r_D = \frac{V_1}{V_3} \quad \eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{r_D}{\alpha^\gamma} \frac{1 - \alpha^\gamma / r_D^\gamma}{1 - r_D / \alpha}$$

Si α et γ constants, $\eta \nearrow$ quand $r_D \nearrow$
 À r et γ fixés, $\eta_{\text{Diesel}} < \eta_{\text{Essence}}$, mais $\alpha_{\text{Diesel}} > \alpha_{\text{Essence}}$

Le moteur Diesel a un plus grand rendement que le moteur à essence.



Moteur à combustion interne suralimenté (moteur turbocompressé)

La puissance est proportionnelle à la quantité de gaz brûlés

Donc proportionnelle à la quantité d'air aspiré

Donc proportionnelle à la pression d'aspiration

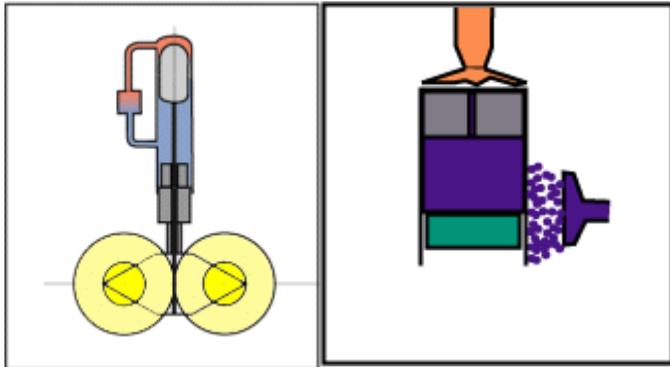
⇒ Admission de l'air à une pression $> P_{\text{atm}}$ par compresseur entraîné par les gaz d'échappement

⇒ Rendement global diminué (perte de charge dans les gaz d'échappement)

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

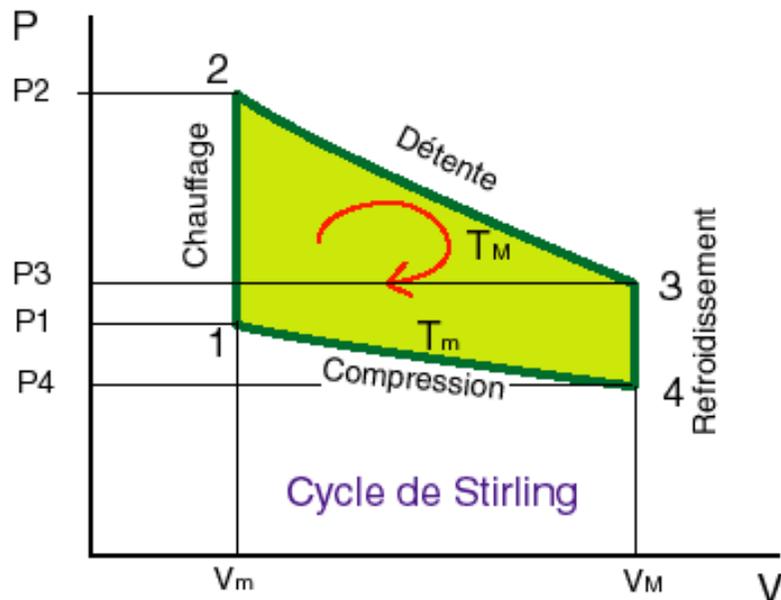
II- Machines thermodynamiques

II.E.- Cycle de Stirling (moteur à air chaud)



La réalisation d'un tel moteur pose des difficultés : allumer le brûleur, l'éteindre, asperger puis arrêter le refroidissement, chocs thermiques successifs....

C'est pourquoi on va introduire un artifice apportant des solutions à ces problèmes : **le déplaceur (D)**. Ce dernier ne modifie ni la pression ni le volume du gaz, mais l'oblige à se situer soit vers la source chaude, soit vers la source froide.



Chauffage isochore

D fait passer le gaz de SF à SC

Détente isotherme

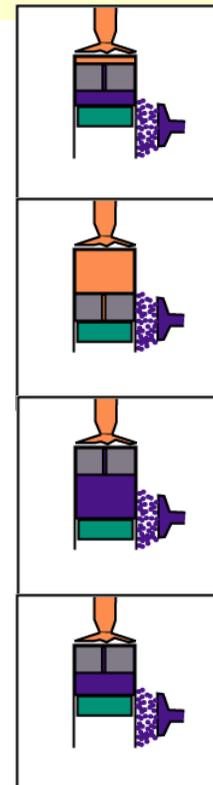
D suit PM (le gaz est en contact avec SC uniquement)

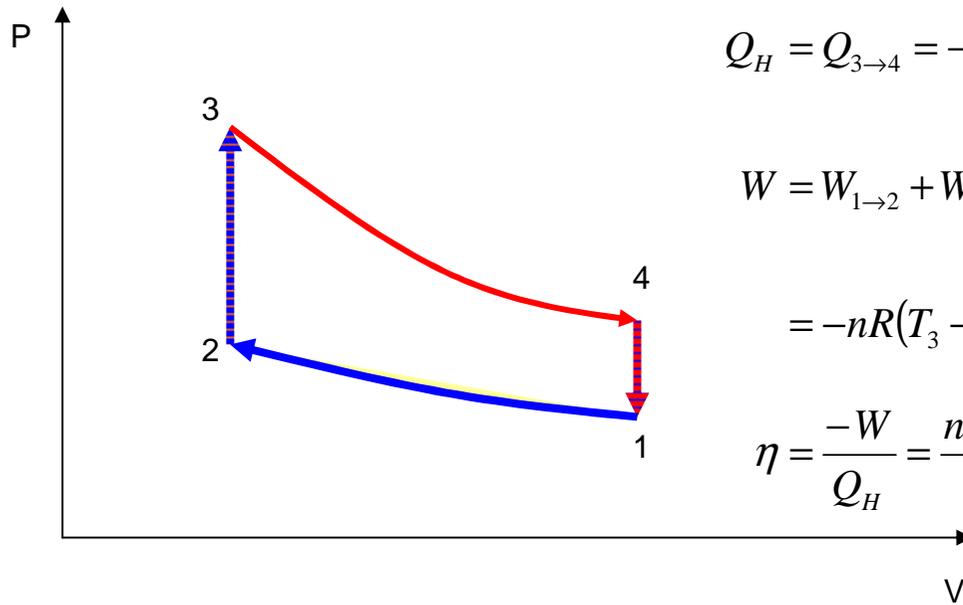
Refroidissement isochore

D fait passer le gaz de SC à SF

Compression isotherme

D reste en butée





$$Q_H = Q_{3 \rightarrow 4} = -W_{3 \rightarrow 4} = \int p dV = nRT_3 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) + 0 - nRT_3 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) + 0$$

$$= -nR(T_3 - T_1) \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_H} = \frac{nR(T_3 - T_1)}{nRT_3} = 1 - \frac{T_1}{T_3}$$

- ↪ rendement maximal (= à celui du cycle de Carnot)
- ↪ travail optimum pour un faible rapport de compression volumétrique (=2,72)
- ↪ sources de chaleur variées

MAIS

- ↪ régénération toujours imparfaite
- ↪ long temps de réponse (apport de chaleur externe)
- ↪ lorsque les pistons sont liés, mécanismes complexes

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

II- Machines thermodynamiques

II.F.- Cycle de Joule - Brayton

Combustible : gaz naturel

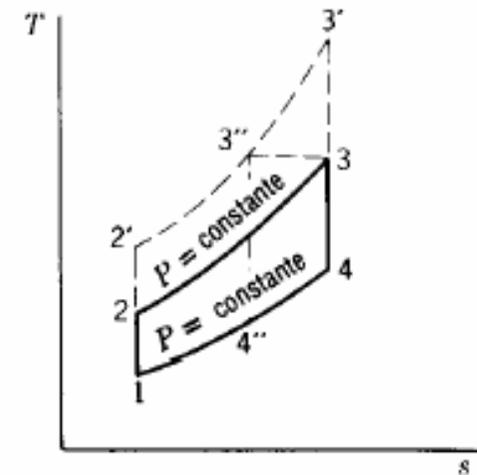
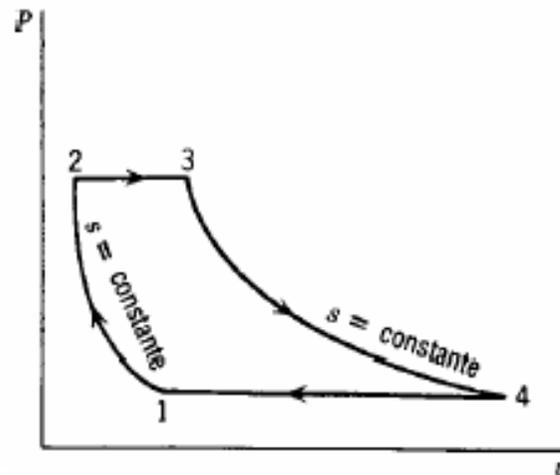
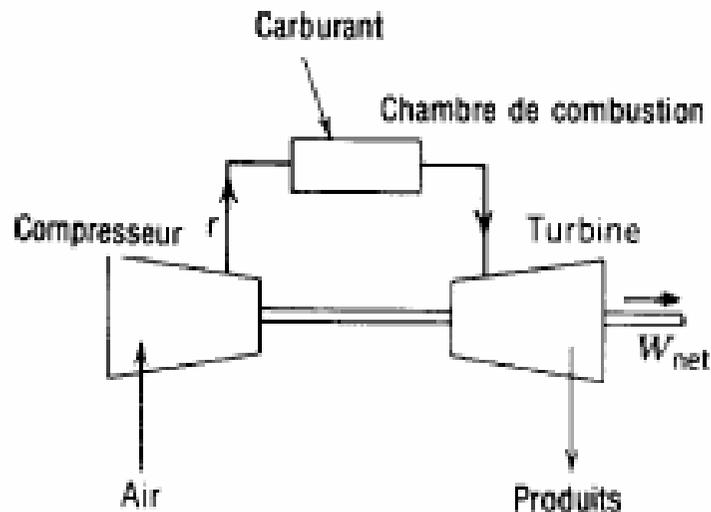
MAIS aussi combustibles liquides (turbine à combustion)

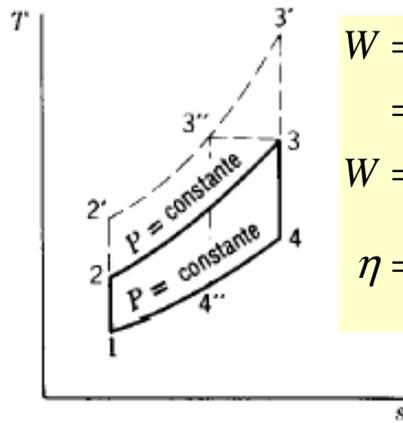
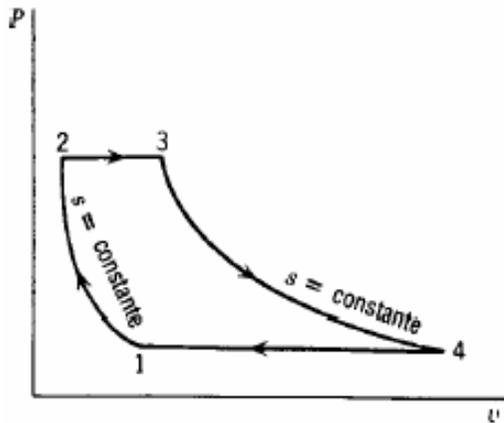
Turbine à gaz = moteur à réaction, turbopropulseur (hélice), statoréacteurs, centrale électrique
Cycle = 2 isobares [23][41] + 2 isentropiques [12][34]

Avantage : température de source chaude élevée (900 °C = température de flamme)

→ on augmente le rendement de Carnot

Inconvénient : le travail de compression est important ($\approx 43\%$ du travail fourni)





$$W = W_c + W_t = -(Q_H + Q_B) = -(Q_{23} + Q_{41})$$

$$= -[(h_3 - h_2) + (h_1 - h_4)] = -[mc_p(T_3 - T_2) + mc_p(T_1 - T_4)]$$

$$W = -mc_p[(T_3 - T_2) + (T_1 - T_4)]$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_H} = \frac{mc_p[(T_3 - T_2) + (T_1 - T_4)]}{mc_p(T_3 - T_2)} = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2}$$

Pour un gaz parfait
propriétés des isentropiques

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = n$$

$$\text{soit } \tau = \frac{T_3}{T_1} \Rightarrow \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_1} = \frac{\tau}{n}$$

$$-W = mc_p T_1 \left[(\tau - n) + \left(-\frac{\tau}{n} + 1 \right) \right] = mc_p T_1 (\tau - n) \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{n} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}}$$

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 1 - \frac{1}{\tau}$$

$$\frac{W_c}{W_t} = \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_4} \text{ le rapport } W_{\text{compression}} / W_{\text{fournie par la turbine}}$$

$\eta \nearrow$ si $T_2 \nearrow$ donc si le taux de compression est élevé
Le travail de compression est important

AN : Air avec $T_1 = 20^\circ\text{C}$ et $T_3 = 900^\circ\text{C}$, $P_1 = 1 \text{ bar}$ et $P_2 = 7 \text{ bar}$

| | | | |
|----------------|------------------------|----------------------------|---------------------|
| $\gamma = 1,4$ | $n = 1,74$ | $T_2 = 510\text{K}$ | $T_4 = 674\text{K}$ |
| $\eta = 0,425$ | $\eta_{Carnot} = 0,75$ | $\frac{W_c}{ W_t } = 0,43$ | |

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

II- Machines thermodynamiques

II.G.- Cycles moteurs à vapeur

➤ le **cycle de la vapeur d'eau** est à la base des Machines utilisant la vapeur d'eau dans les centrales thermiques et nucléaires

➤ l'énergie emmagasinée dans les combustibles fossiles ou nucléaires est convertie en travail mécanique pour entraîner soit une turbine (Centrales T + N) soit un moteur à piston (Locomotives à vapeur...).

➤ le processus comprend la vaporisation de l'eau, la détente de la vapeur dans la turbine et sa condensation dans un condenseur, donc une suite de transformations dans des systèmes ouverts successifs (chaudière, turbine, condenseur et pompe d'alimentation...).

Cycle de Rankine

➤ Le cycle de Rankine est à la base des Machines utilisant la vapeur d'eau dans les Centrales thermiques et nucléaires

➤ deux isobares BP (51) et HP (34) + deux isentropes (12) et (45)

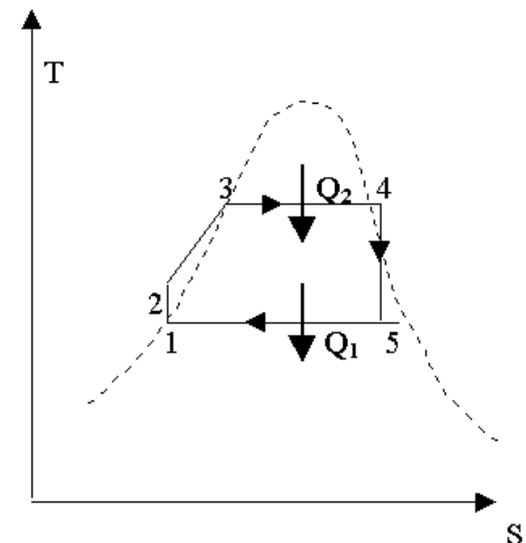
1-2 : compression adiabatique du liquide

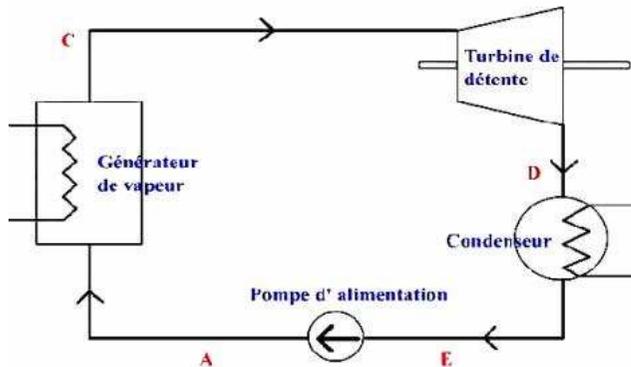
2-3 : chauffage isobare du liquide

3-4 : évaporation du liquide (isobare+isotherme)

4-5 : détente adiabatique de la vapeur (condensation partielle)

5-1 : condensation totale de la vapeur (isobare+isotherme)





- EA (1-2) : compression isentropique du liquide dans la pompe.
- AB (2-3) : échauffement isobare de l' eau de 40 °C à 300 °C ($p_1 = 86$ bars)
- BC (3-4) : vaporisation à 300 °C (dans le GV)
- CD (4-5) : détente isentropique de $p_1 = 86$ bars à $p_2 = 0,074$ bar.
- DE (5-1) : fin de condensation à $p_2 = 0,074$ bar.

Hypothèses de travail :

Le régime d'écoulement est permanent

On néglige les pertes de charges ; Pas de pertes thermiques ; On néglige les variations E_C et E_P devant ΔH

On raisonnera sur une masse $m = 1$ kg d' eau (quelque soit son état physique)

h_1 : liquide saturé à 40°C sous 0,074 bar

$$h_1 = 167,56 \text{ kJ/kg}$$

h_2 : compression du liquide $dH = Tds + vdP = vdP$

$v_L \ll v_V$ considéré constant $h_2 = h_1 + v_L(P_2 - P_1)$

$$h_2 = 176,12 \text{ kJ/kg}$$

$$0 = \dot{Q} + \dot{W} + \sum_{e,s} \dot{m}_{e,s} \left(h + \frac{1}{2} \hat{V}^2 + gz \right)_{e,s} \Rightarrow \frac{\dot{W}}{\dot{m}} = h_{2(s)} - h_{1(e)}$$

Travail massique de compression
 $W_c = 8,56 \text{ kJ/kg} \ll L_v$

Compression ou détente isentropique

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{c_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP = 0$$

Eau à 40 °C : $c_p \approx 4,18 \text{ kJ/kg.K}$ $\beta \approx 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T\beta V$$

$$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{T\beta v}{c_P} \Rightarrow \Delta T \approx \frac{T\beta_L v_L}{c_P}$$

$$\Delta T \approx \frac{313,15}{4180} \cdot 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot 0,00101 \cdot (86 - 0,074)$$

Augmentation de température
 $\Delta T_{12} \approx 0,25 \text{ K}$

h_3 : liquide saturé à 300°C sous 86 bars

$$h_3 = 1344,00 \text{ kJ/kg}$$

h_4 : vapeur saturée à 300°C sous 86 bars

$$h_4 = 2749,00 \text{ kJ/kg}$$

h_5 : mélange liq/vap sous 0,074 bar

$$x = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{h - h_L}{h_V - h_L} = \frac{u - u_L}{u_V - u_L} = \frac{s - s_L}{s_V - s_L}$$

$$s_5 = s_4 \quad x = \frac{5,7045 - 0,5725}{8,2570 - 0,5725} = 0,668$$

$$h_5 = (1 - x)H_1 + xH_V$$

$$h_5 = 1775,26 \text{ kJ/kg}$$

Pompe et turbine sont des systèmes ouverts à transformations isentropiques

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = w = h_s - h_e$$

$$w_{turb} = h_5 - h_4$$

$$w_{turb} = -973,74 \text{ kJ/kg}$$

$$w_{comp} = h_2 - h_1$$

$$w_{comp} = 8,56 \text{ kJ/kg}$$

Générateur de vapeur et condenseur sont des systèmes ouverts sans échange de travail

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = q = h_s - h_e$$

$$q_{GV} = h_4 - h_2 = Q_{SC} = Q_H$$

$$q_{GV} = 2572,88 \text{ kJ/kg}$$

$$q_{cond} = h_1 - h_5 = Q_{SF} = Q_F$$

$$q_{cond} = -1607,70 \text{ kJ/kg}$$

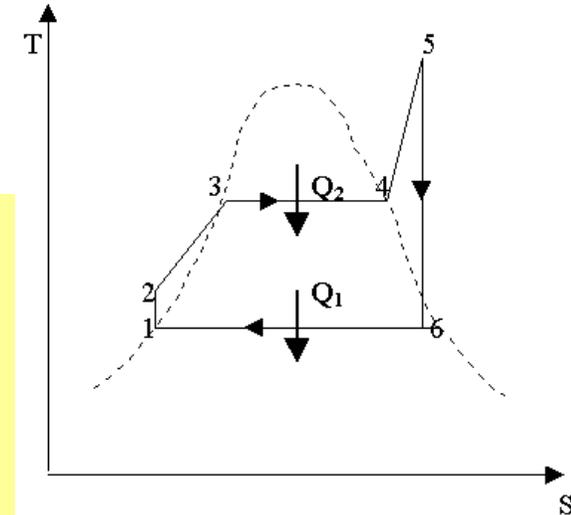
$$r = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie consommée}} = \frac{-W_{turb}}{Q_H + W_{comp}} = \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_1} = 0,375$$

Difficultés du cycle de Rankine

- rendement assez faible
- détente humide non réaliste (corrosion des turbines)
- utilisation du cycle de Hirn

Cycle de Hirn

- basé sur le cycle de Rankine
- utilisation d'une surchauffe de la vapeur à la sortie du GV
- deux isobares BP (61) et HP (34) + deux isentropes (12) et (56)
- 1 surchauffe isobare (45) dans un surchauffeur
- permet d'effectuer une détente sèche si $T_6 > T_{\text{sat}}$
- calcul identique à rankine (h_5 par les tables, h_6 par la règle des leveirs)

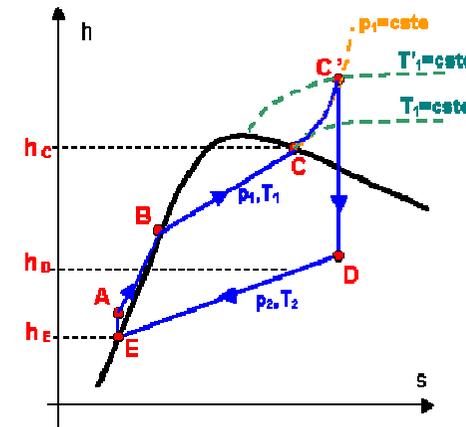
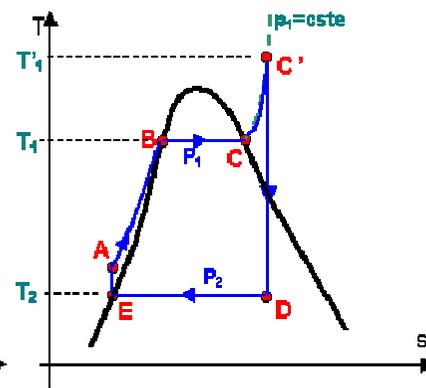
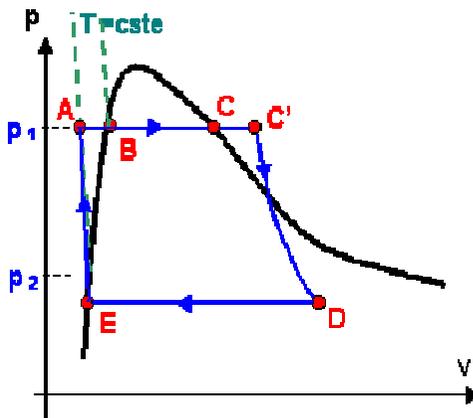


Surchauffe à 500°C

$$h_5 = 3390,9 \text{ kJ/kg}$$

$$s_5 = 6,68 \text{ kJ/kg}$$

$$r = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie consommée}} = \frac{-W_{\text{turb}}}{Q_H + W_{\text{comp}}} = \frac{h_5 - h_6}{h_5 - h_1} = 0,405$$



Les cycles réels

cycle à vapeur à régénération (cycles à soutirage)

- ⇒ prélever une partie du fluide dans la turbine pour la préchauffage du liquide

Cycle supercritique à vapeur

- ⇒ on contourne le point critique (plus de changement de phase)
- ⇒ température et pression élevées

cycle moteur à vapeur à contre-pression (cogénération)

- ⇒ utilisation de la vapeur après détente pour une application industrielle

Cycle combiné (turbine à gaz + turbine à vapeur)

- ⇒ T_{SF} de la TAG de l'ordre de T_{SC} de la turbine à vapeur

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

III- Machines dynamothermiques

III.A.- Contraintes associées aux principes de la TDQ

Machines dynamothermiques : conversion travail \rightarrow chaleur

\Rightarrow 4 possibilités différentes de choisir notre cycle, avec $T_H > T_F$:

| W | Q _H | Q _F | 1 ^{er} principe | Carnot-Clausius | | |
|-------|----------------|----------------|--------------------------|-----------------|-----|----------------------|
| W > 0 | > 0 | > 0 | Non | | Non | - |
| | | < 0 | Oui | Oui | Oui | Inutile |
| | < 0 | > 0 | Oui | Oui | Oui | machine frigorifique |
| | | < 0 | Oui | Oui | Oui | Inutile |

W + Q_H + Q_F = 0 non respecté

Machine qui recoit de la chaleur de SF, SC, et du travail ! Pour faire quoi !

W + Q_H + Q_F = 0 et $Q_H/T_H + Q_F/T_F \leq 0$
 si $|Q_H| < |Q_F|$ (pour avoir W > 0)
 si $|Q_F/T_F| > |Q_H/T_H|$ (donc $T_F/T_H < |Q_F/Q_H|$)

Machine qui prélève de la chaleur à SC et recoit du travail pour rejeter de la chaleur à SF (processus spontané non réversible)

W + Q_H + Q_F = 0 et $Q_H/T_H + Q_F/T_F \leq 0$
 si $|Q_H| > |Q_F|$ (pour avoir W > 0)
 si $|Q_F/T_F| > |Q_H/T_H|$ (donc $T_F/T_H < |Q_F/Q_H|$)

Machine qui transfère de la chaleur de SF vers SC (processus non spontané) en consommant du travail

W + Q_H + Q_F = 0 et $Q_H/T_H + Q_F/T_F \leq 0$

Machine qui convertit du travail en chaleur restituée à SC et SF

La possibilité d'existence de machines frigorifiques du point de vue des principes ne renseigne pas sur la nature des phénomènes à mettre en jeu pour produire du froid.

Il faut trouver un mécanisme propre à absorber la chaleur. Plusieurs possibilités :

- 1- la détente isotherme d'un gaz (cycle de Carnot décrit en sens inverse car $W > 0$)
- 2- vaporisation d'un liquide (qui consomme de la chaleur) → cycle de Hirn inverse

☞ Option 2 car rapport de compression relativement faible

Les machines (DT) sont des machines qui transfèrent de la chaleur d'une source froide à une source chaude, moyennant un apport de travail : elles ne sont donc pas des moteurs.

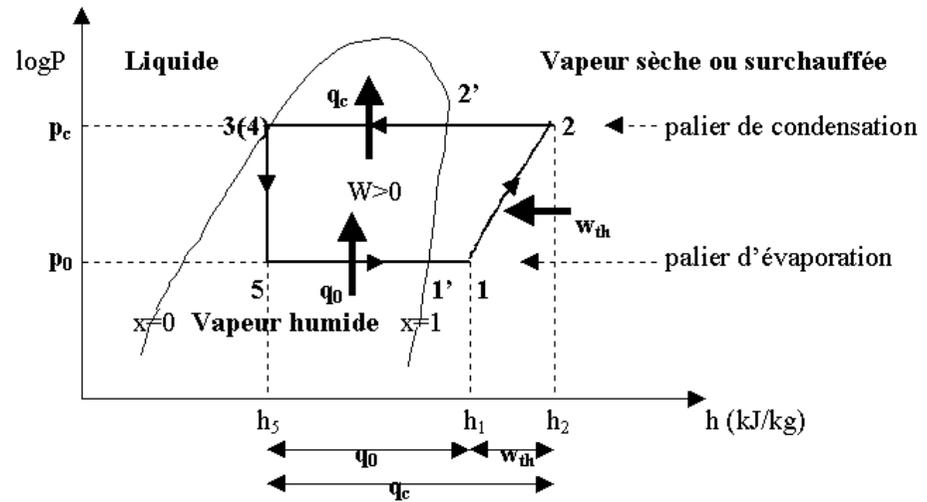
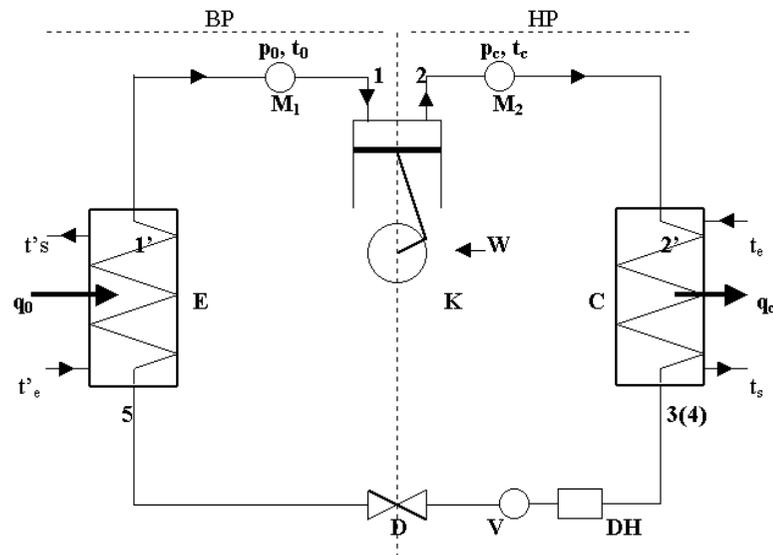
**il y a extraction de chaleur à la source froide, c.à.d production de froid
on a une machine frigorifique (MF)**

**il y a dégagement de chaleur à la source chaude, c.à.d production de chaleur
on a une pompe à chaleur (PAC)**

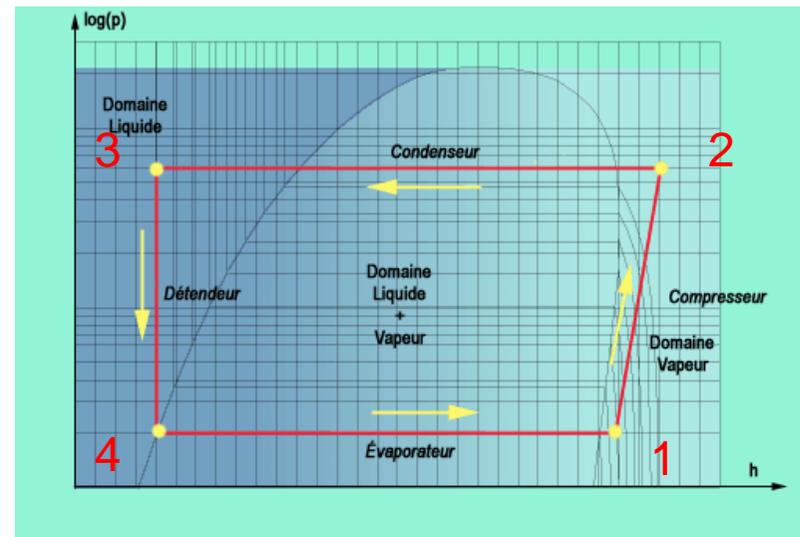
THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

III- Machines dynamothermiques

III.B.- Cycle frigorifique à compression mécanique de vapeur



- 1-2 : compression isentropique
- 2-2' : désurchauffe des vapeurs
- 2'-3 : condensation isotherme
- 3-4 : détente isenthalpique
- 4-1 : évaporation isotherme



compresseur

- il met en route la circulation du fluide (pompe aspirante et refoulante)
- il comprime le gaz (1-2) de la pression $p_0 \sim 2\text{bar}$ à $p_c \sim 8\text{bar}$ (fréon F22) en absorbant W

condenseur

- il refroidit la vapeur surchauffée (désurchauffe 2-2')
- il y a condensation de la vapeur $V \Rightarrow L$ (2'-3) en libérant Q_H à $p_c = \text{cte}$ et $t_c = \text{cte}$
on dimensionne le condenseur C de sorte que la condensation soit totale à la sortie

détendeur

- il réduit fortement la pression HP par perte de charge Δp à travers un tube capillaire ou un robinet à poiteau
- cette détente entraîne une vaporisation partielle du liquide et un refroidissement du fluide

évaporateur

- il vaporise le fluide ($L \Rightarrow V$) en absorbant les calories Q_F , à $p_0 = \text{cte}$ et $t_0 = \text{cte}$

Caractéristiques du cycle :

- la compression 1-2 est isentopique avec apport de travail W de l'extérieur
- la vapeur surchauffée à la sortie du compresseur se désurchauffe de 2-2', dans la tuyauterie et au contact de l'eau dans le condenseur
- à partir du point 2', la vapeur se condense progressivement dans le condenseur de 2'-3 (mélange L+V), et au point 3 on n'a plus que du liquide (titre $x = 0$)
- ensuite, le liquide se détend à enthalpie constante de 3-4
- la vapeur humide (mélange L+V) s'évapore progressivement dans l'évaporateur de 4-1
- la portion 1'-1 correspond à une surchauffe de la vapeur dans l'évaporateur

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

III- Machines dynamothermiques

III.C.- Réfrigérateur / pompe à chaleur

| | | | |
|-----------------------------|---|---------------------------|---|
| Compression adiabatique 1-2 | $\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = w = h_2 - h_1$ | Condensation isoT 2-2'-3 | $\frac{\dot{Q}_H}{\dot{m}} = q = h_3 - h_2$ |
| Détente isenthalpique 3-4 | $h_4 = h_3$ | évaporation isotherme 4-1 | $\frac{\dot{Q}_F}{\dot{m}} = q = h_1 - h_4$ |

Nécessite la connaissance des tables pour le fluide considéré, ou les coefficients calorimétriques

Cas du réfrigérateur (MF)

Le condenseur (serpentin) à l'extérieur de l'enceinte à réfrigérée (on y rejette Q_F)
derrière le réfrigérateur

peint en noir pour maximiser les échanges thermiques avec le milieu ambiant)

L'évaporateur est à l'intérieur de l'enceinte (on y prélève Q_H)

Cas de l'air conditionné

Le serpentin est à l'extérieur de la pièce où l'on veut faire du froid (on y rejette Q_F)

L'évaporateur est à l'intérieur de la pièce (on y prélève Q_H)

Cas de la pompe à chaleur (PAC)

Le condenseur est dans la pièce (on y rejette Q_F)

L'évaporateur est au contact d'une source froide (on y prélève Q_H)

on va chauffer la pièce puisqu'il y a dégagement de chaleur au serpentin.

La notion de rendement a peu d'intérêt car ici, on ne produit pas de travail

La variable intéressante est

➤ pour MF, la quantité de chaleur Q_F absorbée par rapport au travail fourni W

➤ pour PAC, la quantité de chaleur Q_H rejetée à la source chaude

↪ on définit un coefficient de performance COP

↪ On définit l'efficacité par $COP/COP_{Carnot\ inverse}$

$$\eta = \frac{Q_{utile}}{W} = -\frac{Q_{utile}}{Q_H + Q_F}$$

MF

$$\Delta S = 0 = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_F}{T_F} + S_i$$

PAC

$$\eta = \frac{Q_F}{W} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} = -\frac{Q_F}{Q_H + Q_F} = \frac{-1}{Q_H/Q_F + 1}$$

$$= \frac{1}{T_H/T_F + S_i \frac{T_H}{Q_F} - 1} \leq \frac{1}{T_H/T_F - 1} = \frac{T_F}{T_H - T_F}$$

$$\varepsilon = \frac{\eta}{\eta_{CI}} = \frac{T_H/T_F - 1}{T_H/T_F + S_i \frac{T_H}{Q_F} - 1}$$

$$\eta = COP = \frac{-\dot{Q}_H}{\dot{W}} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} = \frac{Q_H}{Q_H + Q_F} = \frac{1}{1 + Q_F/Q_H}$$

$$= \frac{1}{1 - T_F/T_H - S_i \frac{T_F}{Q_H}} \leq \frac{1}{1 - T_F/T_H} = \frac{T_H}{T_H - T_F}$$

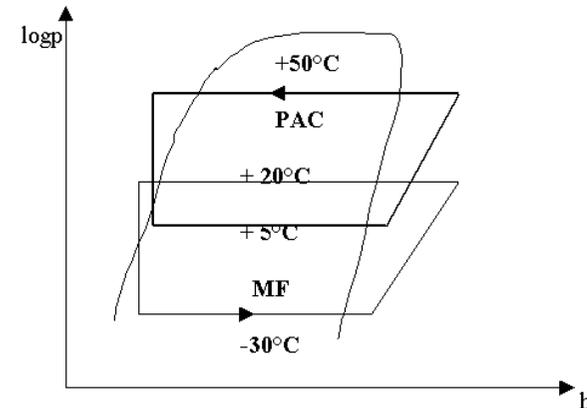
$\eta > 1$

$$\varepsilon = \frac{\eta}{\eta_{CI}} = \frac{1 - T_F/T_H}{1 - T_F/T_H - S_i \frac{T_F}{Q_H}}$$

➤ $\eta \rightarrow \infty$ si $\Delta T \rightarrow 0$: ça ne coûte pas cher d'entretenir de faibles différences !

➤ Pour PAC, $\eta > 1$ donc on a plus de fg que de travail consommé !

dans une MF, on veut obtenir des températures T_F basses (+5° à -30°C)
 dans une PAC, on veut obtenir des températures T_H élevées (40 à 60°C)



Les Fluides Frigorigènes

On utilise comme **fluide de travail** des fréons F12, F22, F502...et du NH_3 . Ces fluides frigorigènes changent d'état au cours du cycle ($V \rightarrow L$ au condenseur et $L \rightarrow V$ à l'évaporateur).

La production de froid est obtenue par l'évaporation du fluide frigorigène dans l'évaporateur --

- ☞ évaporation = phénomène endothermique \rightarrow on extrait des calories à la SF
- ☞ **extraction de calories \rightarrow production de frigories (notées fg) 1 fg = 1kcal**

Les fluides frigorigènes sont choisis pour satisfaire aux paliers d'évaporation et de condensation aux températures souhaitées pour l'exploitation de l'installation.

Chlorofluorocarbures (C, Cl, F) ou CFC (R 12, R 11, R 502...) : **interdit (1995)**

Hydrochlorofluorocarbures (C, H, Cl, F) ou HCFC (R22...) : **autorisés (2015)**

Hydrofluorocarbures (C, H, F) ou HFC (R 134 A, R 407 C, R 410 A)

+carbone+ NH_3

Effet de serre
Couche d'ozone

Les fluides frigorigènes sont identifiés par une numérotation qui est définie par le standard ASHRAE 34 et par la norme internationale ISO 817 <http://www.xpair.com/>

Caractéristiques d'une machine dynamothermique frigorifique

| | | | |
|---|--|---|----------------------------|
| Puissance frigorifique Φ_0 [fg/hr] | $\Phi_0 = \frac{d(fg)}{dt}$ | Production frigo massique q_{0m} [fg/kg] | $q_{0m} = h_1 - h_4$ |
| Débit massique horaire q_m [kg/hr] | $q_m = \frac{\Phi_0}{q_{0m}}$ | Production frigo volumique q_0 [fg/m ³] | $q_0 = \frac{q_{0m}}{v_V}$ |
| Débit volumique aspiré V_a [m ³ /hr] | $V_a = \frac{\Phi_0}{q_0} = \frac{q_m}{V_V}$ | | |

Le but d'une machine frigo est de produire du froid

En terme d'économie d'énergie et de rentabilité, on veut un COP élevé **augmenter** $q_{0m} = h_1 - h_4$

➔ déplacer 1 vers la droite (surchauffe du fluide)

➔ déplacer 4 vers la gauche (sous-refroidissement)

Le paradoxe de la PAC

Pièce à température $T_H=290K$ (17°) température extérieure en hiver $T_F=277K$ (4°C) → $\eta=22.3$

Supposons une source de courant de 3000 W

un radiateur électrique de rendement 1 → $q = \text{Puissance} \cdot \text{u.temps} = 3000 \text{ J/s}$

Pour ma PAC, $Q = \eta W = 22300 \text{ J/s}$

➔ **la même quantité de chaleur revient 22,3 fois moins chère à l'aide d'une PAC / à l'électricité**

Inconvénient :

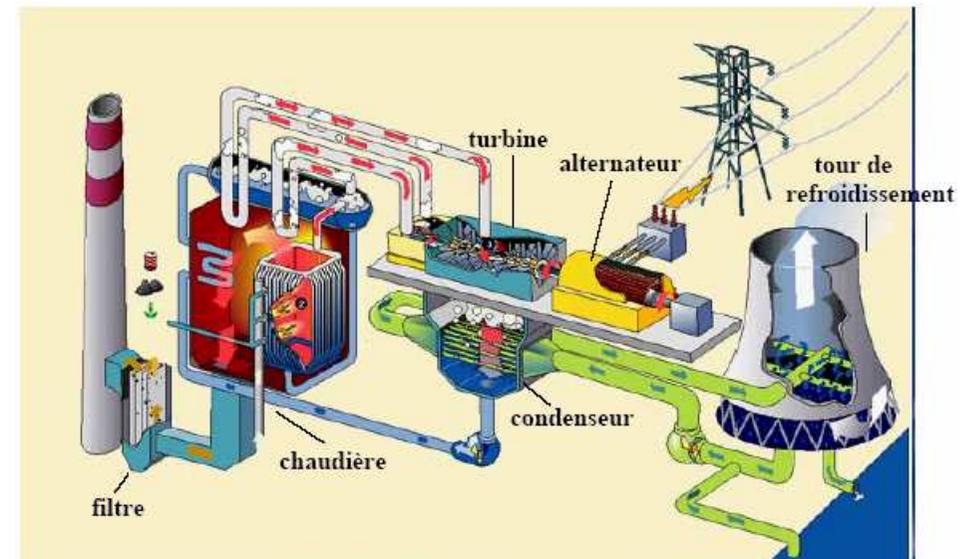
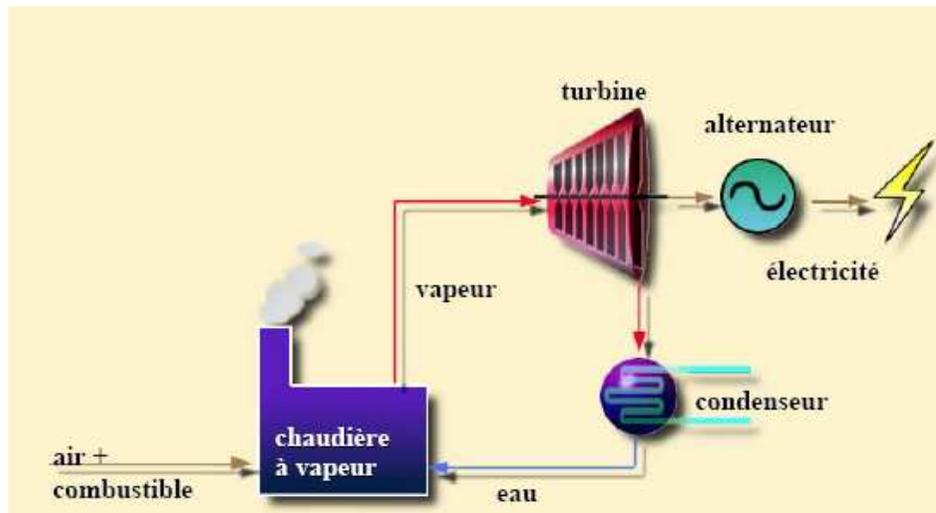
- disposer d'une source froide apte à renouveler rapidement la chaleur qu'on lui enlève (à l'air, l'évaporateur se givrerait très rapidement)
- prix de revient de l'installation

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

IV- Applications

IV.A.- Centrales thermiques classiques

Combustibles : pétrole, charbon



Cycles à vapeur d'eau

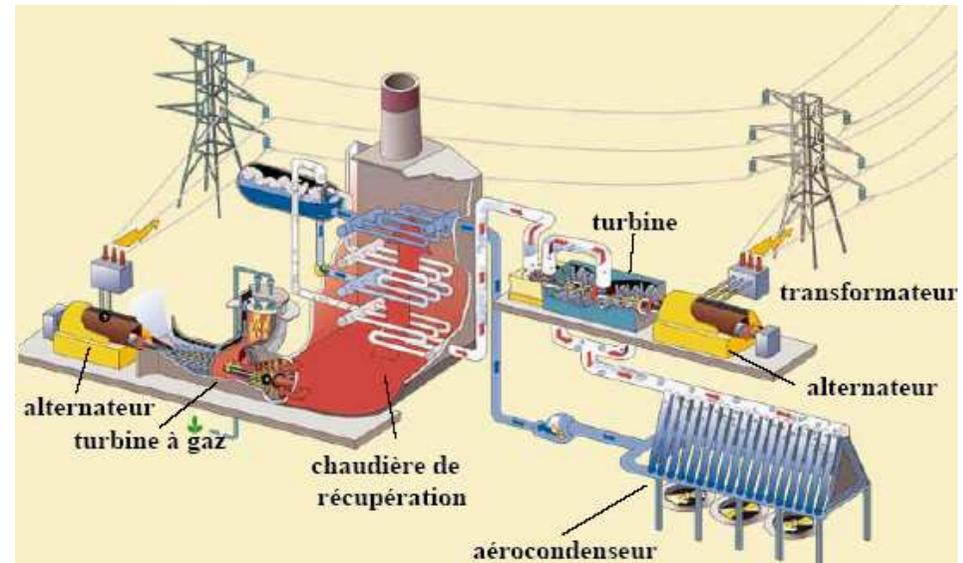
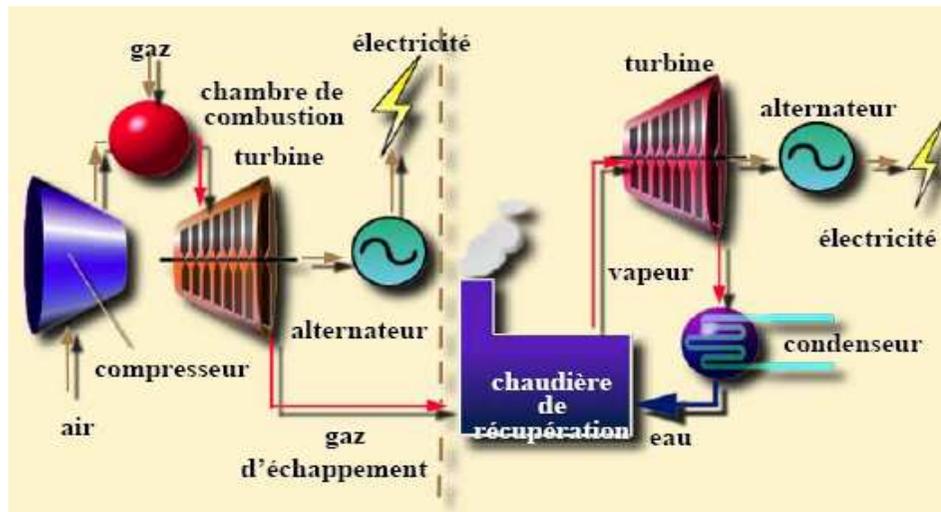
- ↪ cycle de Rankine, $T_H=300\text{ °C}$, $T_B=40\text{ °C}$, $\eta = 33\%$
- ↪ cycle à vapeur surchauffée de Hirn, $T_H=300\text{ °C}$, $T_B=40\text{ °C}$, $T_{H2}=500$ $\eta = 40\%$
- ↪ cycle supercritique (Ex: Danemark : $T_H=600\text{ °C}$, $T_B=40\text{ °C}$, $\eta = 45\%$, 400 Mwe)

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

IV- Applications

IV.B.- Centrales TGV (Turbine gaz/vapeur) – dites à « cycle combiné »

Combustible : gaz naturel, combustibles liquides



Cycles turbine à gaz+vapeur = cycle combiné

↳ On tire partie du fait de la haute température T_4

↳ Chaudière de récupération (connection SF du cycle à gaz / SC du cycle à vapeur

→ Efficacité du composant = ε

↳ Rendement du cycle combiné $\eta = \eta_{TG} + \varepsilon(1 - \eta_{TG})\eta_{TV}$

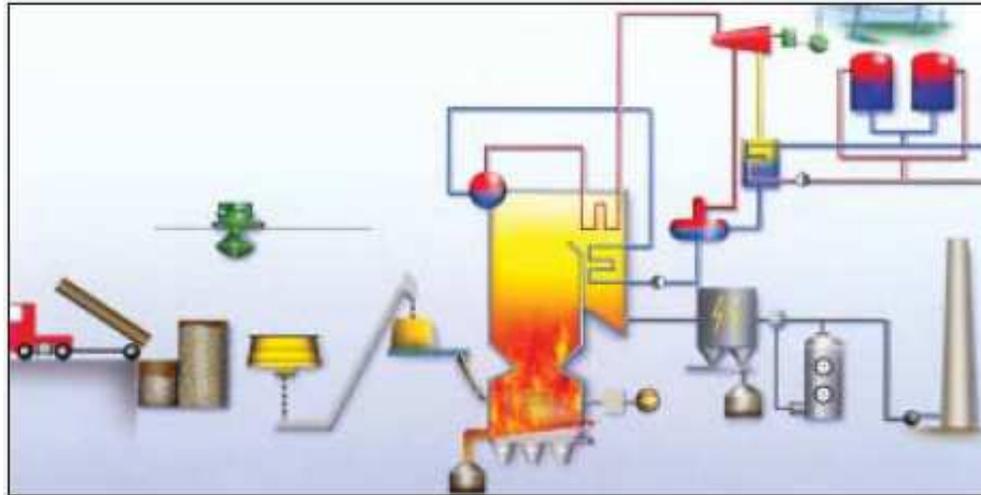
↳ Le cycle le plus performant du moment en terme d'énergie électrique produite

A.N. : $\eta_{TG} = 0,3$ $\eta_{TV} = 0,33$ $\varepsilon = 0,87 \Rightarrow \eta = 0,50$

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

IV- Applications

IV.C.- Centrales thermiques à cogénération



Les centrales thermiques rejettent Q_B à SF

↳ cogénération = on récupère cette chaleur perdue

Modiifcation de la SF_{TAV} pour que la température soit compatible

↳ Il faut bien sûr une utilisation potentielle de la chaleur proche du site de production
(eau chaude ou vapeur basse pression) → Bien évaluer les besoins

Mieux que la cogénération : la trigénération

Dans les applications de cogénération, l'utilisation de la chaleur n'est pas toujours valorisée tout au long de l'année → trigénération

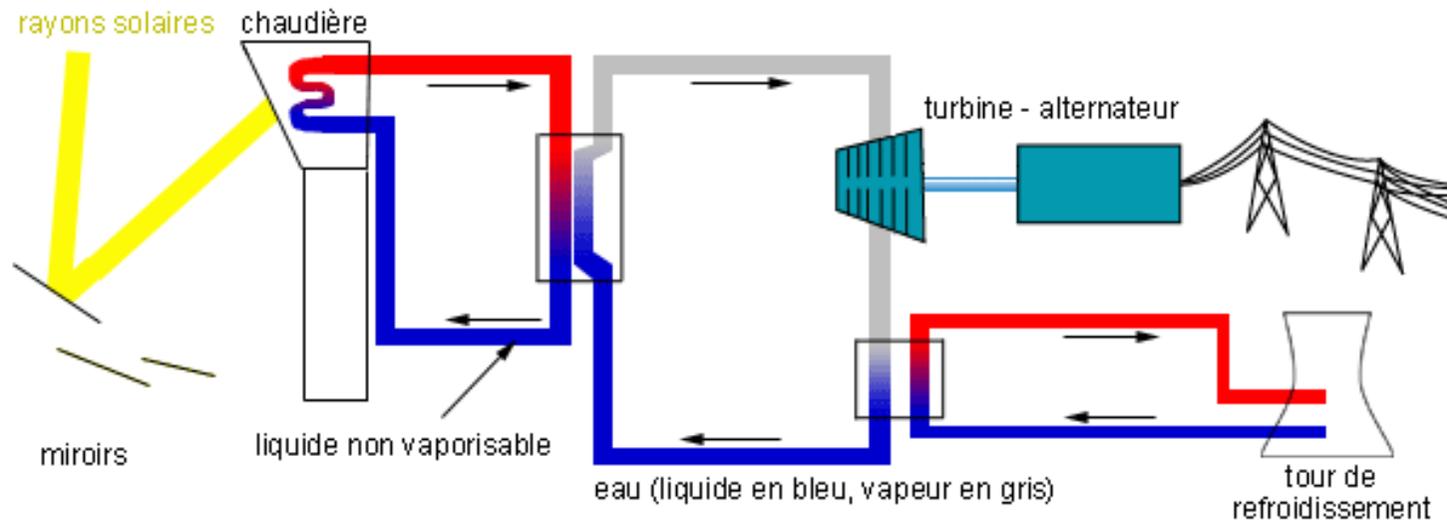
↳ on convertit la chaleur récupérée en froid !

↳ ajout d'un cycle frigorifique

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

IV- Applications

IV.D.- Le solaire héliothermique : centrale (et four solaire)



Une centrale solaire repose sur le même principe que les centrales thermiques conventionnelles (conversion d'une énergie quelconque en l'électricité)

Le but est alors de concentrer les rayons solaires pour porter à très haute température un fluide caloporteur

Toute installation thermodynamique solaire doit remplir les mêmes fonctions pour transformer l'énergie du rayonnement incident en énergie électrique avec la meilleure efficacité possible :

- la concentration du rayonnement sur l'entrée du récepteur
- son absorption sur les parois du récepteur et la conversion en chaleur
- le transport et, éventuellement, le stockage de cette chaleur
- sa délivrance à un cycle TDQ associé à un alternateur pour production d'électricité.

Les différents procédés de concentration

Parabolique

- filière de référence : mise en œuvre d'une très bonne surface réfléchissante (une parabole).
- tout rayon incident parallèle à l'axe optique passe, après réflexion, par un même point. On appelle ce point le foyer
 - pour fonctionner correctement, un tel miroir doit viser en permanence le soleil
 - la surface de collecte est limitée ($<100\text{m}^2$)
- la parabole est obtenue par juxtaposition de petits miroirs ou l'utilisation d'un verre cintré



**Capteurs paraboliques
à moteur Stirling au
foyer (Espagne)**



**Centrale de
Warner Springs
(Californie)**

Les différents procédés de concentration

centrale à tour (déploiement d'une surface de miroir très importante)

↳ pseudo-parabole, à foyer fixe, d'une taille pouvant atteindre plusieurs centaines de milliers de mètres carrés, et constituée de centaines ou de milliers de miroirs plans orientables (les héliostats du grec : qui fixe le soleil)

→ champ d'héliostats (un héliostat peut avoir une surface $>$ à 50 m^2) à **asservissement automatique**

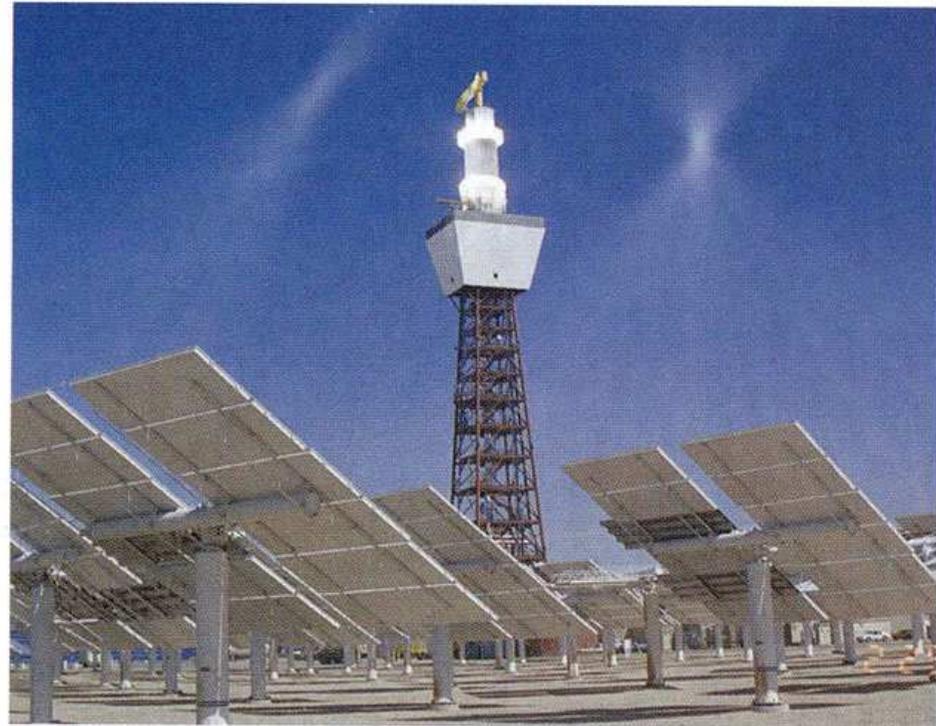
- les rayons solaires sont réfléchis par chaque héliostat en direction d'un point unique, fixe dans le temps (équivalent du foyer de la parabole).

↳ la pseudo-parabole étant déployée au sol, le foyer se trouve en altitude

→ construction d'une tour de grande hauteur sur laquelle est positionné le récepteur.



**La centrale à tour Thémis
(France)**



**La centrale à tour
Solar Two (Californie, USA)**

Les différents procédés de concentration

cylindro-parabolique

- ↪ miroirs cylindro-paraboliques d'orientation est-ouest ou nord-sud
- simplification de la motorisation (passage de deux axes à un seul).
- miroirs pouvant atteindre 99m de long et 5,76m d'ouverture (surface de réflexion de 545m²).
- ↪ des inconvénients importants
- une focalisation linéaire : chute de la concentration (≈ 80) \Rightarrow températures modérées
- l'inclinaison des miroirs limitée : effet cosinus \Rightarrow le rendement en est dégradé
- ↪ un prix de construction beaucoup plus abordable que pour les autres systèmes
- une société américaine 'Luz' a construit 9 centrales de ce type



Centrale « Luz » (Californie, USA)

La réception du rayonnement

Il faut maintenant absorber le rayonnement concentré sur une surface noire (ou dans un volume semi-transparent, noir dans son épaisseur), et transférer la chaleur ainsi générée :

- soit à un fluide caloporteur (chaudière)
- soit à un système permettant la transformation en énergie mécanique (moteur Stirling)
- soit une cavité de faible ouverture (\Rightarrow corps noir : cas des fours solaires)

La filière parabolique

- **chaudière à gaz** (hydrogène ou hélium) fonctionnant entre 600°C et 800°C
- **moteur de Stirling** qui permet la conversion directe en énergie mécanique

La filière centrale à tour

Une chaudière à tubes uniquement (T très élevée). Trois fluides caloporteurs sont très utilisés.

- **eau-vapeur** : \Leftrightarrow sollicitation mécanique des tubes, répartition du flux très importante (mélange e/v)
 - \Leftrightarrow contrôle très précis des héliostats (une surchauffe locale amène la fusion du tube)

\Rightarrow abandon (en plus de la destruction de Solar One en 1988 par un gigantesque incendie)

- **sel fondu** : utilisation de la solution chaudière à tubes, mais avec quelques différences :
 - \Leftrightarrow le sel est toujours liquide et sans pression \rightarrow sollicitation faible des tubes
 - \Leftrightarrow vitesse d'écoulement élevée (pour favoriser les échanges thermiques avec la paroi)
 - \Leftrightarrow assez tolérant / à la cartographie des flux \rightarrow contrôle des héliostats limité
 - \Leftrightarrow corrosion des tubes (galopante si T n'est pas maintenue au dessous d'une valeur critique)
 - \Leftrightarrow tubes chauffés pour éviter le figeage du sel ($>140^\circ\text{C}$ à Thémis, et 220°C à Solar Two)

- **métal fondu (sodium)**

- \Leftrightarrow très bon conducteur, très inflammable, médiocre caloporteur (/au sel fondu)
- \Leftrightarrow la centrale d'Imeria a été partiellement détruite par un incendie au sodium

La filière cylindro-parabolique

- le récepteur est linéaire, et le système optique est peu performant (T modérée $<$ à 400°C)
 - \Leftrightarrow on peut utiliser une **huile de synthèse** (qui ne se fige pas)

Stockage et transformation

Stockage éventuel (tours solaires, cylindro-parabolique)

Essentiellement sous forme de chaleur stockée dans un réservoir de fluide caloporteur.

La transformation thermo-électrique de l'énergie récoltée

Cette transformation se fait le plus souvent de manière tout à fait conventionnelle

Le cycle à vapeur : TH limitée à 565°C (incompatibilité chimique entre la vapeur et les aciers si $T >$)

- capable d'excellents rendements (40%)

- transformateur thermo-mécanique le mieux connu (utilisé depuis longtemps par l'industrie)

- utilisation : centrale à tour et cylindro-parabolique.

- ses performances atteintes sont cependant variables (Thémis 28%, Luz 35%).

Le cycle combiné : doit avoir TH à plus de 700°C (difficile à mettre en œuvre), bon rendement (50%)

Le cycle Stirling : transformateur thermo-mécanique considéré depuis plus d'un siècle comme le meilleur des moteurs thermiques tant son rendement théorique est élevé (première conception en 1887)

↳ moteur à piston à **chauffage externe**, utilisant couramment l'hélium ou l'hydrogène comme fluide

↳ peut être réalisé en petite taille

→ candidat idéal pour les concentrateurs paraboliques (au foyer)

→ déjà expérimenté dans la gamme des 5-50 kWe (avec des rendements entre de 30 à 45%)

↳ le problème : la tenue des joints d'étanchéité de leurs pistons soumis à des conditions très dures. Ce problème peut être surmonté mais a interdit jusqu'à aujourd'hui le développement industriel de la machine (c'est à dire son utilisation par l'industrie automobile)

THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE

IV- Applications

IV.E.- La géothermie



◀ **FIGURE 15-23 Geothermal energy.** One of the 11 geothermal units operated by the Pacific Gas & Electric Company at The Geysers in Sonoma and Lake counties, California. California geothermal energy produces 1,600 MW of power, roughly 7% of California's energy needs.

BUT: Exploiter des gisements d'eau chaude du sous sol pour chauffer des logements ou pour produire de l'électricité.

APPLICATIONS

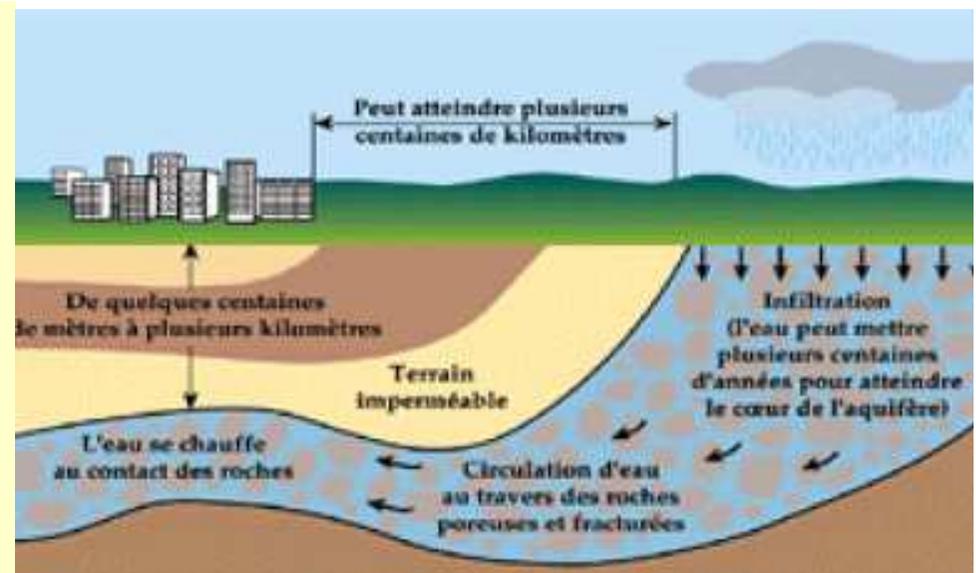
Dans le monde le potentiel installé est de 16GW.

En France le potentiel installé est de 0.35GW.

La seule centrale électrique française se situe en Guadeloupe (4.8MW).



On creuse des canaux dans le sol pour aller puiser cette énergie via l'eau chaude. On retrouve principalement 2 types d'exploitations : géothermie de basse température (100°C max) et de très basse température (30°C max). Pour la très basse température, on creuse à environ 100m tandis que pour la basse température, on doit creuser de 1 à 2 km. De façon générale, la température de la terre augmente de 3 degrés Celsius par 100m de profondeur.

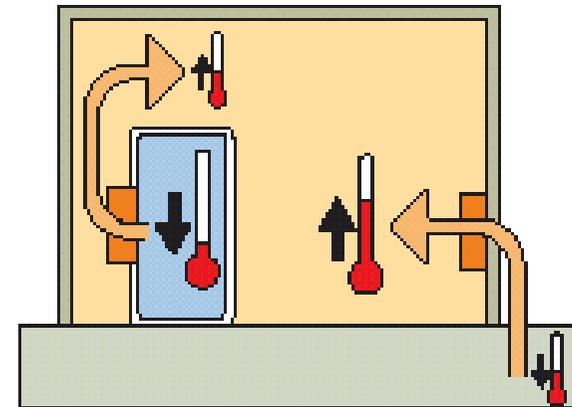


Capter cette énergie thermique, la transformer pour la rendre utilisable, s'en servir pour chauffer les habitations, c'est possible grâce à une machine maintenant bien au point : la **pompe à chaleur géothermique**.

Cet équipement présente des performances très intéressantes, puisque, pour un kilowatt-heure d'énergie électrique consommé, il restitue trois à quatre kilowatt-heures de chaleur (une bonne partie du chauffage peut donc être assurée par une énergie gratuite, renouvelable et non polluante prélevée dans le sol !)

Le système thermodynamique du réfrigérateur puise de la chaleur à l'intérieur de celui-ci, ce qui en abaisse la température, et la rejette à l'extérieur, dans l'air de votre cuisine.

La pompe à chaleur géothermique, quant à elle, puise la chaleur dans le sol à l'extérieur et la restitue à l'intérieur de votre logement pour en assurer le chauffage (ou autres applications !)



On emploie souvent indifféremment le terme de pompe à chaleur géothermique, géothermale ou géosolaire. Parler de pompe à chaleur sur capteurs enterrés serait plus adapté. La géothermie au sens strict concerne en effet l'exploitation, au moyen de forages, de la chaleur terrestre à plusieurs centaines de mètres de profondeur. Aux profondeurs qui intéressent les pompes à chaleur « géothermiques », « géothermales » ou « géosolaires », l'énergie du sol provient pour l'essentiel du rayonnement solaire et de la migration des eaux de pluie dans le sol.

Les constructeurs ont mis au point différents procédés de pompes à chaleur. La principale différence tient à la nature des fluides circulant dans les capteurs et les émetteurs de chauffage, et donc à la technologie des PAC utilisées.

↪ **Le procédé à détente directe** (1 seul circuit)

Le fluide frigorigène circule dans les capteurs et le plancher chauffant. Les constructeurs parlent alors de PAC sol / sol. Ce procédé n'est utilisable qu'avec des capteurs horizontaux.

↪ **Le procédé avec fluide intermédiaire** (3 circuits)

De l'eau additionnée d'antigel circule dans les capteurs et de l'eau circule dans les émetteurs de chauffage. Le fluide frigorigène reste confiné dans la PAC. On parle de PAC de type eau glycolée / eau. Le procédé est utilisable en capteurs horizontaux ou verticaux.

↪ **Le moyen terme ou procédé mixte** (2 circuits)

Le fluide frigorigène de la PAC circule dans les capteurs et de l'eau circule dans les émetteurs de chauffage. Les PAC sont de type sol / eau. Ce procédé n'est utilisable qu'avec des capteurs horizontaux.

| | PAC détente directe | PAC fluide intermédiaire |
|---------------|--|--|
| Inconvénients | quantité de fluide frigorigène étanchéité du circuit primordiale capteurs verticaux impossible | coût d'investissement supérieur à la détente directe pour les petits logements |
| Avantages | système simple coût limité | peu de fluide frigorigène (confiné dans la PAC) le circuit de chauffage peut être conservé installation des capteurs simple (?!) |
| Coûts | d'investissement : de 70 à 100 € TTC par m ² chauffé hors eau chaude sanitaire et rafraîchissement fonctionnement: 2,3 à 3,5 € TTC /m ² /an | investissement : Systèmes à capteurs horizontaux de 85 à 135 € TTC / m ² chauffé Systèmes à capteurs verticaux de 145 à 185 € TTC /m ² chauffé fonctionnement : de 2,3 à 3,5 € TTC /m ² / an |

Autres applications

Les pompes à chaleur géothermiques sont avant tout des **systèmes de chauffage**. En tenant compte des consommations électriques supplémentaires (ventilateurs, pompes), une pompe à chaleur géothermique bien dimensionnée peut permettre d'économiser jusqu'à 60% de la facture de chauffage, si l'on compare l'installation à celle d'un chauffage électrique conventionnel. La pompe à chaleur géothermique est aujourd'hui l'un des systèmes de chauffage les plus économes.

Elles peuvent également remplir d'autres fonctions.

◆ La production d'eau chaude sanitaire (ECS)

Certains modèles permettent de **chauffer l'eau** d'un ballon en récupérant une partie de la chaleur du fluide frigorigène à l'aide d'un échangeur de chaleur. Cette fonction n'est assurée que pendant la période de chauffage de l'habitation. En dehors de cette période, une résistance électrique placée dans le ballon prend le relais.

La production d'eau chaude sanitaire peut se faire aussi de façon indépendante à l'aide d'un « **chauffe-eau thermodynamique** ». C'est un système équipé d'une pompe à chaleur géothermique autonome et qui peut ainsi fonctionner toute l'année.

Dans tous les cas, le ballon d'eau chaude sanitaire est équipé d'une résistance électrique pour porter l'eau à une température supérieure à 60 °C au moins une fois par jour pour supprimer tout risque de légionelle.

◆ Le rafraîchissement d'un bâtiment en été (refroidissement modéré de l'air)

Si une pompe à chaleur est un réfrigérateur à l'envers, une pompe à chaleur à l'envers... est un réfrigérateur. Elle peut donc assurer non seulement la production de chaleur en hiver, mais aussi la **production de froid en été**. On parle alors de pompe à chaleur réversible.

Rafrâichissement et condensation

Si votre pompe à chaleur alimente un plancher chauffant / rafraîchissant, il peut y avoir condensation de l'humidité de l'air si la température du plancher descend trop bas → nécessité d'une régulation

Les pompes à chaleur sur eau de nappe

- ↪ Elles aussi font partie des PAC géothermiques. La chaleur du sous-sol est celle contenue dans l'eau de nappes aquifères peu profondes (moins de 100 m) captée par forage.
- ↪ Dans les systèmes à un seul forage, l'eau de nappe prélevée est rejetée dans une rivière, un plan d'eau ou un réseau d'eaux pluviales après qu'on y ait prélevé les calories nécessaires.
- ↪ Le système à deux forages est plus coûteux mais davantage utilisé car il évite le rejet en surface de l'eau prélevée dans la nappe. Le deuxième forage sert à réinjecter l'eau dans la nappe.
- ↪ En règle générale, ces PAC sont plutôt destinées aux immeubles importants.

Les pompes à chaleur sur air

- ↪ Les calories nécessaires sont puisées dans l'air extérieur. Cette source de chaleur est facilement exploitable, sans capteur important ou coûteux à installer et sans autorisation spéciale.
- ↪ Ces pompes à chaleur sont réversibles et peuvent rafraîchir la maison en été.
- ↪ Mais conditions d'utilisation plus sévères

Contrairement à la température du sol qui reste stable tout au long de l'année entre 10 et 15 °C, celle de l'air extérieur peut devenir très basse. Or $COP = f(\Delta T) \Rightarrow$ les PAC sur air sont moins performantes.

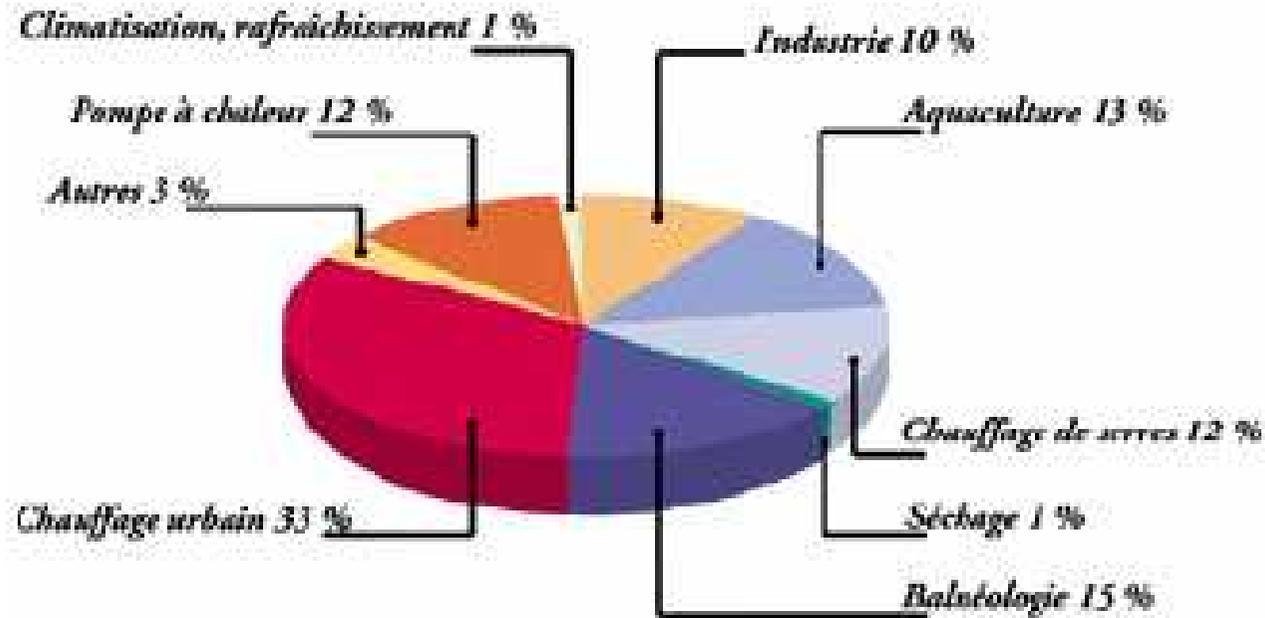
De plus, quand il fait froid, l'évaporateur situé en contact avec l'air extérieur peut givrer \Rightarrow nécessite l'inversion périodique du cycle pour assurer le dégivrage de l'évaporateur + chauffage d'appoint.

III.D.4.- Repères

- ↪ On a découvert que les premières traces d'utilisation par l'homme de l'eau chaude naturelle remontaient à 12 000 ans (l'Empire ottoman ou la Chine ancienne ont su maîtriser cette énergie)
- ↪ La géothermie est la troisième énergie renouvelable dans le monde après la biomasse et l'hydraulique. On distingue deux types d'utilisation de la géothermie :
 - la géothermie haute température où les sources d'eau sont supérieures à 150° C (⇒ électricité)
 - la géothermie moyenne et basse température avec 20°C < T < 150°C (⇒ chaleur)
- ↪ Ce n'est pas une énergie renouvelable : les gisements d'eau chaude se tarissent ou se refroidissent lorsqu'on les exploite → Une utilisation raisonnée de cette forme d'énergie s'impose !
- ↪ Données économiques : coûts de production de l'ordre de 0,03 €/kWh pour les gisements HT
- ↪ Impact environnemental : la production d'électricité et/ou de chaleur par voie géothermique permet d'éviter des rejets de CO₂ et son impact environnemental est très restreint
- ↪ La géothermie joue un rôle essentiel pour certains pays en développement (22 % de l'électricité produite aux Philippines, 12 % au Salvador mais aussi en Islande (15 %) et en Nouvelle-Zélande.
- ↪ Le Japon est le premier producteur mondial d'équipements géothermiques (70 %).
- ↪ Perspectives d'évolution : la croissance annuelle observée au niveau mondial est assez faible (≈ 200 MWe/an sur les 10 dernières années).

| Pays | électricité | % Mondial | Chaleur | % Mondial |
|--------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| États-Unis | 2 228 | 28,8 | 5 366 | 41,5 |
| Chine | | | 2814 | 21,7 |
| Philippines | 1 909 | 24,7 | | |
| Turquie | | | 820 | 6,3 |
| Italie | 785 | 10,2 | | |
| Mexique | 755 | 9,8 | | |
| Indonésie | 590 | 7,6 | | |
| Japon | 547 | 7,1 | | |
| Islande | 170 | 2,2 | 1 469 | 11,4 |
| TOTAL | 7 725 MW | 90,4 % | 12941 MW | 80,9 % |

Domaines d'utilisation de la géothermie



Expérience acquise
Technologie éprouvée
Application possible dans le neuf et l'existant
Investissement initial élevé
Faibles coûts d'opération et d'entretien

<http://www.avenir-energie.com/>
<http://www.prigent-abiven.com/>
<http://www.geothermie.net/>

Dans la filière basse enthalpie, plus de 50 opérations fonctionnent en France (principalement en Ile-de-France et en Aquitaine) et assurent, pour la majorité, les besoins de chauffage de locaux. Cependant, le développement est freiné par certains handicaps scientifiques (activités bactériennes en tête de certains puits, corrosion).