

# Thermodynamique

## Chapitre 1

### **Thermodynamique phénoménologique**

# Table des matières

<b>Biographies succinctes</b>	<b>4</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>I Les deux principes</b>	<b>10</b>
I-1 Approche microscopique . . . . .	10
I-1·i modèle du gaz parfait monoatomique . . . . .	10
I-1·ii grandeurs cinétiques . . . . .	10
I-1·iii lois d'un gaz parfait . . . . .	11
I-1·iv écarts au modèle . . . . .	11
I-2 Énoncés des deux principes . . . . .	11
I-2·i limitations usuelles . . . . .	11
I-2·ii le premier principe ou principe de conservation . . . . .	12
énoncé . . . . .	12
interprétation microscopique . . . . .	12
bilan . . . . .	13
I-2·iii le second principe ou principe d'évolution . . . . .	13
énoncé . . . . .	13
interprétation microscopique . . . . .	14
la réversibilité . . . . .	15
faire un bilan . . . . .	15
I-2·iv fluide / corps thermoélastique . . . . .	16
I-2·v identité thermodynamique . . . . .	16
I-2·vi phases condensées . . . . .	17
I-3 Les transformations . . . . .	17
I-3·i les mono . . . . .	17
I-3·ii les iso . . . . .	18
I-3·iii les autres . . . . .	18
I-4 Les transferts énergétiques . . . . .	19
I-4·i travail . . . . .	19
I-4·ii transfert thermique . . . . .	19
I-4·iii coefficients calorimétriques . . . . .	21
I-5 Tout sur les gaz parfaits . . . . .	21
I-5·i lois fondamentales . . . . .	21
I-5·ii coefficients calorimétriques . . . . .	22
I-5·iii bilans . . . . .	22
énergétique . . . . .	23
entropique . . . . .	23
I-5·iv loi de LAPLACE . . . . .	23
I-6 Le corps pur sous plusieurs phases . . . . .	24
I-6·i rappels . . . . .	24
I-6·ii description . . . . .	25
diagramme $(P,T)$ . . . . .	25
une exception de taille : l'eau . . . . .	26
description de la coexistence liquide – vapeur diagramme $(P,\mathcal{V})$ . . . . .	26
pour les machines thermiques, le diagramme $(T,s)$ . . . . .	27
pour les machines frigorifiques, le diagramme $(P,h)$ . . . . .	30
I-6·iii fonctions d'état . . . . .	32

<b>II Les machines thermiques</b>	<b>34</b>
II.1 Vision globale	34
II.1.i définition	34
II.1.ii machines dithermes	34
moteur	34
pompe à chaleur	34
réfrigérateur	35
cycle de CARNOT	36
II.1.iii relation de CLAUSIUS	36
II.2 Machines à écoulement	37
II.2.i Qu'est-ce que c'est ?	37
II.2.ii Relation fondamentale	38
énoncé	38
interprétation	39
démonstration	39
II.3 Centrale électrique géothermique	42
II.3.i présentation	42
en vrai	42
le dispositif	43
fonctionnement des éléments	44
les hypothèses	44
les objectifs	44
II.3.ii première lecture	45
II.3.iii première analyse	46
II.3.iv analyse des différents éléments	48
passage par un détendeur	48
passage par une turbine	49
II.3.v récapitulation	50
II.3.vi puissance disponible	52
débits	52
puissance totale	53
II.3.vii rendement	54
puissance perdue totale	54
rendement	54
interprétation	54
<b>Compétences du chapitre</b>	<b>55</b>

## Biographies succinctes

### Anders CELSIUS

(1701 Uppsala – 1744 Uppsala)



Anders était un physicien suédois. Son père et ses deux grands-pères étaient professeurs d'astronomie, il le fut aussi. À ce titre il voyagea beaucoup pour visiter différents observatoires de par l'Europe, il réalisa de nombreuses observations d'aurores boréales et des mesures précises du méridien. . . C'est pour ses observations météorologiques qu'il inventa l'échelle de température qui porte son nom en attribuant la température 0 à l'eau bouillante et 100 à la glace, échelle qui a été inversée après sa mort suite à la tuberculose.

### Pierre Simon marquis de LAPLACE

(1749 Beaumont en Auge – 1827 Paris)



Né dans une famille aisée, Pierre Simon aurait dû devenir ecclésiastique mais il décide de lui-même de monter à Paris avec une lettre de recommandation. Il fait rapidement ses preuves et Jean le Rond D'ALEMBERT lui trouve un poste rémunéré de professeur de mathématiques. Pierre Simon est élu à l'académie royale des sciences à 24 ans et à l'académie française en 1816. Entre temps son prestige international lui permettra de naviguer dans les hautes sphères aussi bien durant la monarchie que durant la révolution ou sous NAPOLÉON. Pierre Simon de LAPLACE est connu pour le « déterminisme laplacien » pour qui tout le futur et tout le passé est absolument connu à celui qui connaît les lois physiques et tous les mouvements de toutes les particules.

### Louis Joseph GAY-LUSSAC

(1778 Saint-Léonard de Noblat – 1850 Paris)



Le père de Pierre, Joseph GAY, était procureur du Roi à Saint Léonard de Noblat et fut, à ce titre, emprisonné un an durant la révolution. Leur nom GAY-LUSSAC fut définitivement adopté en 1803 et vient du hameau de Lussac dans la Haute-Vienne dont ils étaient majoritairement propriétaires. Louis entre à l'école Polytechnique et en sort diplômé en 1800. Il apporte de nombreuses contributions à la physique et à la chimie, notamment sa loi sur la dilatation des gaz en 1802. Il fut l'un des premiers à essayer de vérifier expérimentalement la première loi de JOULE pour les gaz parfaits mais en vain. C'est en son hommage que la détente qui en a apporté la preuve expérimentale porte son nom.

**Pierre Louis DULONG**

(1785 Rouen – 1838 Paris)



Orphelin de père et de mère, Pierre est pris en charge par sa tante à Auxerre où il fait ses études. À 16 ans il entre à l'école Polytechnique mais arrête deux ans plus tard pour raison de santé. Ne pouvant se tourner vers les professions médicales pour des raisons financières, il trouve une place d'assistant dans un laboratoire de Chimie au collège de France. Suite à un accident de laboratoire, il perd un doigt et un œil. Plus tard il devient collaborateur de PETIT, professeur à l'école Polytechnique. Il prend la place de son directeur lorsque celui-ci décède la tuberculose en 1820. En 1830, sûrement pour des raisons de santé, Pierre arrête l'enseignement et obtient un poste administratif à l'école Polytechnique.

**Alexis-Thérèse PETIT**

(1791 Vesoul – 1820 Paris)



Alexis-Thérèse est un enfant particulièrement doué, « il avait les connaissances pour rentrer à l'école Polytechnique à 10 ans et demi » écrira BIOT dans sa notice nécrologique. Il n'entre major de promotion dans cette école qu'à l'âge minimal requis soit 16 ans. Ses résultats sont si exceptionnels qu'il est « hors-classement ». Il commence alors à enseigner comme assistant et devient professeur à l'école Polytechnique à l'âge de 24 ans ! Il collabore avec DULONG mais meurt à 29 ans de la tuberculose.

**Nicolas Léonard Sadi CARNOT**

(1796 Paris – 1832 Paris)



Fils d'un ingénieur mécanicien, Lazare CARNOT qui fut aussi expert militaire et député, Sadi présente très vite de grandes aptitudes en mathématiques et en physique. Il entre à 16 ans à l'école Polytechnique et est envoyé à l'école du génie de Metz pour sa formation d'ingénieur militaire. Plus tard, libéré de ses contraintes militaires, il revient sur Paris et c'est probablement suite à une discussion avec son père qu'il écrit un mémoire en 1824 sur les machines thermiques. Ce mémoire passera relativement inaperçu à l'époque mais constitue *a posteriori* une des pierres fondamentales de la thermodynamique.

**Benoît-Pierre-Émile CLAPEYRON**

(1799 Paris – 1864 Paris)



Élève de l'école Polytechnique puis de l'école des Mines, Benoît a commencé sa carrière à partir de 1820 en construisant des ponts (notamment suspendus) pour le gouvernement tsariste à Saint-Petersbourg. Suite aux tensions diplomatiques, il revient en 1830 et devient ingénieur dans une société de chemin de fer. C'est pour des raisons professionnelles qu'il s'intéressera aux machines thermiques et trouvera le mémoire de Sadi CARNOT qu'il sort de l'oubli. À partir de 1844 il enseigne à l'école des ponts et chaussées et devient membre de l'académie des sciences en 1858 suite à CAUCHY.

**Julius Robert VON MAYER**

(1814 Heilbronn, Allemagne – 1878 Heilbronn, Allemagne)



Fils de pharmacien, Julius fait des études de médecine et c'est lors d'un voyage en Inde qu'il a l'idée que chaleur et travail sont de même nature. De retour en Allemagne il essaie de publier ses idées une première fois en vain et ce n'est que lors d'une deuxième tentative en 1842 qu'un éditeur acceptera son article. Il ne fut pas le seul à penser cette idée si fondamentale : il y eu en 1839 un certain COLDING aujourd'hui oublié, mais il y eu surtout JOULE qui le prouva en physique et HELMHOLTZ qui l'exprimera clairement pour le domaine du vivant en 1847.

**James Prescott JOULE**

(1818 Salford, Lancashire – 1889 Sale, Cheshire)



Fils de brasseur et brasseur lui-même jusqu'en 1854, James a eu une éducation privée avec, notamment, John DALTON (connu pour l'hypothèse atomique et la maladie qui porte son nom, le daltonisme). Passionné par l'électricité, James découvre en 1841 l'effet qui porte son nom. Deux ans plus tard, il prouve l'équivalence entre énergie mécanique et chaleur. Ses idées eurent du mal à s'imposer car elles allaient à l'encontre de LAVOISIER et CARNOT, partisans de la théorie du calorique qui supposait que la chaleur ne pouvait être ni créée ni détruite.

**Hermann Ludwig Ferdinand VON HELMHOLTZ**

(1821 Postdam – 1894 Berlin)



Bien que passionné par la physique, Hermann a dû effectuer des études en médecine et a commencé sa carrière comme enseignant d'anatomie et de physiologie. Ce n'est qu'en 1871 qu'il devient professeur de physique à Berlin et a Max PLANCK comme étudiant qui dit de lui que « son enseignement l'ennuyait autant que nous ». Ses contributions en physique furent tardives mais nombreuses : bobines d'HELMHOLTZ, résonateur d'HELMHOLTZ, relation de GIBBS – HELMHOLTZ, introduction de l'énergie libre sont parmi les plus connues.

**Rudolf Emmanuel CLAUDIUS**

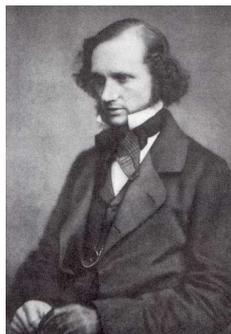
(1822 Koslin, Pruss – 1888 Bonn)



Rudolf fait ses études à Stettin avant d'entrer à l'université de Berlin en 1840. Après ses études, il sera enseignant dans une école d'ingénieur à Berlin, puis à l'école Polytechnique de Zurich en 1855, à l'université de Wurzburg en 1867 et à partir de 1869 et jusqu'à la fin de sa carrière, à l'université de Bonn. Rudolf s'intéresse particulièrement au statut de la chaleur et c'est en cherchant une grandeur conservée lors d'un cycle de CARNOT qu'il introduit le concept d'entropie, concept désormais considéré comme central à la thermodynamique.

**William THOMSON, lord KELVIN**

(1824 Belfast – 1907 Netherhall, Écosse)



William fait ses études à Glasgow où il enseignera dès 1845 de retour d'un voyage à Paris. William travaille beaucoup : en 67 ans de carrière il écrira 661 articles et déposera 70 brevets. Il s'intéresse ainsi à la seconde loi de la thermodynamique, à la taille des molécules, à l'échelle des températures, à la forme des sillages des navires... William THOMSON est connu pour avoir dit au début du XX<sup>e</sup> siècle que la physique était terminée et que seul restaient à résoudre « deux petits nuages » : l'échec de l'expérience de MICHELSON et la catastrophe ultraviolette du rayonnement thermique. Ces deux nuages donneront naissance respectivement à la relativité restreinte et à la mécanique quantique.

**Johannes Diderik VAN DER WAALS**

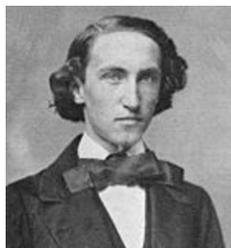
(1837 Leyde – 1923 Amsterdam)



Johannes commence par être instituteur à l'âge de 20 ans mais, suite à de gros efforts, il devient professeur dans un collège en 1863. Il profite alors de son temps libre pour suivre des cours à l'université. Il obtient ses diplômes et peut enseigner dans les lycées dès 1866. Son ambition le pousse toutefois à continuer la recherche et, grâce à une nouvelle réglementation, il peut présenter sa thèse en 1873. Celle-ci contient tout ce pour quoi il est connu (équation des gaz réels, forces intermoléculaires...). Cette thèse arrive à point nommé dans le contexte de l'époque et il devient très vite célèbre. Il est ainsi nommé à l'académie royale des sciences et des lettres des Pays-Bas en 1875 et est nommé professeur de physique à Amsterdam, ce qu'il restera jusqu'à sa retraite. Il obtiendra le prix Nobel en 1910.

**Josiah Willard GIBBS**

(1839 New Haven, Connecticut – 1903 New Haven, Connecticut)



Fils d'un professeur de littérature sacrée à Yale (l'université de New Haven), Josiah fait ses études dans cette même université et y obtient des récompenses en latin et en mathématiques. En 1863 il devient le premier américain docteur en ingénierie. De 1866 à 1869 il suit des cours de mathématiques et de physique à Paris, Berlin et Heidelberg. Ce seront les trois seules années de sa vie qu'il passera en dehors de New Haven (en dehors des vacances). De retour d'Europe, il devient professeur à Yale et le sera jusqu'à la fin de sa vie. Il est resté toute sa vie célibataire.

**Ludwig BOLTZMANN**

(1844 Vienne – 1906 Duino)



Ludwig étudie d'abord à Linz en Autriche avant d'entrer à l'université de Vienne où il obtient un doctorat en 1867 avec une thèse sur la théorie cinétique des gaz. En 1869 il obtient une chaire de physique théorique puis occupe à partir de 1873 une chaire de mathématique avant de retourner enseigner la physique expérimentale en 1876. Les échanges très vifs avec ses collègues qui ne croyaient pas à sa théorie l'affectent particulièrement. C'est très certainement une des causes de ses deux tentatives de suicide, la seconde lui étant fatale. Ludwig BOLTZMANN meure avant d'avoir vu ses idées pleinement acceptées.

**Erasto Bartholomeo MPEMBA**

(1950 –)



À l'âge de 13 ans, Erasto, tanzanien, annonça à son professeur de physique que l'eau chaude gelait plus vite que l'eau froide mais il ne fut pas cru. Ce n'est que 6 ans plus tard, à l'université, qu'il publia avec OSBORNE comme co-auteur un article intitulé « Cool? » traitant justement de l'effet MPEMBA. Après ses études, Erasto a travaillé au ministère du tourisme et des ressources locales de Tanzanie et fut vice-président de la Commission des forêts et de la faune sauvage pour l'Afrique au sein de l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture. Il est aujourd'hui retraité.

# Thermodynamique phénoménologique

Dans ce chapitre, nous allons aborder la thermodynamique. Il s'agit là d'un domaine fondamental de la physique car il permet de lier la « chaleur » (**thermodynamique**) au mouvement (**thermodynamique**). Cela signifie ni plus ni moins qu'elle est la science qui régit tout ce qui est moteur, machine, transformation énergétique... Il n'est donc pas étonnant que celle-ci ait vu son essor en pleine révolution industrielle.

Il existe plusieurs approches de la thermodynamique : la thermodynamique statistique et la thermodynamique phénoménologique. L'approche statistique, dont nous parlerons épisodiquement dans ce chapitre, modélise le comportement de chaque particule du système étudié et envisage son évolution dans un groupe composé d'un très grand nombre de congénères. Inutile de dire que, pour cette approche, il est nécessaire de savoir dénombrer et faire des statistiques. L'approche phénoménologique, comme son nom l'indique, ne se soucie pas de la manière dont se comporte le système « au fond », elle procède par une approche globale. Même s'il est possible de passer de l'une à l'autre, ces deux visions restent indépendantes et, en particulier, l'approche phénoménologique n'a « pas besoin » de l'aspect statistique pour exister.

Dans ce chapitre, nous allons essentiellement faire une révision de tout ce qui a été vu en première année. Nous n'y ajouterons « que » :

- le calcul de variation de fonction d'état par méthode infinitésimale ;
- la démonstration du « premier principe industriel ».

C'est ainsi que la première partie sera davantage tournée vers les principes de la thermodynamique alors que la seconde se portera davantage sur l'application de ces machines. Nous traiterons, ainsi, un exemple complet de centrale électrique géothermique.

# I – Les deux principes

## I.1 – Approche microscopique

### I.1.i – modèle du gaz parfait monoatomique



#### Bon à retenir

Les hypothèses de nature physique du modèle du gaz parfait monoatomique sont :

- des molécules ponctuelles ;
- des molécules monoatomiques ;
- aucune interaction entre particules ;
- isotropie de l'espace.

✧ « Aucune interaction » implique :

- pas d'interaction à distance (forces de VAN DER WAALS)
- pas d'interaction de contact (« chocs »).

✧ Quant à l'isotropie de l'espace, cela implique que nous devons oublier le poids.



#### Bon à retenir

Les hypothèses de nature statistique du modèle du gaz parfait monoatomique sont :

- le régime stationnaire est atteint ;
- le nombre de particules est suffisamment élevé ;
- le milieu considéré est uniforme.

✧ « Suffisamment élevé » signifie que les fluctuations statistiques doivent être plus faibles que ce qui est expérimentalement mesurable.

✧ Comme les fluctuations relatives sont, en ordre de grandeur, égales à  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  avec  $N$  le nombre de particules, si nous voulons des mesures à  $10^{-3}$  près, il nous faut étudier un système d'au moins  $10^6$  particules, ce qui est extrêmement faible à l'échelle humaine.

### I.1.ii – grandeurs cinétiques

3



#### Définition

La *température cinétique* d'un gaz parfait monoatomique s'écrit

$$\langle e_c \rangle \triangleq \frac{3}{2} k_B T \quad \text{où :}$$

- $\langle e_c \rangle$  est la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'une particule ;
- $k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$  est la constante de BOLTZMANN.



#### Loi

La pression cinétique d'un gaz parfait monoatomique s'écrit

$$P_c = \frac{1}{3} n^* m u^2 \quad \text{où :}$$

- $n^*$  est la densité particulaire en  $\text{m}^{-3}$  ;
- $m$  est la masse d'une molécule ;
- $u$  est la *vitesse quadratique moyenne*.

👉 *Remarque.* Il est important de connaître la méthode permettant de démontrer le résultat précédent car ce type de raisonnement sera utilisé en diffusion et en mécanique des fluides.

### I.1.iii – lois d'un gaz parfait

✧ Aucune surprise. Et la relation est valable que le gaz parfait soit, ou non, monoatomique.

8

 **Loi**  
L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit

$$P V = n R T \quad \text{où :}$$

- $P$  est la pression en Pa ;
- $V$  est le volume en  $\text{m}^3$  ;
- $n$  est la quantité de matière en mol ;
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits ;
- $T$  est la température en K.

 **Loi**  
Les gaz parfaits suivent les deux lois de JOULE.

10

 **Loi**  
PREMIÈRE LOI DE JOULE  
L'énergie interne ne dépend que de la température.

 **Loi**  
DEUXIÈME LOI DE JOULE  
L'enthalpie ne dépend que de la température.

### I.1.iv – écarts au modèle

✧ L'équation d'état d'un gaz de VAN DER WAALS est la suivante

$$\left( P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - n b) = n R T \quad (\text{I.1})$$

✧ Cette loi montre que la pression réelle est inférieure à la pression cinétique.

✧ Ajoutons aussi que :

- le terme en  $a$  traduit l'attraction à distance des particules ;
- le terme en  $b$  traduit l'impénétrabilité des particules.

## I.2 – Énoncés des deux principes

### I.2.i – limitations usuelles

✧ Une condition nécessaire pour pouvoir utiliser les résultats de la thermodynamique est que le système considéré *doit* être non microscopique.

✧ Il peut ainsi être mésoscopique (de taille caractéristique le micromètre) ou macroscopique (de taille caractéristique supérieure au millimètre).

1

- ✧ Il s'agit là d'une restriction *fondamentale* de la thermodynamique.
- ✧ En terme de système, pour restreindre le domaine étudiable, nous nous limiterons, sauf précision contraire, à des systèmes thermoélastiques.



### Définition

Un système est dit *thermoélastique* lorsque son comportement thermodynamique est entièrement décrit par les grandeurs  $P$ ,  $V$  et  $T$ .

- ✧ Les solides, liquides et gaz usuels sont des corps thermoélastiques.
- ✧ Cela exclut essentiellement les corps magnétiques (aimants permanents).
- ✧ En ce qui concerne les transferts thermiques, pour limiter le champ d'étude et sauf indication contraire, nous nous limiterons aux échanges par conduction :
  - les échanges par *convection* font intervenir des systèmes ouverts voire de la mécanique des fluides ;
  - les échanges par rayonnement font intervenir des lois spécifiques.
- ✧ Nous aurons l'occasion de revenir sur ces notions dans le prochain chapitre de thermodynamique.

26

## I.2-ii – le premier principe ou principe de conservation

### ★ énoncé



### Loi

L'énergie se conserve.

- ✧ Difficile de faire plus simple comme loi.



### Loi

À tout système fermé  $\mathcal{S}$ , il est possible d'associer une fonction d'état extensive notée  $U$  appelée *énergie interne* telle qu'entre deux états d'équilibre proches

$$dE = d(E_m + U) = \delta W + \delta Q \quad \text{où :}$$

- $\delta W$  est le travail fourni par les forces extérieures non conservatives ;
- $\delta Q$  est le transfert thermique fourni par l'extérieur.

- ✧  $\delta W$  et  $\delta Q$  ne sont pas des fonctions d'état mais représentent des *échanges* énergétiques élémentaires.
- ✧ Il s'agit là d'une version *infinitésimale* de la loi vue en première année

31

$$\Delta(E_m + U) = W + Q \quad (\text{I.2})$$

- ✧ Bien sûr dans le cas fréquent où le système est au repos au début et à la fin et que la variation d'énergie potentielle est négligeable, nous arrivons à

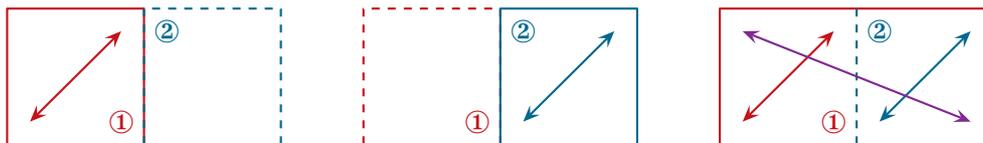
$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{ou} \quad \Delta U = W + Q \quad (\text{I.3})$$

### ★ interprétation microscopique

- ✧ Microscopiquement l'énergie interne correspond à la somme des énergies cinétiques et potentielles des particules.
- ✧ Nous avons ainsi

$$U = \sum_{\text{molécules}} e_c^* + \sum_{\text{molécules}} e_{p,int} \quad (\text{I.4})$$

- ✧ Remarquons que l'énergie cinétique intéressante, notée ici  $e_c^*$  pour la distinguer de l'énergie cinétique « normale », est celle qui correspond uniquement à l'agitation thermique<sup>1</sup>.
- ✧ En toute rigueur l'énergie interne n'est pas extensive à cause de la partie « énergie potentielle ».
- ✧ En effet :
  - en considérant le système ① ci-dessous, il faut prendre en compte, pour  $U_1$ , uniquement les interactions entre particules de ① ;
  - en considérant le système ② ci-dessous, il faut prendre en compte, pour  $U_2$ , uniquement les interactions entre particules de ② ;
  - en considérant le système entier, il faut aussi prendre en compte, pour  $U$ , les énergies potentielles dues aux interactions entre une particule de ① et une particule de ②, énergies potentielles qui ne sont prises en compte ni dans  $U_1$ , ni dans  $U_2$ .



- ✧ En pratique comme les interactions se font à courte distance, seules les interactions entre particules proches de la frontière comptent dans cette énergie d'interaction. Et comme elles sont en quantité très négligeable, l'extensivité est respectée.
- ✧ La physique statistique montre que cette approximation revient à négliger  $\ln N$  devant  $N$  où  $N$  est le nombre de particules du système : c'est là une des raisons qui font que la thermodynamique qui suit ne s'applique qu'à des systèmes de taille au moins mésoscopiques. 1
- ✧ Pour information, l'approximation à l'échelle macroscopique est vraiment bien vérifiée car

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \quad \rightsquigarrow \quad \ln N \approx 55 \lll N \quad (\text{I.5})$$

### ★ bilan



#### Loi

Il n'est pas possible ni de créer ni de détruire de l'énergie : elle ne peut que s'échanger ou changer de forme.

## I-2-iii – le second principe ou principe d'évolution

### ★ énoncé



#### Loi

À tout système fermé, il est possible d'associer une fonction d'état extensive, notée  $S$ , appelée *entropie* telle que :

- l'entropie augmente pour un système **isolé** ;
- l'entropie soit maximale à l'équilibre pour un système **isolé**.

- ✧ Le critère d'évolution est là, il est dans

$$dS(\text{système isolé}) \geq 0 \quad (\text{I.6})$$

- ✧ C'est à partir de cette relation qu'il est possible de prévoir le sens des réactions chimiques.
- ✧ Même si les critères que doit respecter la fonction entropie se fondent sur l'exemple d'un système isolé, il est tout à fait possible de parler d'entropie pour un système non isolé.

1. Pour la trouver, nous devons la calculer dans le référentiel où le centre de masse du système est au repos.

★ **interprétation microscopique**



**Bon à retenir**

Pour un système fermé, l'entropie vaut

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{où :}$$

- $k_B$  est la constante de BOLTZMANN ;
- $\Omega$  est le nombre de microétats accessibles.

- ✧ D'une certaine manière,  $S$  représente le désordre *dans l'espace des phases* du système.
- ✧ L'image d'une chambre d'un étudiant<sup>2</sup> (voir ci-dessous<sup>3</sup>) pour évoquer le désordre est très maladroit puisque physiquement parlant, vu que les affaires sont éparpillées mais immobiles, l'ordre est *total*. La preuve c'est que, au grand désespoir de leurs parents, certains étudiants arrivent parfaitement à retrouver leurs affaires dans ce « chantier ».



- ✧ Pour mieux s'imaginer ce qu'est le désordre au sens physique du terme, il vaut mieux s'imaginer un tirage du loto avec le brassage incessant des boules ou bien Harry POTTER recevant ses lettres de Poudlard<sup>4</sup>.



- ✧ Là, c'est bel et bien en désordre : même en sachant où est l'objet recherché à un instant donné (par exemple la boule numéro 14 pour le tirage du loto), un peu plus tard il faut la rechercher à nouveau car elle est « perdue ».

2. Pas « étudiante » mais bien « étudiant ».

3. Source : <http://madcow01.free.fr/COSPLAY/bordel-salon-2k9.jpg>

4. Sources :

→ [http://whatiexpect.in/index.php?option=com\\_watch&Itemid=150&video=xe826v](http://whatiexpect.in/index.php?option=com_watch&Itemid=150&video=xe826v)

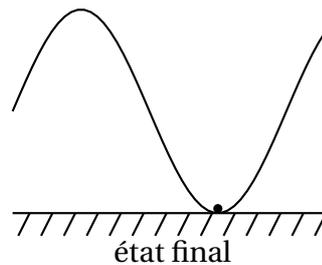
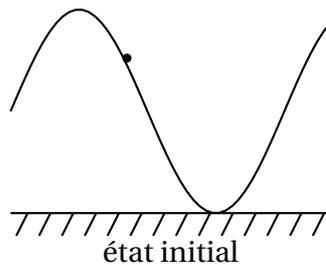
→ [http://images2.wikia.nocookie.net/\\_cb20080416094616/harrypotter/fr/images/e/ec/Lettres\\_de\\_Poudlard.jpg](http://images2.wikia.nocookie.net/_cb20080416094616/harrypotter/fr/images/e/ec/Lettres_de_Poudlard.jpg)

## ★ la réversibilité

**Définition**

Une transformation est dite *réversible* lorsque, filmée et projetée « à l'envers », elle demeure physiquement plausible.

- ✧ Il y a, certes, des définitions qui font intervenir des notions d'équilibre, qui permettent de traduire analytiquement la réversibilité, mais, en terme d'interprétation, nous nous contenterons de la définition précédente, bien plus fonctionnelle.
- ✧ Exemple : une bille, qui roule sur une pente et se stabilise en bas, ne constitue pas une transformation réversible.



- ✧ Les principales sources d'irréversibilité sont :
  - les inhomogénéités de température ;
  - les frottements mécaniques (solides ou fluides) ;
  - les réactions chimiques (et nucléaires) ;
  - l'effet JOULE.

39

## ★ faire un bilan

- ✧ Écrivons le bilan entropique sous forme infinitésimale.

**Loi**

La variation d'entropie d'un système fermé quelconque s'écrit

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{où :}$$

- $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{surf}}}$  est l'entropie échangée ;
- $\delta S_c \geq 0$  est l'entropie créée, nulle si et seulement si la transformation est réversible.

- ✧ Comme nous aurons l'occasion de le revoir, ce bilan peut s'écrire sous la forme

$$\text{VARIATION DANS LE TEMPS} = \text{ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE} + \text{CRÉATION EN VOLUME} \quad (\text{I.7})$$

**Loi**

Il n'est pas possible de *détruire* de l'entropie, il est seulement possible de la diminuer localement en l'envoyant ailleurs.

- ✧ En ce qui concerne les températures de surfaces, il y a deux cas simples.

**Bon à retenir**

La température de surface vaut :

- la température du système dans le cas d'une transformation réversible ;
- la température du thermostat si le système est en contact avec un thermostat.

- ✧ Cela s'explique très simplement :

- lorsqu'un système subit une transformation réversible, sa température ne peut qu'être uniforme et, donc, en particulier, égale à celle de sa surface. La moindre inhomogénéité de température impliquerait de l'irréversibilité ;
- comme un thermostat ne subit *que des transformations réversibles*, sa température de surface (qui n'est autre que la température de surface du système) est sa propre température.

### I-2.iv – fluide / corps thermoélastique

- ✧ Revenons sur les corps thermoélastiques auxquels nous nous limiterons.
- ✧ Insistons : la thermodynamique n'est pas intrinsèquement cantonnée à l'étude des corps thermoélastiques. Il s'agit là, uniquement, d'une restriction du programme.



#### Bon à retenir

L'équation d'état d'un corps thermoélastique peut s'écrire sous la forme

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

- ✧ Pour un gaz parfait, cela marche très bien

$$PV = nRT \quad \rightsquigarrow \quad PV - nRT = 0 \quad (\text{I.8})$$

- ✧ Clairement la forme  $f(P, V, T) = 0$  n'est utile que pour la généralisation car, en pratique, nous utiliserons toujours  $PV = nRT$  ou, pour les transformations,



#### Bon à retenir

L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit, pour une transformation quelconque,

$$\left( \frac{PV}{T} \right)_{\text{début}} = \left( \frac{PV}{T} \right)_{\text{fin}}$$

- ✧ L'avantage de cette formulation est qu'elle permet de ne **pas** introduire l'inconnue supplémentaire  $n$ .
- ✧ Pour un solide de masse  $m$  l'équation d'état donne

$$m = V \times \rho(T) \quad (\text{I.9})$$

- ✧ Et si nous négligeons la dilatation, l'équation d'état donne

$$V = \frac{m}{\rho_0} = C^{\text{te}} \quad (\text{I.10})$$

- 🔥 *Remarque.* Bien que de forme très simple, il s'agit d'une équation d'état et celle-ci est très souvent oubliée en tant que telle.

### I-2.v – identité thermodynamique

- ✧ Comme il existe des liens très forts entre  $P$ ,  $V$  et  $T$  pour un corps thermoélastique et que ces mêmes grandeurs permettent de calculer  $U$ ,  $H$  ou  $S$ , il n'est pas étonnant qu'il y ait des liens très forts entre ces dernières fonctions d'état.
- ✧ Ces liens ne sont pas à connaître, mais ils sont à savoir utiliser.
- ✧ La première de toute<sup>5</sup> est

$$dS = \frac{1}{T} \times dU + \frac{P}{T} \times dV \quad (\text{I.11})$$

5. C'est un choix que de les présenter dans cet ordre. En réalité, il n'y a pas vraiment de relation première.

⇨ De là, nous pouvons facilement en déduire

$$dU = T dS - P dV \quad (\text{I.12})$$

⇨ Puis, avec  $H = U + P V$

$$dH = dU + d(P V) \quad (\text{I.13})$$

$$= T dS - P dV + P dV + V dP \quad (\text{I.14})$$

$$= T dS + V dP \quad (\text{I.15})$$

⇨ Les relations qui précèdent ne sont pas à connaître mais sont à savoir manipuler. En particulier, il faut savoir les déduire les unes des autres.

## I.2.vi – phases condensées

⇨ Nous ferons toujours l'hypothèse suivante



### Loi

La dilatation et la compression sont négligeables pour les phases condensées (liquide et solide).

⇨ Cela signifie que le volume est constant ( $dV = 0$ ) et, donc, d'après les relations précédentes :



### Loi

L'énergie interne d'une phase condensée ne dépend que de la température.

11

⇨ De là nous pouvons en déduire, **puisque le volume est constant**,

$$\Delta H = \Delta U + V \times \Delta P \quad (\text{I.16})$$

⇨ Or, numériquement, nous avons

$$V \times \Delta P \ll \Delta U \quad \rightsquigarrow \quad \Delta H \sim \Delta U \quad (\text{I.17})$$

⇨ Dans ces conditions, nous pouvons dire



### Loi

L'enthalpie d'une phase condensée ne dépend que de la température.

35

## I.3 – Les transformations

### I.3.i – les mono



### Définition

Les transformations *mono* caractérisent l'extérieur.

23

⇨ C'est ainsi que :

→ monobare signifie  $P_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$  ;

→ monotherme signifie  $T_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$  ;

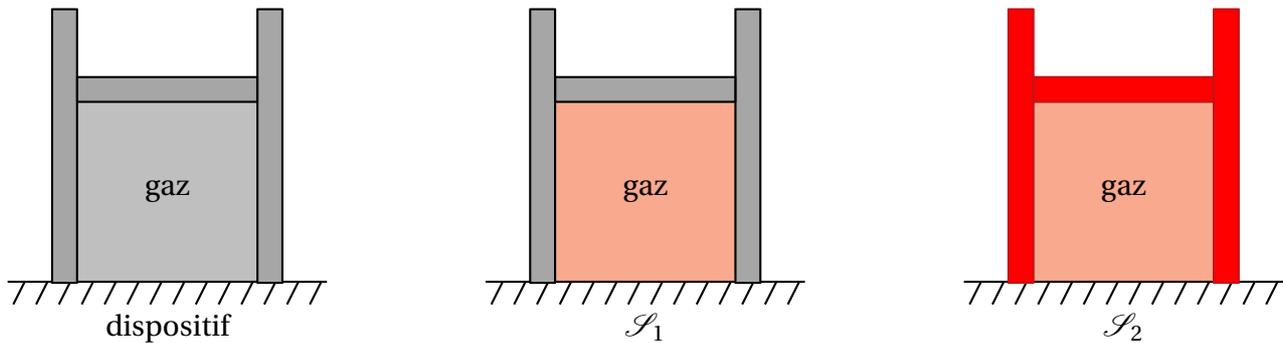


### Attention !

Une des erreurs les plus courantes, erreur encouragée par le vocable « extérieur » qui a une signification populaire évidente, est de confondre « extérieur » et « atmosphère »<sup>a</sup>.

*a.* Remarquons, hélas, que cette erreur est aussi présente dans les énoncés qui n'hésitent pas à appeler « pression extérieure » la pression atmosphérique.

- ✧ En effet, l'« extérieur » est ce qui n'est pas dans le système, c'est donc une notion **relative**.
- ✧ Considérons l'exemple canonique du gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston.



- ✧ Si nous choisissons le système  $\mathcal{S}_1$  { gaz } (ce que nous avons souvent envie de faire) alors l'extérieur c'est { cylindre + piston } et l'atmosphère **n'existe pas** !
- ✧ Pour ce système  $\mathcal{S}_1$ , la pression extérieure est donc celle exercée par le piston et le cylindre, pression qui **n'est pas connue a priori**.
- ✧ En revanche, la loi des actions réciproques appliquée à n'importe quel morceau de surface du cylindre ou du piston nous permet de dire, ici, que  $P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$  **sans pour autant avoir plus de renseignement** sur  $P_{\text{ext}}$  ; nous ne pouvons même pas affirmer que cette pression sera constante lors de l'évolution.
- ✧ Maintenant, si nous considérons le système  $\mathcal{S}_2 = \{ \text{gaz} + \text{cylindre} + \text{piston} \}$ , l'*extérieur*, au sens thermodynamique du terme, devient l'atmosphère.
- ✧ Et là, comme toujours, nous pourrions dire que l'atmosphère est à pression constante ce qui fait de toute transformation de  $\mathcal{S}_2$  une transformation monobare.

### I.3.ii – les iso



#### Définition

Les transformations *iso* caractérisent le système.

- ✧ C'est ainsi qu'il y a isotherme, isobare, isochore, isenthalpique, isentropique...

### I.3.iii – les autres



#### Définition

Une transformation est dite *adiabatique* lorsque le système n'échange pas d'énergie par transfert thermique.

- ✧ La plupart du temps il s'agit d'une approximation possible dès lors que la transformation est rapide devant la durée caractéristique des échanges thermiques (qui sont, par nature, « lents »<sup>6</sup>).

6. Nous précisons ce terme de « lenteur » dans le chapitre sur la diffusion.

- ✧ Pour limiter les transferts thermiques il est possible de réaliser des transformations dans des récipients aux parois *calorifugées* (ou *athermanes*).



### Attention !

Adiabatique et isotherme sont deux notions pour ainsi dire contradictoires.

$$Q = 0 \implies \Delta T \neq 0 \quad \text{et} \quad \Delta T = 0 \implies Q \neq 0$$

- ✧ S'il y a bien une erreur fréquente, c'est celle-ci ! Associer transfert thermique et changement de température est un raisonnement qui semble si « naturel » qu'il a fallu des siècles pour montrer que c'était faux. Sauf qu'un étudiant n'a que quelques mois pour véritablement l'intégrer à sa façon de penser...  
 ✧ Il existe, à la connaissance de l'auteur, que deux cas (très particuliers) de contre-exemple à la « loi » précédente, dont l'un est, de surcroît, d'un intérêt pratique très limité. Ce sont les détentees dites de JOULE – GAY-LUSSAC et de JOULE – THOMSON pour les gaz parfaits.

## I.4 – Les transferts énergétiques

### I.4.i – travail

24

- ✧ Le travail reçu se calcule **exactement comme en mécanique** avec l'expression

$$\delta W = \vec{f} \cdot d\vec{r} \quad \text{où :} \quad (\text{I.18})$$

→  $\vec{f}$  est la force qui s'exerce ;

→  $d\vec{r}$  est le déplacement élémentaire du point qui subit la force.



### Bon à retenir

$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$  est à réserver pour :

→ les gaz dans un volume confiné (gaz dans un cylindre sans soupape ouverte) ;

→ les démonstrations théoriques.

- ✧ Lorsque la transformation est non brutale (pas de choc, pas d'explosion), nous avons

$$\delta W = -P dV \quad (\text{I.19})$$

- ✧ Pour que cette relation soit valable il faut que la pression soit uniforme.  
 ✧ Sachant qu'elle uniformise à la vitesse du son, nous pouvons dire que cela concerne quasiment toutes les transformations.

### I.4.ii – transfert thermique



### Définition

La *capacité thermique à volume constant*  $C_V$  vaut par définition

$$C_V \triangleq \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

- ✧  $C_V$  représente la quantité d'énergie à fournir pour augmenter la température de 1 °C à volume constant.  
 ✧ La plupart du temps nous utiliserons la capacité thermique massique à volume constant  $c_v$  ou la capacité thermique molaire à volume constant  $C_{v,m}$ .  
 ✧ Nous avons de même

**Définition**

La *capacité thermique à pression constante*  $C_P$  vaut par définition

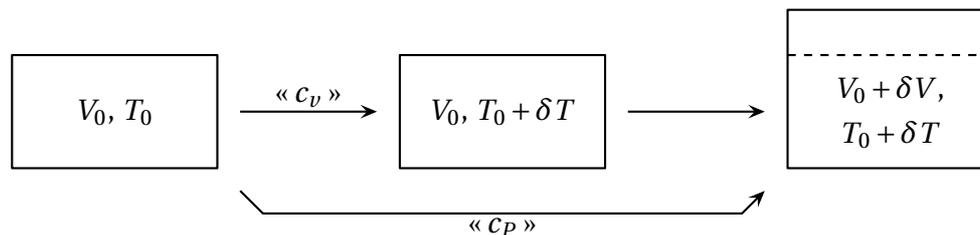
$$C_P \triangleq \frac{\partial H}{\partial T}|_P$$

- ✧ Nous utiliserons la capacité thermique massique à pression constante  $c_P$  ou la capacité thermique molaire à pression constante  $C_{P,m}$ .

**Loi**

Quel que soit le corps considéré,  $c_P > c_V$ .

- ✧ En effet pour augmenter la température d'un degré à pression constante, il faut :
- augmenter la température d'un degré à volume constant ;
  - puis augmenter le volume à température constante.



- ✧ Dans les deux cas cela requiert de l'énergie.

☞ *Remarque.* En fait, il existe quelques très rares cas de corps dont le volume *diminue* avec l'augmentation de température et ce, sans changer de phase, évidemment. C'est par exemple le cas de l'eau, l'éternelle exception, dont le volume diminue avec la température de 0 °C jusqu'à 4 °C, température où l'eau a sa densité maximale<sup>7</sup>.

**Loi**

Pour une transformation *isobare* nous avons

$$\Delta H = Q_P + W_{\text{autre}} \quad \text{où :}$$

- $Q_P$  est le transfert thermique reçu ;
- $W_{\text{autre}}$  est le travail reçu des forces autres que celles de pression.

- ✧ En fait nous avons  $Q = Q_P$ , mais retenir  $Q_P$  permet de se rappeler que cette loi n'est valable **que** pour les transformations isobares.

- ✧ En première année a été vue la loi suivante, qui ressemble beaucoup mais qui n'est pas la même.

**Loi**

Pour une transformation *monobare*, telle qu'au début et à la fin, le système a la même pression que le pressostat nous avons

$$\Delta H = Q_P + W_{\text{autre}} \quad \text{où :}$$

- $Q_P$  est le transfert thermique reçu ;
- $W_{\text{autre}}$  est le travail reçu des forces autres que celles de pression.

**Définition**

Un *pressostat* est une portion de l'espace qui conserve une pression constante et qui échange du volume avec un dispositif lorsque ce dernier subit une transformation.

- ✧ Voilà une bien grande définition pour parler, dans 99 % des cas, voire un peu plus, de l'atmosphère.

7. C'est cette propriété de l'eau qui permet aux lacs de geler en surface et de conserver, au fond, de l'eau à 4 °C permettant à la vie de continuer. Il y a fort à parier que sans cette propriété de l'eau, la vie n'aurait pu exister.

**Attention !**

Suivant le système utilisé, le pressostat n'est pas toujours l'extérieur !

✧ Le *pressostat* est l'analogie pour le travail de ce que le thermostat est au transfert thermique.

**I.4.iii – coefficients calorimétriques**

✧ Comme seuls les gaz sont notablement dilatables, nous ne distinguerons  $C_V$  de  $C_P$  que pour eux.

**Loi**

Pour les phases condensées, comme la dilatation est négligée, les capacités thermiques à volume et à pression constantes se confondent et sont appelées *capacité thermique*.

$$C_P \sim C_V \stackrel{\text{not}}{=} C$$

✧ La loi de DULONG et PETIT donne

$$C_{\text{solide,m}} \sim 6 \times \frac{1}{2} R \quad (\text{I.20})$$

✧ En fait de manière plus générale :

$$C_{V,m} = \text{nombre de termes énergétiques quadratiques} \times \frac{1}{2} R \quad (\text{I.21})$$

✧ Dans « énergie » il faut compter aussi bien l'énergie cinétique que l'énergie potentielle.

✧ C'est ainsi que :

→ pour un gaz parfait monoatomique il n'y a que trois termes d'énergie cinétique de translation d'où

$$C_{V,m}(\text{GPMo}) = 3 \times \frac{1}{2} R \quad (\text{I.22})$$

→ pour un gaz parfait diatomique, il y a trois termes d'énergie cinétique de translation et deux de rotation d'où

$$C_{V,m}(\text{GPDi}) = 5 \times \frac{1}{2} R \quad (\text{I.23})$$

→ pour un solide, il y a trois termes d'énergie cinétique de translation et trois termes d'énergie potentielle d'interaction élastique

$$C_{V,m}(\text{solide}) = 6 \times \frac{1}{2} R \quad (\text{I.24})$$

**I.5 – Tout sur les gaz parfaits****I.5.i – lois fondamentales**

✧ Il y a l'équation d'état et les deux lois de JOULE.

✧ Il y a aussi un résultat intéressant (admis) :

**Loi**

Un gaz est parfait si et seulement s'il suit les deux lois de JOULE.

## I.5.ii – coefficients calorimétriques

34



Pour un gaz parfait

**Bon à retenir**

RELATION DE MAYER (SIMPLIFIÉE)

$$C_P - C_V = nR$$

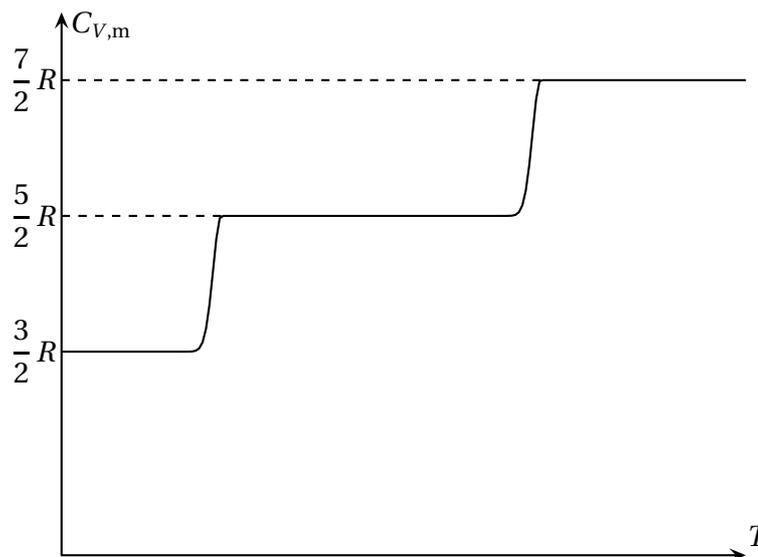
**Loi**

Pour un gaz parfait, nous avons

	monoatomique	diatomique
$C_{V,m}$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
$C_{P,m}$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

✧ Comme dit plus haut, suivant la température, les gaz parfaits peuvent avoir plus ou moins de termes énergétiques quadratiques.

✧ Cela implique que pour un gaz parfait diatomique, l'allure de  $C_V(T)$  ressemble à la courbe ci-dessous.



✧ En effet :

- à très basse température (non représenté sur le graphique ci-dessus), le gaz passe sous forme liquide ou sous forme solide ;
- à basse température, pour des raisons quantiques, les mouvements de rotation sont bloqués et il ne reste que la translation, d'où les trois termes énergétiques ;
- à température « usuelle », il y a trois termes d'énergie cinétique de translation et deux termes d'énergie cinétique de rotation ;
- à haute température, les deux atomes ont assez d'énergie pour voir leur distance osciller. Cela rajoute deux termes énergétiques, un d'énergie potentielle et un d'énergie cinétique ;
- à très haute température (non représenté), la molécule ne survit pas et les deux atomes se dissocient.

## I.5.iii – bilans

★ **énergétique****Loi**

Pour un gaz parfait dont  $C_V$  ne dépend pas de la température, nous avons quelle que soit la transformation

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{et} \quad \Delta H = C_P \Delta T$$

★ **entropique**

✧ Ici, pas question de retenir les résultats. Pour les retrouver, il faudra :

→ soit utiliser la formule fournie ;

→ soit refaire le calcul, là aussi avec la formule fournie (cf. paragraphe I·2·v).

✧ C'est ainsi que nous avons, d'après I.11,

$$dS \stackrel{\text{TJS}}{=} \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \quad (\text{I.25})$$

$$\stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_V dT}{T} + \frac{nR}{V} dV \quad (\text{I.26})$$

✧ Puis, par sommation,

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{init}}} + nR \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{init}}} \quad (\text{I.27})$$

✧ Et, de même, avec I.15

$$dH \stackrel{\text{TJS}}{=} T dS + V dP \quad (\text{I.28})$$

$$dS \stackrel{\text{TJS}}{=} \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \quad (\text{I.29})$$

$$\stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_P dT}{T} - \frac{nR}{P} dP \quad (\text{I.30})$$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{init}}} - nR \ln \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{init}}} \quad (\text{I.31})$$

**I·5·iv – loi de LAPLACE**

43

**Loi**

## LOI DE LAPLACE

Pour une évolution adiabatique réversible d'un gaz parfait, nous pouvons écrire

$$P V^\gamma = C^{\text{te}}; \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = C^{\text{te}} \quad \text{et} \quad T V^{\gamma-1} = C^{\text{te}}$$

👉 *Remarque.* Une transformation « adiabatique et quasistatique » suffit pour impliquer la réversibilité.

✧ Notons qu'en toute rigueur, pour utiliser la loi de LAPLACE, il faut, en plus que le coefficient  $\gamma$  ne dépende pas de la température.

**Loi**

Une adiabatique se représente par une courbe plus verticale qu'une isotherme dans le diagramme de WATT.

Le diagramme de WATT illustre la relation entre la pression  $P$  (axe vertical) et le volume  $V$  (axe horizontal). Deux courbes sont tracées : une courbe plus verticale étiquetée 'adiabatique' et une courbe plus horizontale étiquetée 'isotherme'. Les deux courbes se croisent à un point, et des flèches indiquent leur respective orientation.

## I-6 – Le corps pur sous plusieurs phases

### I-6.i – rappels

**Définition**

Un *corps pur* est un corps composé d'une seule espèce chimique.

- ✧ Par exemple : l'eau, le fréon, le glucose...
- ✧ L'air n'est pas un corps pur.

**Définition**

Un corps pur peut se présenter sous les *phases* solide, liquide et gaz (ou vapeur).

**Définition**

Les deux phases solide et liquide sont appelée *phases condensées*.

- ✧ Au niveau microscopique, ce qui différencie les phases solides des phases liquides est le fait que les molécules peuvent bouger les unes par rapport aux autres dans les fluides, alors qu'elles sont « rigidement » liées dans un solide.
- ✧ La manière précise dont s'organisent les molécules dans un solide est appelée *crystallisation* et sera développée en chimie.

**Définition**

Les deux phases vapeur et liquide sont appelée *phases fluides*.

**Loi**

Les différentes phases d'un corps pur ne se mélangent pas entre elles.

- ✧ La notion de phase peut en fait être plus étendue que la simple distinction entre liquide, solide et gaz.

**Définition**

Dans une *phase*, **tous** les paramètres intensifs varient continuellement.

- ✧ Autrement dit, pour distinguer deux phases différentes, il faut qu'au moins un des paramètres intensifs subisse une discontinuité.
- ✧ Par exemple, pour les phases usuelles, il y a des discontinuités de l'indice optique (pour les milieux transparents), de la masse volumique...

**Définition**

Les différentes manières qu'a un corps de cristalliser sont appelées *variétés allotropiques*.

- ✧ L'exemple le plus connu est celui du fer  $\alpha$  et du fer  $\beta$  car nous l'observerons expérimentalement, mais il y a aussi le carbone avec ses deux variétés allotropiques que sont le graphite et le diamant.
- ✧ Ceci dit l'eau solide, la « glace » présente de très nombreuses variétés allotropiques.

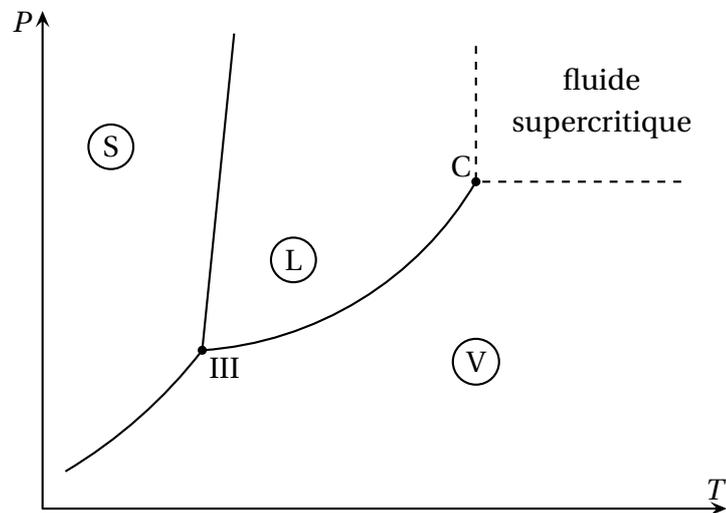
**I-6-ii – description**

- ✧ Pour discuter du comportement d'un corps sous plusieurs phases, nous utiliserons essentiellement des diagrammes expérimentaux.

★ **diagramme (P,T)**🕒 **corps usuel**

16

- ✧ Le diagramme (P,T) pour un corps pur usuel est représenté ci-dessous.



- ✧ Rappelons quelques caractéristiques de ce diagramme :

- les courbes représentant les états (P,T) où peuvent coexister différentes phases d'un corps pur sont de pente positive ;
- la courbe séparant les domaines (S) et (L) est quasi-verticale ;
- les trois domaines (S) (L) et (V) ont un point commun, le *point triple* III ;
- seule la courbe séparant (L) et (V) s'arrête en un point C, le *point critique*, les autres courbes délimitant deux domaines ne s'arrêtent que pour des raisons de faisabilité expérimentale.

**Définition**

Le *point triple* d'un corps pur est l'unique couple pression / température pour laquelle le corps pur peut se trouver dans les trois phases simultanément.

corps	$T_{\text{III}}$	$P_{\text{III}}$
H <sub>2</sub>	13,81 K	70,4.10 <sup>2</sup> Pa
O <sub>2</sub>	54,36 K	146 Pa
H <sub>2</sub> O	273,16 K	611 Pa
CO <sub>2</sub>	216,6 K	519 kPa

- ✧ Ces points sont expérimentalement très importants pour pouvoir régler des thermomètres car ils constituent des points de repères absolus (*i.e.* universels) pour la température.



### Définition

Le *point critique* d'un corps pur est l'unique pression et l'unique température au delà desquelles il n'y a plus de distinction possible entre liquide et solide.



### Définition

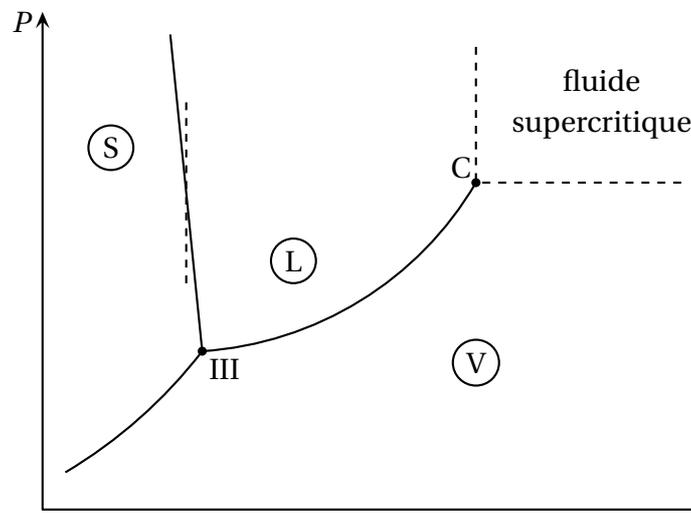
Lorsqu'un corps pur est dans un état tel que  $P > P_C$  et  $T > T_C$  alors il est dit être en phase *fluide supercritique*.

corps	$T_C$	$P_C$
H <sub>2</sub>	33,24 K	12,80 bar
O <sub>2</sub>	154,33 K	49,713 bar
H <sub>2</sub> O	647 K	221 bar

- ✧ Nous pouvons constater que le dioxygène et le dihydrogène ne sont pas des fluides supercritiques à des températures et pressions usuelles.
- ✧ Expérimentalement ces fluides sont intéressants car ils ont d'excellentes propriétés de solvatation.

### ★ une exception de taille : l'eau

- ✧ L'eau étant un corps pur très utilisé, nous ne pouvons pas faire l'impasse sur la description de son diagramme ( $P, T$ ) car il présente une différence notable vis-à-vis des corps purs usuels.



### Loi

La courbe séparant les domaines (S) et (L) de l'eau a une pente négative.

- ✧ Ainsi, lorsque l'eau est solide, en augmentant la pression, il est possible de la liquéfier.

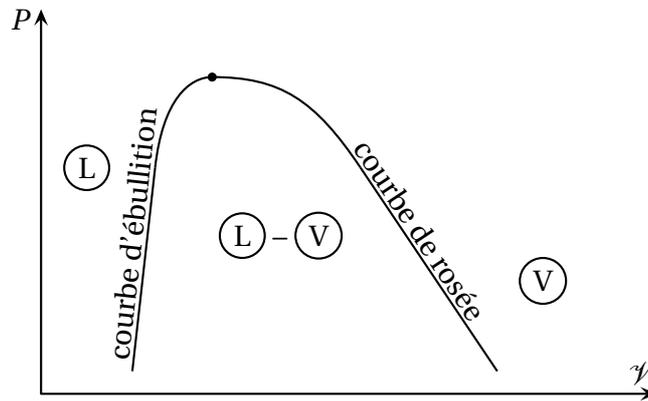
### ★ description de la coexistence liquide – vapeur diagramme ( $P, V$ )



### Définition

Le *diagramme de CLAPEYRON* est la représentation de l'état dans lequel existe un corps en fonction de la pression et du volume massique.

- ✧ Pour l'ensemble des corps pur, le diagramme de CLAPEYRON a l'allure ci-dessous.



**Définition**

La *courbe d'ébullition* est la courbe dans le diagramme de CLAPEYRON séparant la zone où le corps pur est liquide de la zone où il y a coexistence liquide – vapeur.

**Définition**

La *courbe de rosée* est la courbe dans le diagramme de CLAPEYRON séparant la zone où le corps pur est vapeur de la zone où il y a coexistence liquide – vapeur.

- ✧ Les caractéristiques de ce diagramme sont les suivantes :
  - ➔ les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent au point critique ;
  - ➔ la courbe d'ébullition est très verticale.
- ✧ Les états de coexistence des deux phases liquide et vapeur sont si important au niveau industriel qu'il est nécessaire d'introduire du nouveau vocabulaire.

**Définition**

À  $T = T_0$  fixé

domaine	état	nom
$P < P_{\text{sat}}(T_0)$	(V)	<i>vapeur sèche</i>
$P = P_{\text{sat}}(T_0)$	(V)	<i>vapeur juste saturante ou vapeur saturante sèche</i>
	(V) – (L)	<i>vapeur saturante ou vapeur humide</i>
	(L)	<i>liquide (juste) saturant</i>
$P > P_{\text{sat}}(T_0)$	(L)	<i>liquide</i>

**Loi**

Lorsqu'un liquide ou une vapeur est saturant, alors il est dans un état de pression et de température tel que les deux phases liquide et vapeur puissent coexister (ou coexistent).

★ **pour les machines thermiques, le diagramme  $(T,s)$**

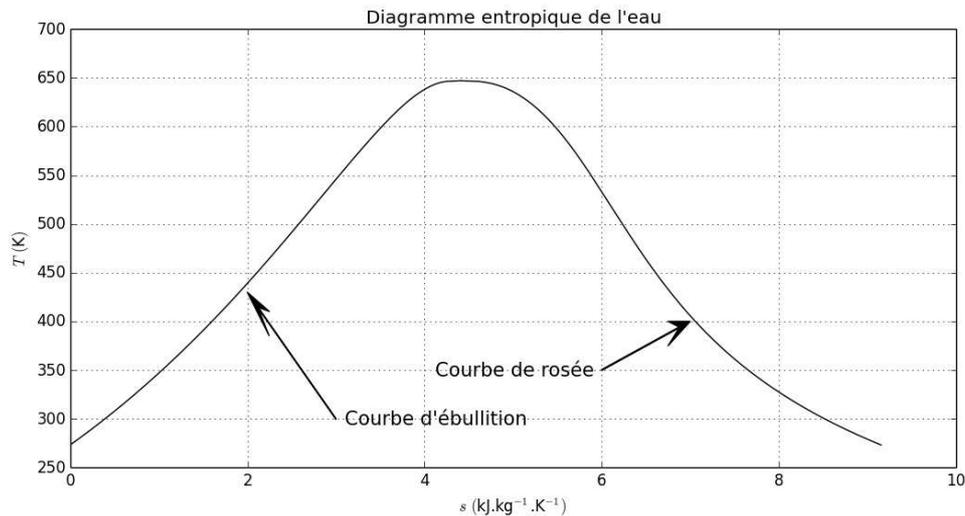
- ✧ Dans la pratique, les diagrammes précédents ne sont pas trop utilisés car :
  - ➔ le diagramme  $(P,T)$  ne permet pas de décrire ce qui se passe lorsqu'il y a coexistence de deux phases ;
  - ➔ la grandeur en abscisse du diagramme de CLAPEYRON (le volume massique) n'est pas la grandeur la plus pertinente pour les machines.
- ✧ C'est pourquoi, nous allons utiliser d'autres diagrammes, à commencer par le diagramme  $(T,s)$ .

### Définition

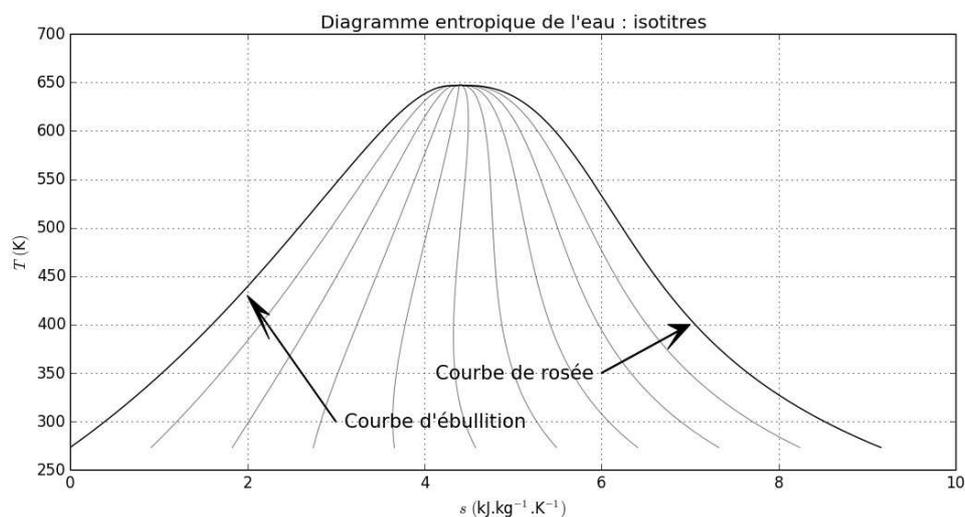


Le *diagramme entropique* est la représentation de l'état dans lequel existe un corps en fonction de la pression et de l'entropie massique.

- ✧ Le choix d'une grandeur telle que l'entropie en abscisse peut surprendre mais l'usage montrera qu'elle est très pratique, ne serait-ce que pour tracer des évolutions isentropiques...
- ✧ Voici par exemple la courbe de saturation de l'eau dans le diagramme  $(T,s)$ <sup>8</sup>.



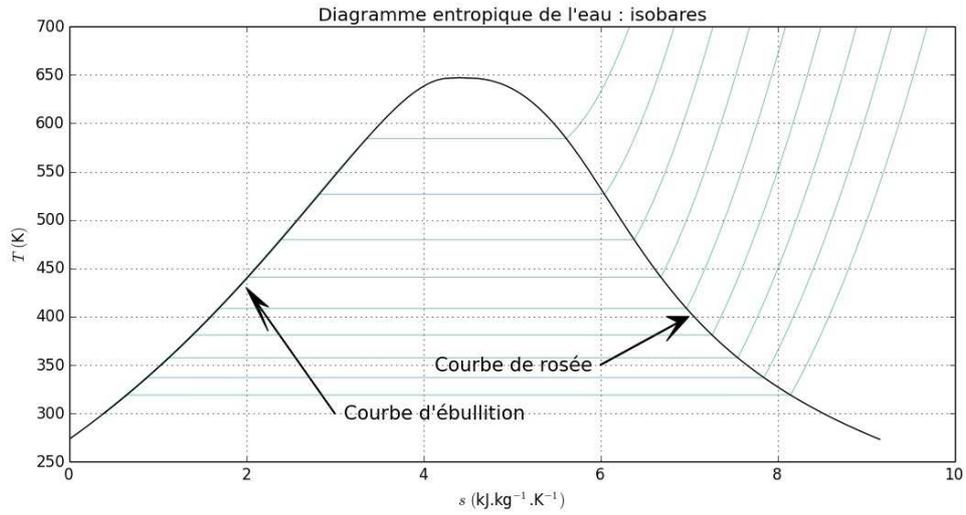
- ✧ Le diagramme précédent et tous ceux qui suivent ont été réalisés avec la librairie CoolProp<sup>9</sup>
- ✧ Sur ce diagramme, nous pouvons tracer les courbes isotitre dans la zone de coexistence.



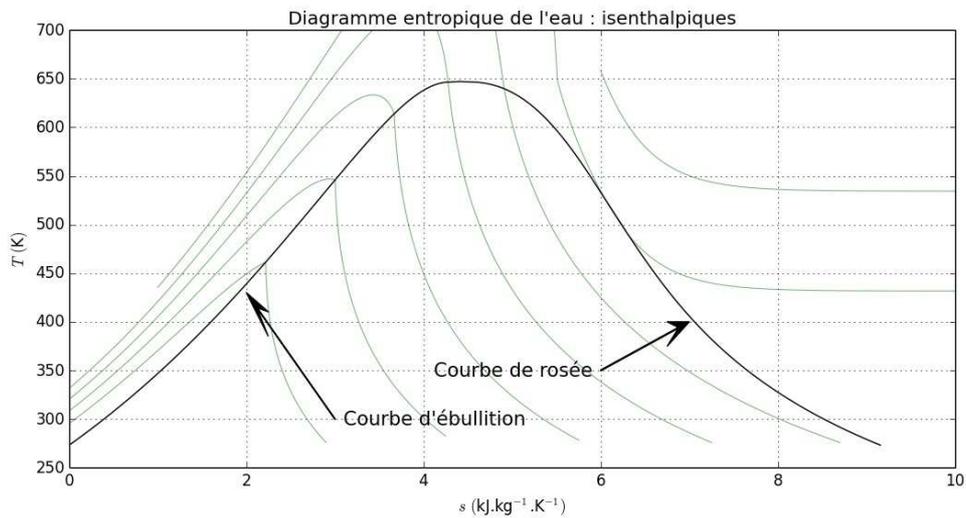
- ✧ Nous pouvons tracer des isobares.

8. Le programme utilisé pour le tracé de ces diagrammes s'appelle `thd01_diagrammes_eau.py`.

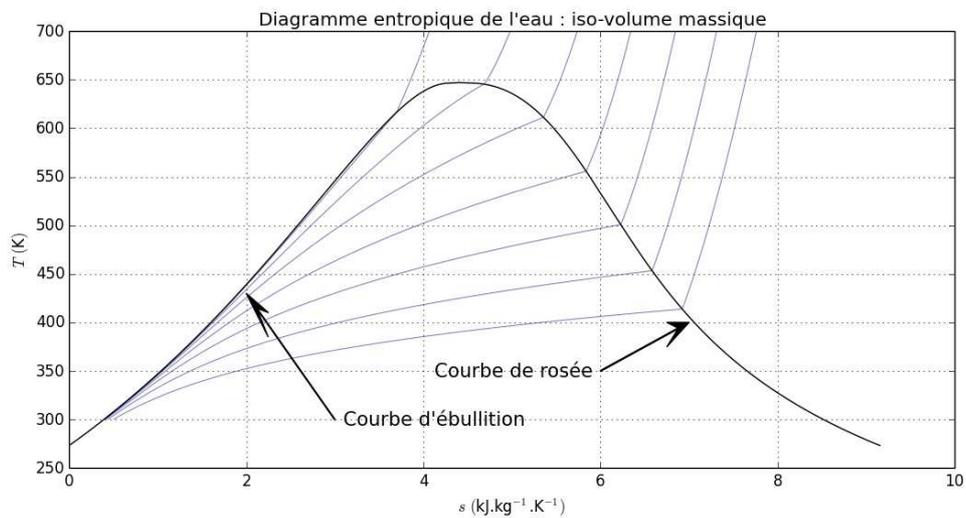
9. Librairie téléchargeable à l'adresse <http://coolprop.sourceforge.net/index.html>



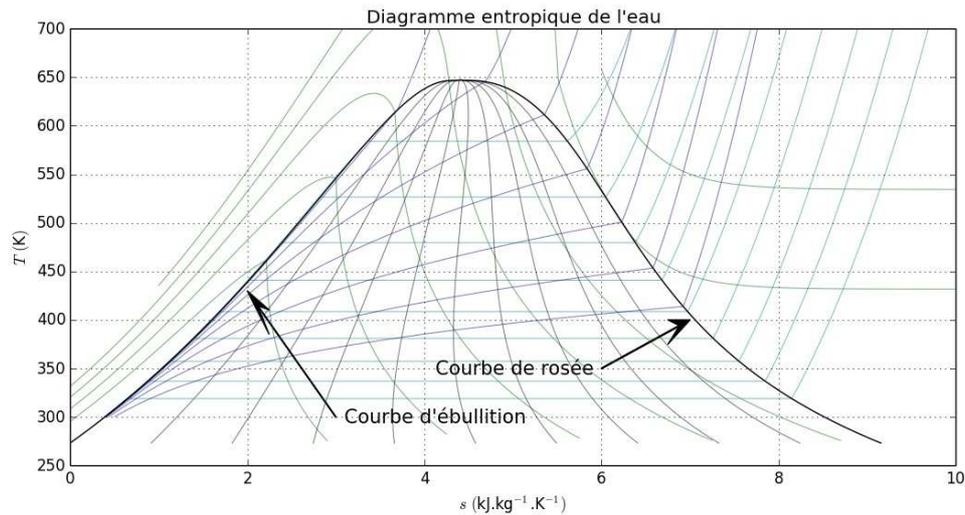
✧ Nous pouvons tracer des isenthalpiques.



✧ Nous pouvons tracer des iso-volume massique.



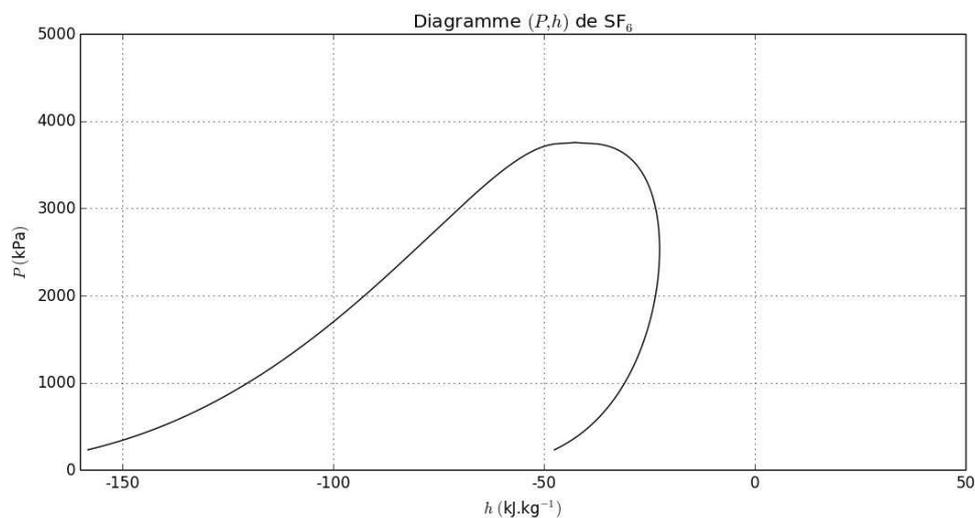
✧ Et nous pouvons tout mixer !



✧ L'avantage de cette dernière représentation est qu'elle permet de trouver « toutes » les grandeurs intéressantes. En effet, la donnée de deux contraintes (par exemple la pression et la température) définit un point de manière (souvent) unique dans le diagramme. Il est alors possible de lire toutes les grandeurs associées.

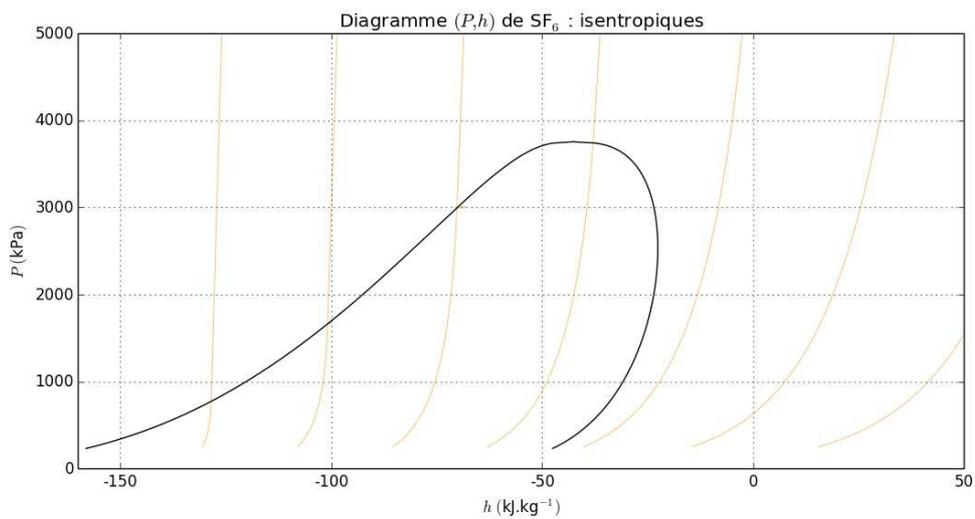
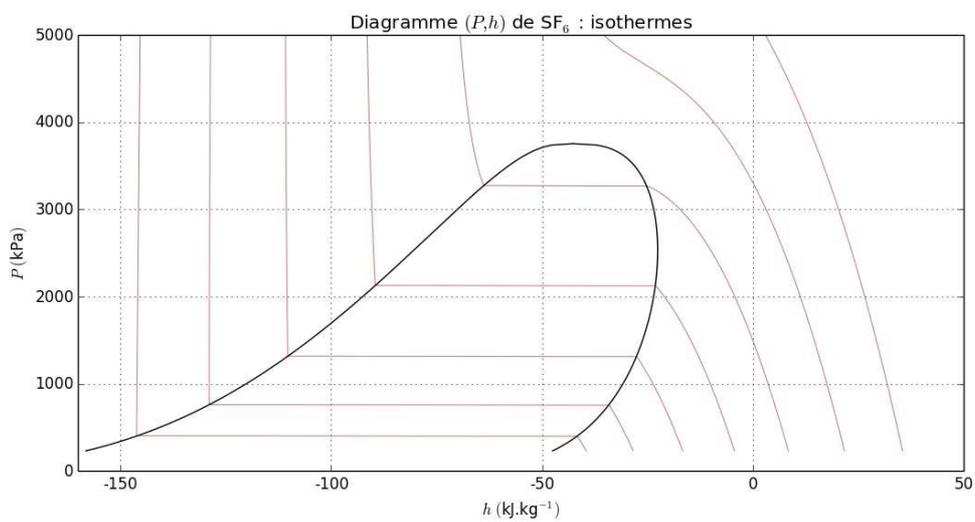
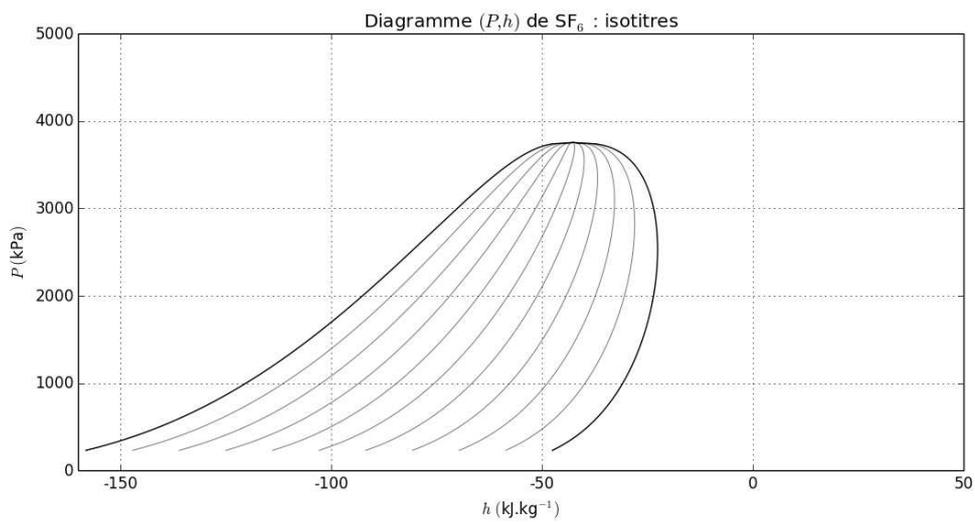
★ pour les machines frigorifiques, le diagramme  $(P,h)$

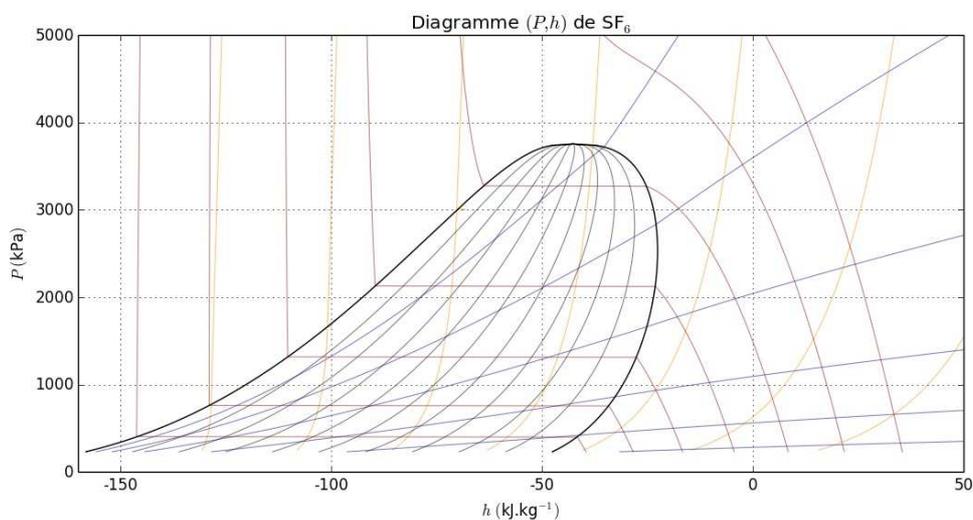
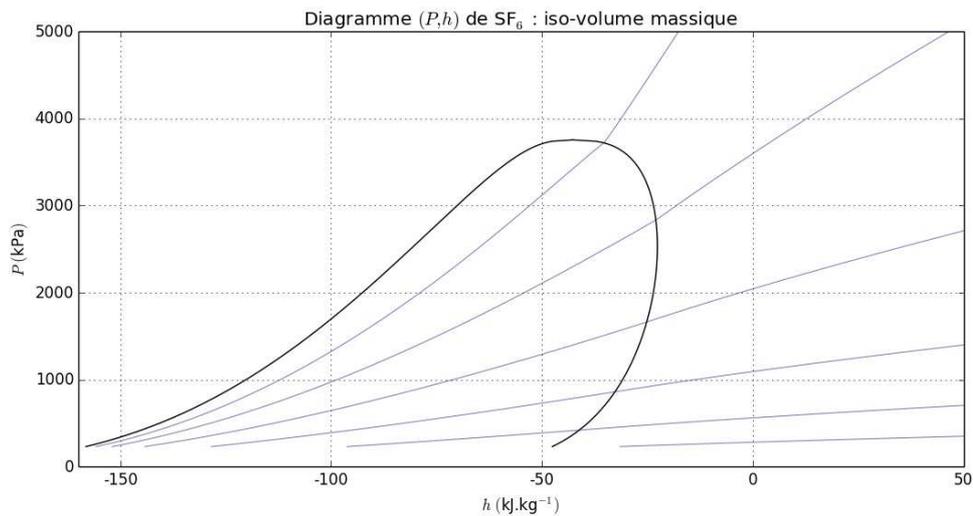
- ✧ Pour les machines frigorifiques, il est souvent plus pratique d'utiliser un diagramme  $(P,h)$  avec une échelle logarithmique pour les ordonnées.
- ✧ Voici le diagramme pour  $\text{SF}_6$ <sup>10</sup> avec la courbe de saturation



✧ Voici le même avec les isotitres, les isothermes, les isentropiques, les iso-volume massique et tout superposé.

10. Diagrammes réalisés avec le programme `thd01_diagrammes_SF6.py`.

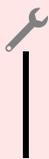




- ✧ Le principe est le même : comme nous pouvons le voir par les réseaux tracés, la donnée de deux grandeurs (le plus souvent), permet de définir de manière unique un point sur ce diagramme et, de là, lire graphiquement les valeurs de toutes les autres grandeurs soit directement sur les axes soit par interpolation avec les autres courbes.
- ✧ Au fond ces graphiques permettent non seulement d'éviter de faire des calculs, mais aussi et surtout de travailler avec des fluides réels.

### I-6-iii – fonctions d'état

38



#### Loi

Lors d'une transition de phase d'un corps pur, à  $T$  et  $P$  constant, l'enthalpie subit une discontinuité dont la valeur est appelée « *chaleur latente* » ou « *enthalpie de changement de phase* ».

- ✧ Nous avons ainsi, en grandeur massique,

$$h_{\text{vap}} - h_{\text{liq}} = \ell_{\text{vap}} > 0 \quad \text{et} \quad h_{\text{liq}} - h_{\text{sol}} = \ell_{\text{fusion}} > 0 \quad (\text{I.32})$$

44

**Loi**

Lors d'une transition de phase d'un corps pur, à  $T$  et  $P$  constant, l'entropie subit une discontinuité qui s'écrit

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

avec  $T$  la température du changement de phase.

## II – Les machines thermiques

### II.1 – Vision globale

#### II.1.i – définition



#### Définition

Une *machine thermique* est un dispositif fonctionnant en cycles et échangeant de l'énergie par travail et transfert thermique avec l'extérieur.

✧ La notion de cycle est ce qui distingue la machine thermique de « n'importe quoi ».



#### Loi

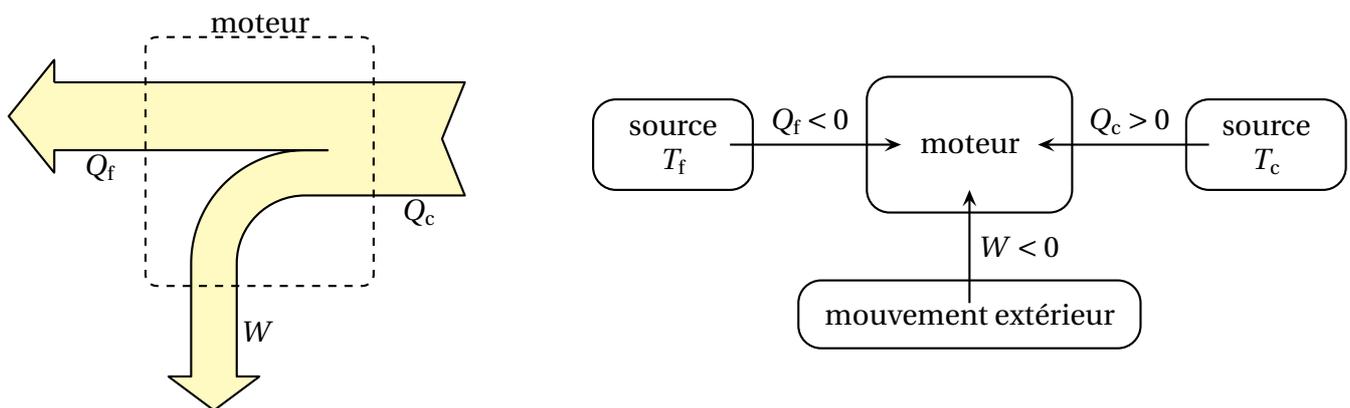
Il n'existe pas de moteur monotherme.

#### II.1.ii – machines dithermes

##### ★ moteur

✧ Représentons le bilan énergétique d'un moteur ainsi que sa schématisation conventionnelle.

45



47



#### Loi

Pour un moteur ditherme, le rendement s'écrit :

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_c} \right| = -\frac{W}{Q_c}$$



#### Loi

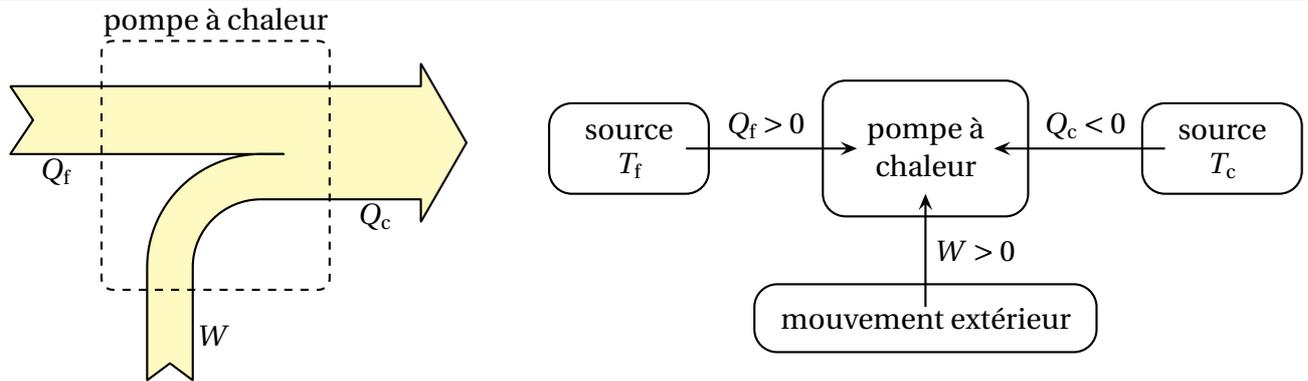
Pour un moteur ditherme, le rendement est majoré :

$$\eta \leq \eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

##### ★ pompe à chaleur

✧ Représentons le bilan énergétique d'une pompe à chaleur ainsi que sa schématisation conventionnelle.

45



47

**Loi**  
 Pour une pompe à chaleur ditherme, l'efficacité vaut :

$$e = \left| \frac{Q_c}{W} \right| = -\frac{Q_c}{W}$$

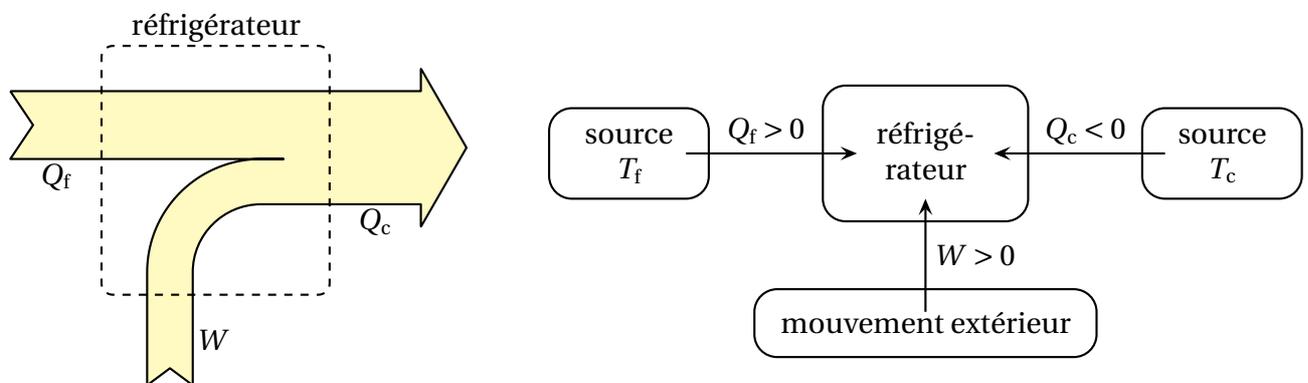
**Loi**  
 Pour une pompe à chaleur ditherme, l'efficacité est majorée :

$$\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

★ réfrigérateur

✧ Représentons le bilan énergétique d'un réfrigérateur ainsi que sa schématisation conventionnelle.

45



- ✧ Il s'agit des mêmes représentations que pour la pompe à chaleur !
- ✧ La différence entre pompe à chaleur et réfrigérateur n'est pas physique mais technique : l'un est optimisé pour réaliser au mieux  $Q_c$ , l'autre pour réaliser au mieux  $Q_f$ .

47

**Loi**  
 Pour un réfrigérateur ditherme, l'efficacité vaut :

$$e = \left| \frac{Q_f}{W} \right| = +\frac{Q_f}{W}$$

**Loi**

Pour un réfrigérateur, l'efficacité est majorée :

$$\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

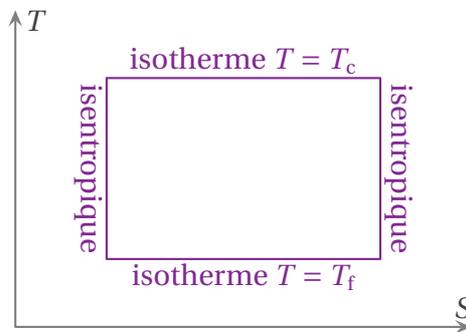
★ cycle de CARNOT

**Loi**

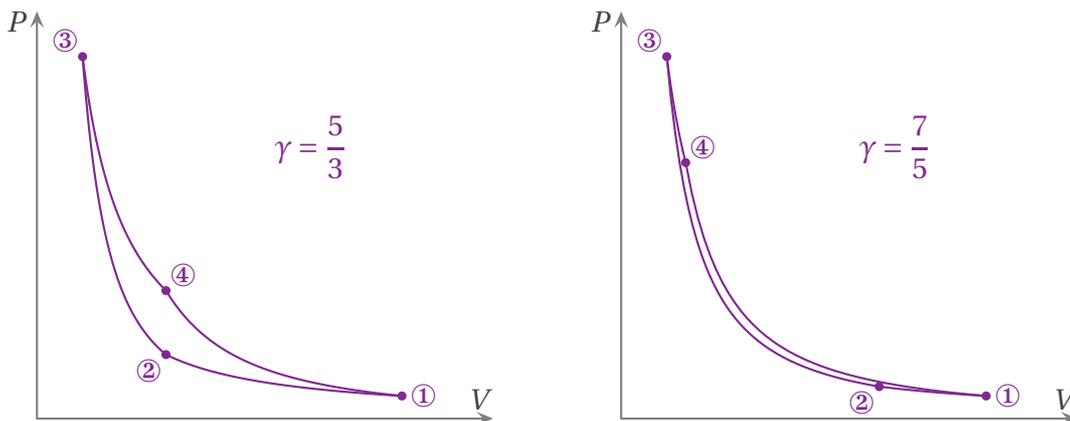
Le *cycle de CARNOT* est le cycle d'une machine ditherme fonctionnant de manière idéale, il est composé de :

- deux adiabatiques réversibles ;
- deux isothermes.

- ✧ Notons que ce cycle n'est **pas** réservé aux moteurs !
- ✧ Dans le diagramme entropique, la représentation de ce cycle est très simple et est valable pour tout type de système



Attention ! Les représentations « usuelles » telles que celles ci-dessous ne sont valables que pour les gaz parfaits.



II.1.iii – relation de CLAUSIUS

**Loi**

INÉGALITÉ DE CLAUSIUS

Pour une machine thermique échangeant les transferts thermiques  $Q_k$  avec les thermostats de température  $T_k$ , nous avons :

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$$

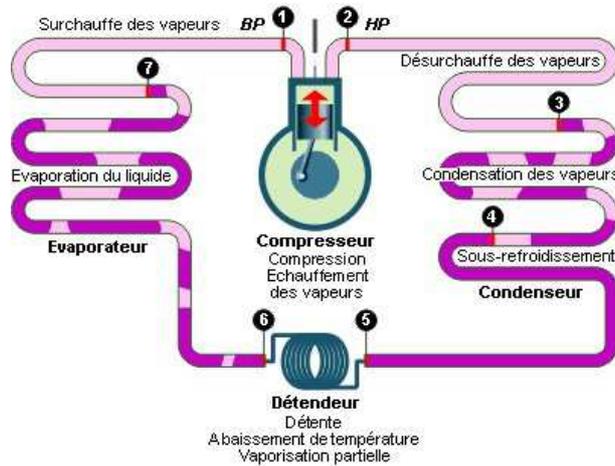
L'égalité est vérifiée lorsque **toutes** les transformations sont réversibles.

## II.2 – Machines à écoulement

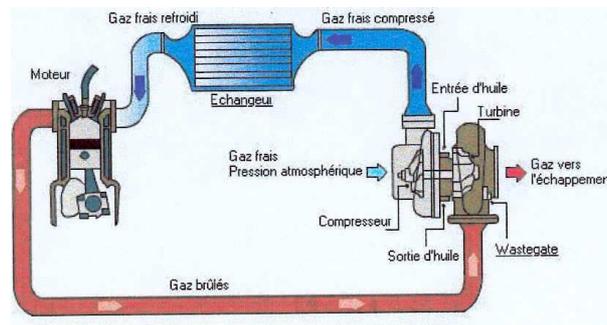
### II.2.i – Qu'est-ce que c'est ?

✧ Lorsque, par curiosité, nous cherchons le fonctionnement de diverses machines thermiques sur internet, nous pouvons trouver le genre de schéma de principe suivants.

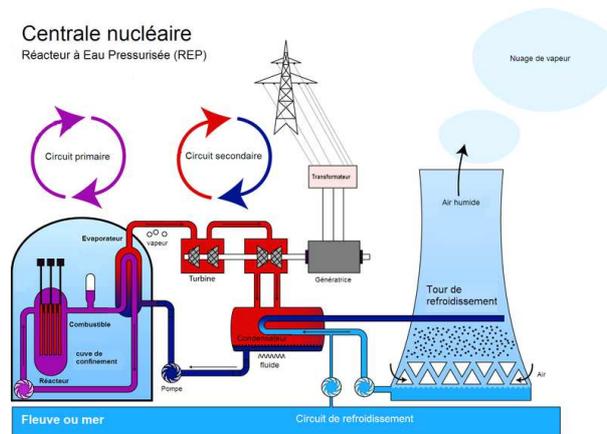
✧ Pour un réfrigérateur <sup>11</sup>



✧ Pour un moteur turbo <sup>12</sup>



✧ Pour une centrale nucléaire <sup>13</sup>



11. Source : [http://www.energieplus-lesite.be/fileadmin/resources/04\\_technique/06\\_climatisation/images/fonct\\_circuit\\_frigo.gif](http://www.energieplus-lesite.be/fileadmin/resources/04_technique/06_climatisation/images/fonct_circuit_frigo.gif)

12. Source : [http://alex.carpent.free.fr/Schema\\_turbo.jpg](http://alex.carpent.free.fr/Schema_turbo.jpg)

13. Source : [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a7/Centrale\\_nucleaire\\_REP.png/800px-Centrale\\_nucleaire\\_REP.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a7/Centrale_nucleaire_REP.png/800px-Centrale_nucleaire_REP.png)

- ✧ Dans tous ces cas, et dans bien d'autres, nous pouvons constater que la machine est constituée d'un fluide en *écoulement*.
- ✧ Quelquefois ce fluide suit un parcours fermé (comme, par exemple, les circuits primaire et secondaire d'une centrale nucléaire) mais parfois le parcours a un début et une fin (comme pour les moteurs où l'essence sort du réservoir, est brûlée dans un cylindre puis est évacuée dans l'atmosphère).
- ✧ Comme nous pouvons d'ores et déjà nous en douter, le fait que le fluide doive avancer va faire jouer un rôle tout particulier aux forces pressantes car ce sont, justement, celles-ci qui peuvent mettre en mouvement le fluide.

## II.2.ii – Relation fondamentale

### ★ énoncé



**Loi**

Pour un élément *quelconque* d'une machine thermique à écoulement fonctionnant en régime stationnaire, nous avons, en notant e l'entrée et s la sortie

$$\Delta e_c + \Delta e_p + \Delta h = w_u + q \quad \text{où :}$$

- $\Delta e_c = e_{c,s} - e_{c,e}$  est la variation d'énergie cinétique massique entre l'entrée et la sortie ;
- $\Delta e_p = e_{p,s} - e_{p,e}$  est la variation d'énergie potentielle massique entre l'entrée et la sortie ;
- $\Delta h = h_s - h_e$  est la variation d'enthalpie massique entre l'entrée et la sortie ;
- $w_u$  est la travail massique reçu par le fluide dans l'élément de la part des forces autres que pneumatiques ;
- $q$  est le transfert thermique massique reçu par le fluide dans l'élément.

- ✧ Bien sûr, cette expression fonctionne aussi en version molaire

$$\Delta E_{m,c} + \Delta E_{m,p} + \Delta H_m = W_{u,m} + Q_m \quad (\text{II.1})$$



**Loi**

Pour un élément *quelconque* d'une machine thermique à écoulement fonctionnant en régime stationnaire, nous avons, en notant e l'entrée et s la sortie

$$D_m (\Delta e_c + \Delta e_p + \Delta h) = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th} \quad \text{où :}$$

- $D_m$  est le débit massique circulant à travers l'élément ;
- $\Delta e_c = e_{c,s} - e_{c,e}$  est la variation d'énergie cinétique massique entre l'entrée et la sortie ;
- $\Delta e_p = e_{p,s} - e_{p,e}$  est la variation d'énergie potentielle massique entre l'entrée et la sortie ;
- $\Delta h = h_s - h_e$  est la variation d'enthalpie massique entre l'entrée et la sortie ;
- $\mathcal{P}_u$  est la puissance reçue par le fluide dans l'élément de la part des forces autres que pneumatiques ;
- $\mathcal{P}_{th}$  est la puissance thermique reçue par le fluide dans l'élément.

- ✧ Nous avons la même chose pour l'entropie



**Loi**

Pour un élément *quelconque* d'une machine thermique à écoulement fonctionnant en régime stationnaire, nous avons, en notant e l'entrée et s la sortie

$$\Delta s = s_{ech} + s_{cr} \quad \text{où :}$$

- $\Delta s = s_s - s_e$  est la variation d'entropie massique entre l'entrée et la sortie ;
- $s_{ech}$  est l'entropie massique reçue par le fluide dans l'élément ;
- $s_{cr}$  est l'entropie massique créée à l'intérieur de l'élément.

### ☆ interprétation

- ✧ Cette relation signifie clairement deux choses.
- ✧ La première c'est que les forces pressantes ne servent qu'à faire avancer le fluide et ne sont pas comptabilisées dans les échanges avec l'extérieur  $w_u$ .
- ✧ La deuxième, c'est que la grandeur la plus pertinente pour étudier ces machines et, en particulier, déterminer les échanges énergétiques avec l'extérieur, c'est l'enthalpie. C'est ce qui explique que, dans la première partie, nous ayons présenté le diagramme  $(P,h)$ .

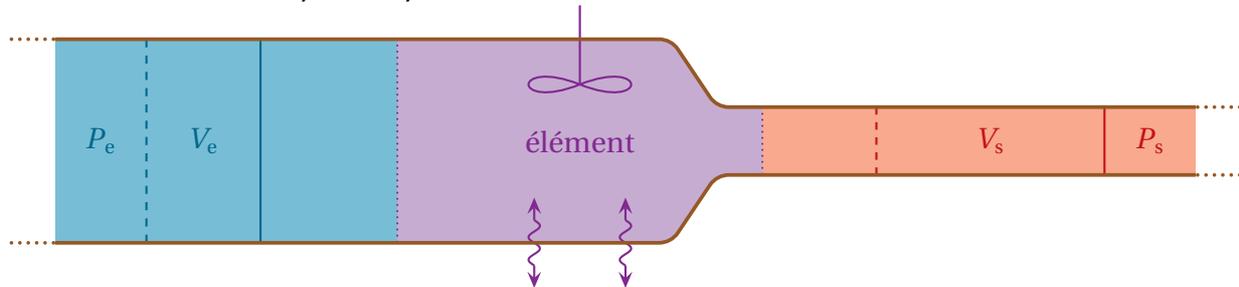
### ☆ démonstration

- ✧ La démonstration qui suit est à connaître non seulement parce que c'est au programme, mais surtout parce que la méthode de démonstration (*via* un découpage du système, un bilan entre  $t$  et  $t + dt \dots$ ) sera réutilisée à plusieurs reprises dans l'année.
- ✧ Notons que, dans ce qui suit, nous ne faisons que la démonstration pour l'enthalpie. Celle pour l'entropie est très similaire et bien plus simple. Elle est laissée au lecteur.

51

### 🌀 schématisation

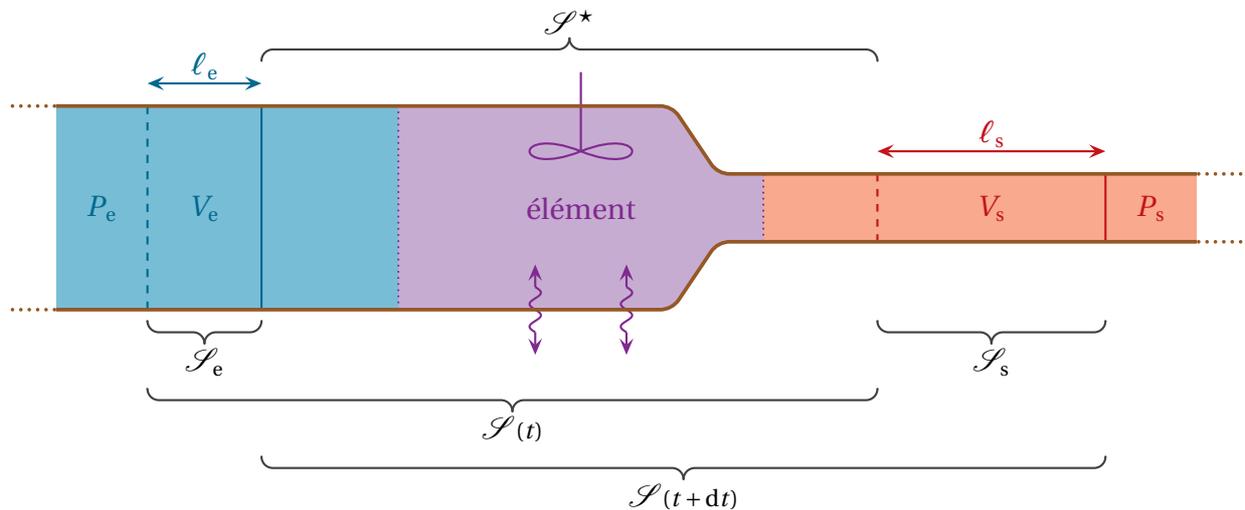
- ✧ Schématisons un élément *quelconque* de la manière suivante.



- ✧ Insistons sur le fait que :
  - l'évolution est en régime stationnaire ;
  - la section de l'entrée n'est pas forcément la même qu'à la sortie ;
  - l'élément peut apporter du travail grâce à des pièces mobiles ;
  - l'élément peut apporter un transfert thermique.
- ✧ La plupart du temps, un élément apporte de l'énergie soit par travail, soit par transfert thermique, rarement les deux en même temps.
- ✧ Notons que ces échanges énergétiques sont algébriques. C'est ainsi que :
  - pour  $w_u > 0$ , le fluide reçoit du travail, c'est le cas des compresseurs ;
  - pour  $w_u < 0$ , le fluide fournit du travail, c'est le cas des turbines ;
  - pour  $q > 0$ , le fluide reçoit un transfert thermique, c'est le cas des chaudières ou des échangeurs thermiques ;
  - pour  $q < 0$ , le fluide fournit un transfert thermique, comme dans les condenseurs ou les échangeurs thermiques.

### 🌀 découpage du système

- ✧ Comme nous ne connaissons que des lois sur les systèmes fermés, nous **devons** choisir un système fermé.
- ✧ Notons « e » l'entrée, « s » la sortie et prenons comme système  $\mathcal{S}$  le système *fermé* suivant :
  - à l'instant  $t$  :  $\mathcal{S} = \mathcal{S}_e + \mathcal{S}^*$
  - à l'instant  $t + dt$ ,  $\mathcal{S} = \mathcal{S}^* + \mathcal{S}_s$ .



✧ Insistons : le système est bien fermé puisque toute la matière qui est à l'instant  $t$  dans le système  $\mathcal{S}$  se trouve, à l'instant  $t + dt$  toujours dans le système  $\mathcal{S}$ . Mais cette matière a un peu bougé<sup>14</sup>.

### 🕒 première simplification

✧ Par extensivité de la masse, nous pouvons écrire, avec des notations intuitives

$$m(t) = m_e + m^*(t) \quad (\text{II.2})$$

$$m(t+dt) = m^*(t+dt) + m_s \quad (\text{II.3})$$

✧ La conservation de la masse (système fermé) impose

$$m(t) = m(t+dt) \quad (\text{II.4})$$

✧ De plus, l'hypothèse de régime stationnaire impose

$$m^*(t) = m^*(t+dt) \quad (\text{II.5})$$

✧ De là, nous en déduisons

$$m_e = m_s \stackrel{\text{not}}{=} dm \quad (\text{II.6})$$

### 🕒 expression du premier principe

✧ Entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , le premier principe s'écrit pour le système  $\mathcal{S}$

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = W + Q \quad (\text{II.7})$$

✧ Reste, maintenant, à travailler cette expression pour en faire l'expression recherchée.

14. Si vous avez du mal à comprendre que le système est bien le même et, surtout, qu'il est **fermé**, c'est peut-être parce que vous confondez *système* et *dispositif*. Le dispositif, ici, est *ouvert* puisque du fluide le traverse. Mais le système, qui est une vue de l'esprit grâce à laquelle nous pouvons écrire des lois, est bien fermé.

### 🔗 expression des échanges énergétiques

✧ Comme  $Q$  correspond à l'énergie reçue par transfert thermique par le système lorsque la masse  $dm$  traverse l'étage considéré, nous pouvons écrire, par définition du transfert thermique massique

$$Q = q dm \quad (\text{II.8})$$

✧ Décomposons  $W$  sous la forme de deux termes  $W = W_u + W_p$  avec

→  $W_p$  le travail pneumatique ;

→  $W_u$  le travail des autres forces.

✧ Par définition de  $w_u$ , nous avons aussi

$$W_u = w_u dm \quad (\text{II.9})$$

✧ Du côté de l'entrée, le travail des forces de pression s'écrit, d'après les lois de la mécanique (et en faisant attention au signe du travail)

$$W_e = +f_e \times \ell_e \quad (\text{II.10})$$

✧ En notant  $S_e$  l'aire de la section de l'écoulement et  $\mathcal{V}_e$  le volume massique de l'air à l'entrée, nous arrivons à

$$W_e = +P_e S_e \ell_e \quad (\text{II.11})$$

$$= +P_e V_e \quad (\text{II.12})$$

$$= +P_e \mathcal{V}_e dm \quad (\text{II.13})$$

✧ Avec un raisonnement analogue, du côté de la sortie, le travail des forces de pression s'écrit

$$W_s = -f_s \times \ell_s \quad (\text{II.14})$$

$$= -P_s S_s \ell_s \quad (\text{II.15})$$

$$= -P_s V_s \quad (\text{II.16})$$

$$= -P_s \mathcal{V}_s dm \quad (\text{II.17})$$

### 🔗 expression des variations énergétiques

✧ Par extensivité de l'énergie interne, nous avons

$$U(t) = U_e + U^*(t) \quad (\text{II.18})$$

$$U(t+dt) = U_s + U^*(t+dt) \quad (\text{II.19})$$

✧ Ainsi la variation d'énergie interne s'écrit, en tenant compte de l'hypothèse de stationarité,

$$\Delta U = U(t+dt) - U(t) \quad (\text{II.20})$$

$$= U_s - U_e \quad (\text{II.21})$$

$$= dm (U_s - U_e) \quad (\text{II.22})$$

✧ Les variations des autres types d'énergie s'écrivent de même

$$\Delta E_c = dm (e_{c,s} - e_{c,e}) \quad (\text{II.23})$$

$$\Delta E_p = dm (e_{p,s} - e_{p,e}) \quad (\text{II.24})$$

### 🌀 rassemblement

✧ En reprenant l'expression du premier principe II.7 ainsi que les expressions des différents termes énergétiques (II.9, II.8, II.13, II.17, II.22, II.23, II.24), nous obtenons, après division par  $dm$

$$e_{c,s} - e_{c,e} + e_{p,s} - e_{p,e} + u_s - u_e = q + w_u + P_e \mathcal{V}_e - P_s \mathcal{V}_s \quad (\text{II.25})$$

✧ En regroupant, cela nous donne

$$\left( e_{c,s} + e_{p,s} + u_s + P_s \mathcal{V}_s \right) - \left( e_{c,e} + e_{p,e} + u_e + P_e \mathcal{V}_e \right) = q + w_u \quad (\text{II.26})$$

✧ Il s'agit bien là du résultat demandé car, en vision massique,

$$h = u + P \mathcal{V} \quad (\text{II.27})$$

### 🌀 version puissance

✧ Multiplions par le débit massique  $D_m = \frac{dm}{dt}$  qui représente la masse de fluide qui transite à travers l'élément par unité de temps

$$D_m \left( e_{c,s} + e_{p,s} + u_s + P_s \mathcal{V}_s \right) - \left( e_{c,e} + e_{p,e} + u_e + P_e \mathcal{V}_e \right) = \frac{dm}{dt} \times q + \frac{dm}{dt} \times w_u \quad (\text{II.28})$$

✧ En notant  $\delta Q$  le transfert thermique reçu durant  $dt$ , nous avons, par définition du transfert thermique massique

$$\delta Q = q \times dm \quad (\text{II.29})$$

✧ Ce qui correspond à une puissance  $\mathcal{P}_{th}$

$$\mathcal{P}_{th} = \frac{\delta Q}{dt} = \frac{q dm}{dt} \quad (\text{II.30})$$

✧ Et nous retrouvons bien

$$\mathcal{P}_{th} = q \times D_m \quad (\text{II.31})$$

✧ En raisonnant de la même manière pour la puissance utile, nous avons  $\mathcal{P}_u = w_u \times D_m$  puis le résultat attendu.

## II-3 – Centrale électrique géothermique

### II.3.i – présentation

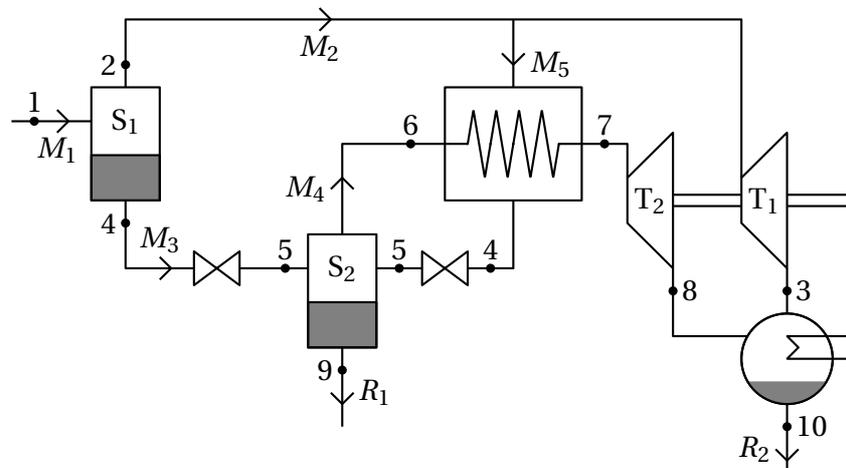
#### ★ en vrai

- ✧ Le but d'une centrale géothermique est, comme son nom l'indique, d'utiliser la « chaleur » (géo**thermie**) du sol (géo**thermie**).
- ✧ Il existe plusieurs types de centrales géothermiques.
- ✧ La plupart récupèrent de l'eau chaude directement extraite du sol pour l'envoyer dans des réseaux de chauffage urbain.
- ✧ D'autres, comme celle nous allons étudier, utilisent cette eau chaude pour faire tourner des turbines couplées à des alternateurs de manière à produire de l'électricité.
- ✧ Voici une photo de la centrale de Palinpinon (Philippines), d'une puissance de 193 MW.



### ★ le dispositif

✧ Considérons une centrale géothermique dont le schéma synoptique est le suivant.



✧ Les grandeurs  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$ ,  $M_5$ ,  $R_1$  et  $R_2$  représentent les débits massiques qui transitent.

✧ Le fonctionnement est le suivant

#### CENTRALE GÉOTHERMIQUE

La vapeur humide (titre de vapeur égal à 0,25, débit  $M_1 = 1,0 \times 10^3 \text{ kg.s}^{-1}$ ) provenant du forage est admise dans le *séparateur*  $S_1$  où règne la pression  $P_1 = 7,0 \text{ bar}$ .

De ce *séparateur*, il sort d'une part la vapeur saturante sèche qui est dirigée vers le *surchauffeur* ou la *turbine*  $T_1$  et d'autre part le liquide saturant. Ce liquide saturant, après passage dans le *détendeur*, est envoyé dans le *séparateur*  $S_2$  où règne une pression  $P_5 = 1,0 \text{ bar}$ . De ce *séparateur*, il sort d'une part la vapeur saturante sèche, dirigée vers le *surchauffeur* puis vers la turbine  $T_2$  et d'autre part le liquide saturant rejeté vers l'extérieur.

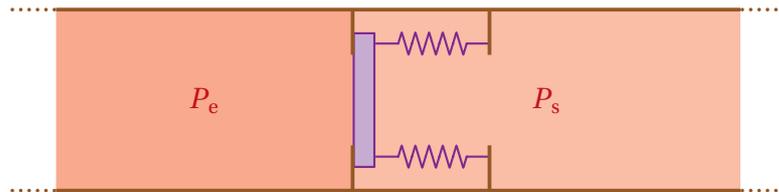
La vapeur saturante sèche sortant du *séparateur*  $S_2$  est surchauffée jusqu'à la température  $T_7 = 140 \text{ °C}$  grâce à la liquéfaction totale d'une partie de la vapeur saturante sèche provenant du *séparateur*  $S_1$ . Le liquide saturant sortant du *surchauffeur* est réintroduit dans le *séparateur*  $S_2$  après passage dans le *détendeur*.

Après passage dans les *turbines*  $T_1$  et  $T_2$ , la vapeur humide parvient au *condenseur* où la pression est maintenue à la valeur de 0,10 bar. Le liquide saturant provenant du *condenseur* est rejeté vers l'extérieur.

La puissance mécanique utile, notée  $\mathcal{P}_w$ , est disponible sur l'arbre commun aux deux *turbines*.

### ★ fonctionnement des éléments

- ✧ Voyons les différents éléments qui constituent cette centrale.
- ✧ Un *séparateur* est une simple cuve dans laquelle le fluide au repos se sépare naturellement (par gravité) entre la phase liquide qui reste en bas et la phase vapeur qui monte. C'est une sorte d'énorme ampoule à décanter.
- ✧ Un *détenteur* est un élément qui permet de diminuer la pression sans « pièce mobile ». Il suffit, pour cela d'entraver le passage du fluide avec des soupapes qui ne s'ouvrent que la différence de pression entre l'entrée et la sortie est suffisante. Dans le schéma ci-dessous, le ressort est pré-comprimé, ce qui permet d'expliquer que la pression  $P_e$  doit être plus grande que  $P_s$  pour arriver à pousser la soupape et ainsi passer à droite.



- ✧ Le *surchauffeur* n'est autre qu'un *échangeur thermique* dans lequel deux réseaux de canalisations se croisent et permettent à deux fluides d'avoir des échanges thermiques sans jamais se mélanger. Les colonnes de refroidissement en chimie sont des échangeurs thermiques entre la vapeur intéressante et de l'eau de refroidissement.
- ✧ Une *turbine* est une grande hélice (ou plutôt une série de) mise en rotation par le passage d'un fluide<sup>15</sup>. C'est son mouvement de rotation qui, couplé à un alternateur<sup>16</sup>, permet de produire l'électricité.
- ✧ Le *condenseur* est un échangeur thermique dont le rôle est de liquéfier totalement un fluide et ce à température constante<sup>17</sup>.

### ★ les hypothèses

- ✧ Les hypothèses que nous ferons sont assez classiques.
- ✧ Tout d'abord nous allons supposer que la centrale fonctionne en régime stationnaire.
- ✧ Cela implique que toutes les grandeurs sont indépendantes du temps.
- ✧ De plus, nous allons supposer que les éléments et les liaisons entre les éléments sont parfaits. Cela implique :
  - qu'il n'y a pas de diminution de pression entre le début et la fin d'un tuyau de liaison ;
  - que tous les éléments sont parfaitement calorifugés (dans le surchauffeur, les échanges thermiques se font uniquement entre les deux fluides, il n'y a aucune perte vers « l'extérieur » ;
  - les turbines fonctionnent de manière réversible.
- ✧ En revanche, nous n'allons *pas* supposer que le fluide est idéal. Nous allons plutôt utiliser les caractéristiques de l'eau réelles.
- ✧ Pour cela nous allons nous servir de la librairie CoolProp de Python. Toutes les valeurs numériques qui suivront ont été calculées avec le programme `thd01_centrale_geothermique.py`.

### ★ les objectifs

- ✧ Nous allons tout d'abord remplir le tableau suivant où  $x$  est le titre en vapeur.

15. Ici, le fluide qui met en mouvement les turbines est de la vapeur mais il existe des turbines mises en mouvement par un liquide comme celles dans les centrales hydroélectriques.

16. Voir le chapitre sur l'induction de première année.

17. Notons au passage que le terme *condenseur* est très mal choisi puisque la condensation est, physiquement, le passage de vapeur à solide.

	$P$ (bar)	$T$ (°C)	nature	$x$	$h$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						

- ✧ Cela revient à préciser l'état de l'eau partout dans la centrale.
- ✧ Enfin, grâce aux résultats précédents, nous déterminerons la puissance mécanique disponible sur l'arbre de la centrale (puissance destinée à être convertie en puissance électrique) et nous définirons une sorte de rendement.

### II-3-ii – première lecture

- ✧ La lecture du fonctionnement nous donne beaucoup d'informations.
- ✧ Reprenons lentement et complétons au fur et à mesure.

#### EXTRAIT

La vapeur humide (titre de vapeur égal à 0,25, débit  $M_1 = 1,0 \times 10^3 \text{ kg.s}^{-1}$ ) provenant du forage est admise dans le *séparateur*  $S_1$  où règne la pression  $P_1 = 7,0$  bar.

De ce *séparateur*, il sort d'une part la vapeur saturante sèche qui est dirigée vers le *surchauffeur* ou la *turbine*  $T_1$  et d'autre part le liquide saturant.

	$P$ (bar)	$T$ (°C)	nature	$x$	$h$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
1	7,0		vapeur humide	0,25		
2	7,0		vapeur saturante	1		
4	7,0		liquide saturant	0		

#### EXTRAIT

Ce liquide saturant, après passage dans le *détendeur*, est envoyé dans le *séparateur*  $S_2$  où règne une pression  $P_5 = 1,0$  bar. De ce *séparateur*, il sort d'une part la vapeur saturante sèche, dirigée vers le *surchauffeur* puis vers la turbine  $T_2$  et d'autre part le liquide saturant rejeté vers l'extérieur.

	$P$ (bar)	$T$ (°C)	nature	$x$	$h$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
5	1,0		vapeur humide			
6	1,0		vapeur saturante	1		
9	1,0		liquide saturant	0		

#### EXTRAIT

La vapeur saturante sèche sortant du *séparateur*  $S_2$  est surchauffée jusqu'à la température  $T_7 = 140$  °C grâce à la liquéfaction totale d'une partie de la vapeur saturante sèche provenant du *séparateur*  $S_1$ . Le liquide saturant sortant du *surchauffeur* est réintroduit dans le *séparateur*  $S_2$  après passage dans le *détendeur*.

	$P$ (bar)	$T$ (°C)	nature	$x$	$h$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
4	7,0		liquide saturant	0		
7	1,0	140				

## EXTRAIT

Après passage dans les *turbines*  $T_1$  et  $T_2$ , la vapeur humide parvient au *condenseur* où la pression est maintenue à la valeur de 0,10 bar. Le liquide saturant provenant du *condenseur* est rejeté vers l'extérieur.

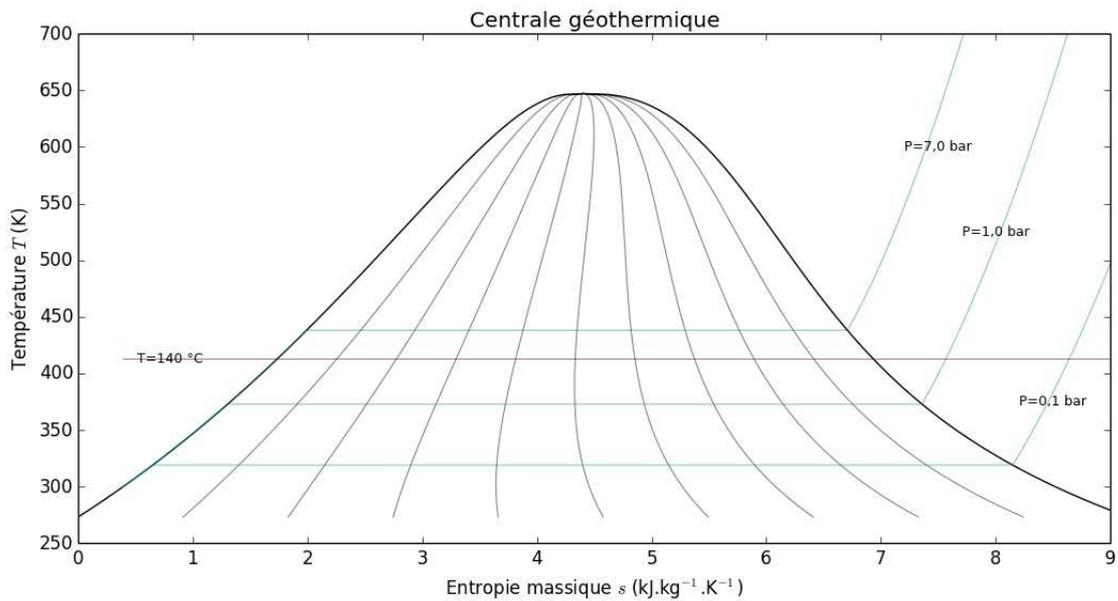
	$P$ (bar)	$T$ (°C)	nature	$x$	$h$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
3	0,10		vapeur humide			
8	0,10		vapeur humide			
10	0,10		liquide saturant	0		

✧ Finalement, rien qu'à la lecture de l'énoncé, nous avons

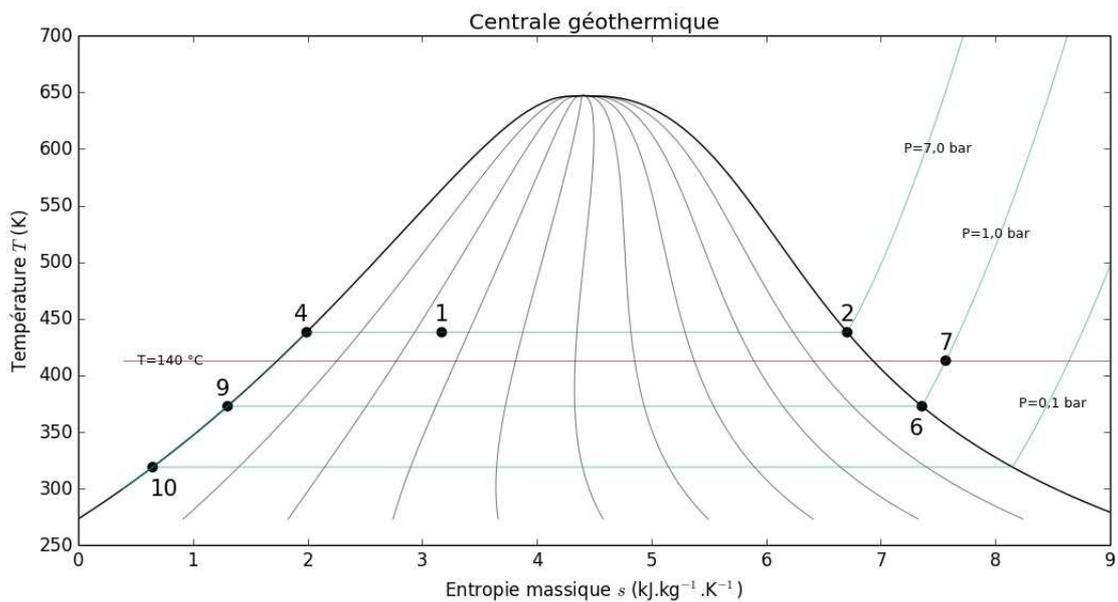
	$P$ (bar)	$T$ (°C)	nature	$x$	$h$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
1	7,0		vapeur humide	0,25		
2	7,0		vapeur saturante	1		
3	0,10		vapeur humide			
4	7,0		liquide saturant	0		
5	1,0		vapeur humide			
6	1,0		vapeur saturante	1		
7	1,0	140				
8	0,10		vapeur humide			
9	1,0		liquide saturant	0		
10	0,10		liquide saturant	0		

### II-3·iii – première analyse

- ✧ Partout où l'eau est saturante (que cela soit sous phase liquide ou sous forme vapeur) et à plus forte raison lorsque la vapeur est humide, nous savons que la connaissance de la pression implique celle de la température et réciproquement.
- ✧ Représentons le diagramme entropique de l'eau avec les isobares intéressantes (à 0,1 ; 1,0 et 7,0 bar) ainsi que l'isotherme à 140 °C. Pour nous faciliter la lecture, nous représenterons, également, les isotitres 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ... 0,9.



✧ Nous pouvons, alors, y mettre les points correspondant aux états 1, 2, 4, 6, 7, 9 et 10.



✧ Nous pouvons alors « lire » toutes les grandeurs intéressantes. Ou, plutôt, nous pouvons les demander au programme.

👉 *Remarque.* Le lecteur peut s'entraîner à la lecture du graphique à l'aide du diagramme entropique de l'eau disponible sur le site de l'auteur<sup>18</sup>

18. <http://www.matthieurigaut.net/public/docs/Ts.pdf>

	$P$ (bar)	$T$ (°C)	nature	$x$	$h$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
1	7,0	165,1	vapeur humide	0,25	1213	3,17
2	7,0	165,1	vapeur saturante	1	2763	6,71
3	0,10	46,0	vapeur humide			
4	7,0	165,1	liquide saturant	0	697	1,99
5	1,0	99,7	vapeur humide			
6	1,0	99,7	vapeur saturante	1	2674	7,36
7	1,0	140	vapeur sèche	1	2756	7,57
8	0,10	46,0	vapeur humide			
9	1,0	99,7	liquide saturant	0	417	1,30
10	0,10	46,0	liquide saturant	0	192	0,65

### II-3·iv– analyse des différents éléments

#### ★ passage par un détendeur

- ✧ Rappelons que le détendeur est un élément *sans* pièce mobile. Cela implique que le travail qu'il fournit au fluide est nul.
- ✧ Ainsi la relation fondamentale des machines en écoulement (cf. paragraphe II-2·ii) s'écrit, pour cet élément,

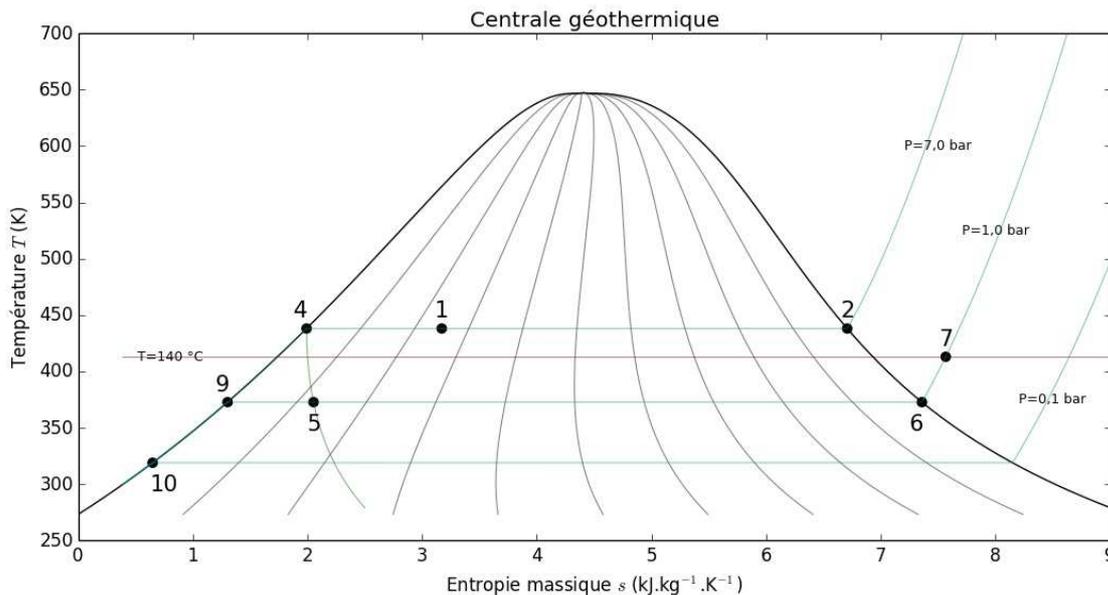
50

$$\Delta h = q \quad \text{avec} \quad \Delta h = h_5 - h_4 \tag{II.32}$$

- ✧ Dans la relation précédente nous avons, évidemment négligé les termes d'énergie cinétique et potentielle.
- ✧ De plus, par hypothèse, tous les éléments sont parfaitement calorifugés. Cela nous conduit donc à

$$h_5 - h_4 = 0 \tag{II.33}$$

- ✧ La transformation est *isenthalpique*. Cela donne, en traçant l'isenthalpe idoine



	$P$ (bar)	$T$ (°C)	nature	$x$	$h$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
4	7,0	165,1	liquide saturant	0	697	1,99
5	1,0	99,7	vapeur humide		697	

✧ Il ne reste plus qu'à lire les grandeurs intéressantes.

	$P$ (bar)	$T$ (°C)	nature	$x$	$h$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
4	7,0	165,1	liquide saturant	0	697	1,99
5	1,0	99,7	vapeur humide	0,12	697	2,05

★ passage par une turbine

✧ Puisque, par hypothèse, la transformation dans une turbine est réversible et adiabatique, nous pouvons dire qu'elle est *isentropique*.

✧ Cela implique, pour la turbine 1

$$s_2 = s_3 \tag{II.34}$$

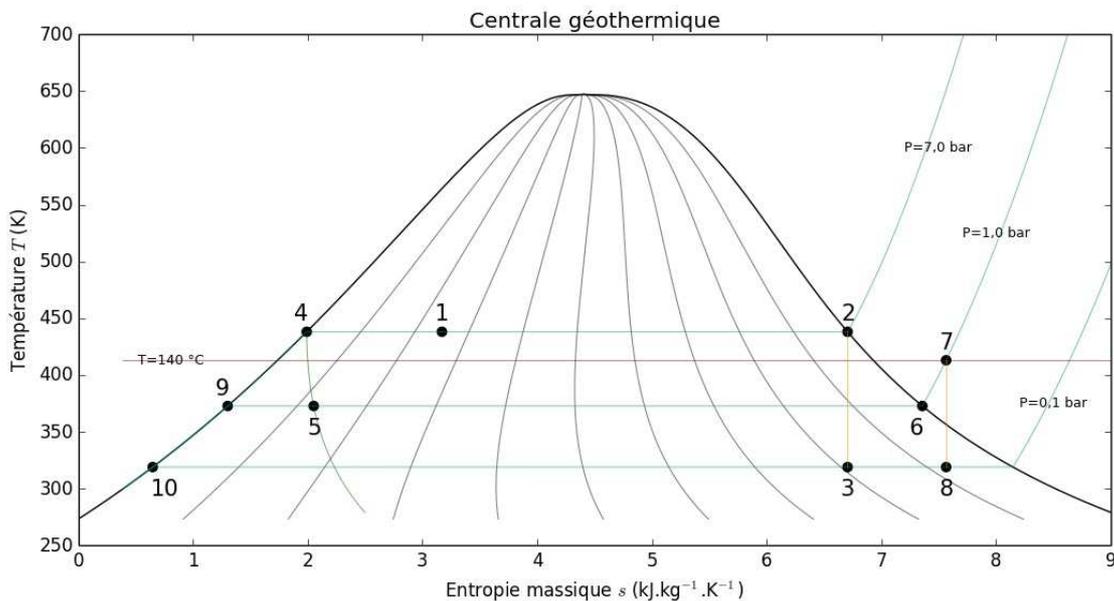
✧ Et pour la turbine 2

$$s_7 = s_8 \tag{II.35}$$

✧ Nous pouvons ainsi continuer les tableaux

	$P$ (bar)	$T$ (°C)	nature	$x$	$h$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
2	7,0	165,1	vapeur saturante	1	2763	6,71
3	0,10	46,0	vapeur humide			6,71
7	1,0	140	vapeur sèche	1	2756	7,57
8	0,10	46,0	vapeur humide			7,57

✧ Nous pouvons placer, aussi, de nouveaux points sur les diagrammes



✧ Et finir de remplir les états 3 et 8.

	$P$ (bar)	$T$ (°C)	nature	$x$	$h$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
2	7,0	165,1	vapeur saturante	1	2763	6,71
3	0,10	46,0	vapeur humide	0,81	2124	6,71
7	1,0	140	vapeur sèche	1	2756	7,57
8	0,10	46,0	vapeur humide	0,92	2398	7,57

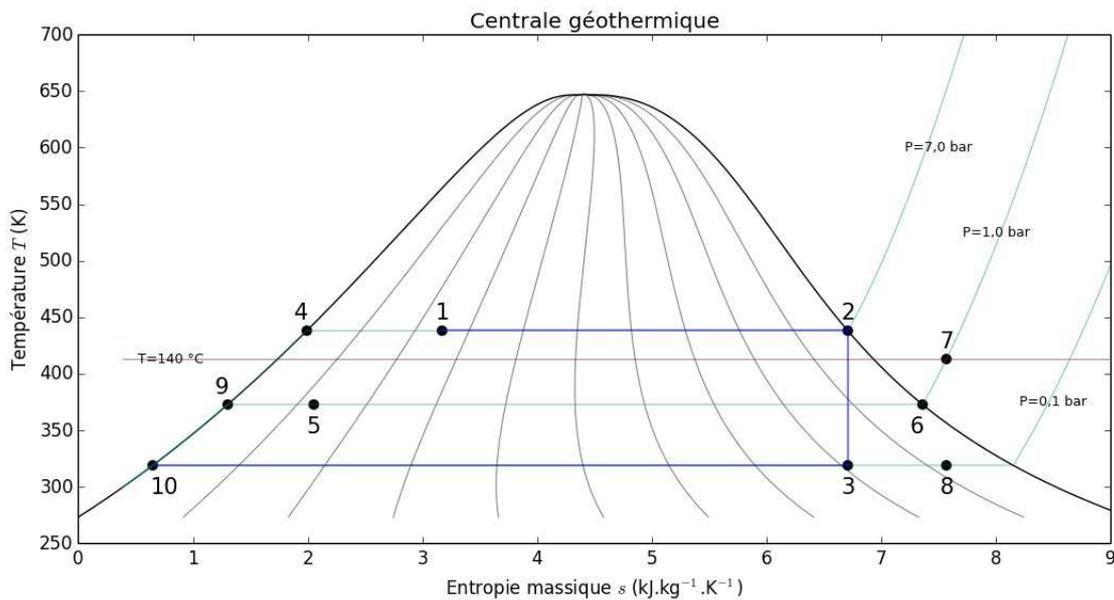
## II-3.v – récapitulation

✧ Nous voilà donc avec un tableau complété.

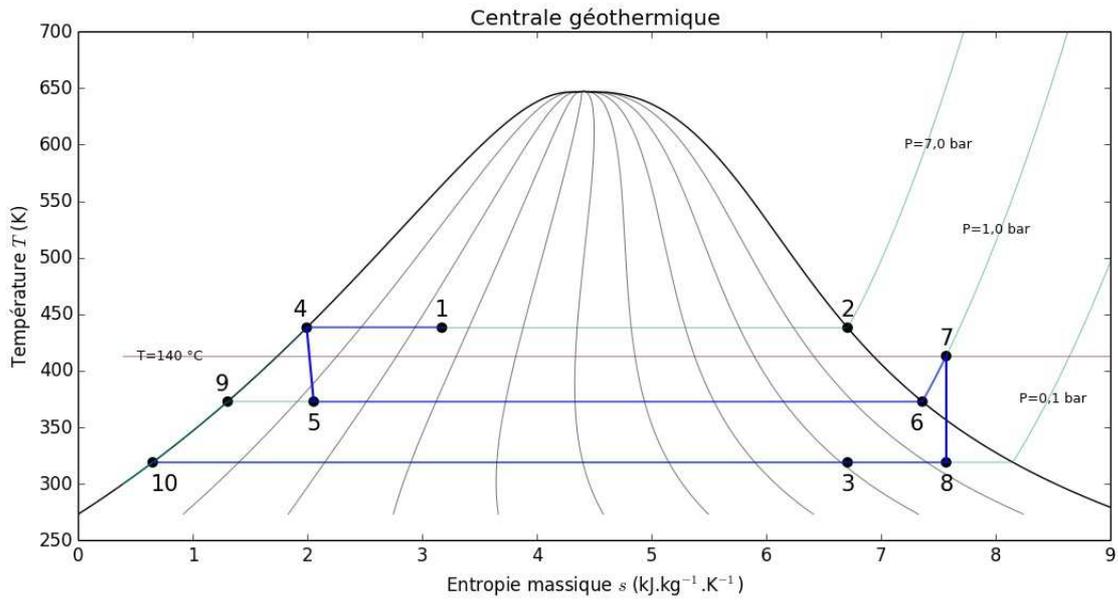
	$P$ (bar)	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	nature	$x$	$h$ ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ )	$s$ ( $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
1	7,0	165,1	vapeur humide	0,25	1213	3,17
2	7,0	165,1	vapeur saturante	1	2763	6,71
3	0,10	46,0	vapeur humide	0,81	2124	6,71
4	7,0	165,1	liquide saturant	0	697	1,99
5	1,0	99,7	vapeur humide	0,12	697	2,05
6	1,0	99,7	vapeur saturante	1	2674	7,36
7	1,0	140	vapeur sèche	1	2756	7,57
8	0,10	46,0	vapeur humide	0,92	2398	7,57
9	1,0	99,7	liquide saturant	0	417	1,30
10	0,10	46,0	liquide saturant	0	192	0,65

✧ Nous pouvons maintenant tracer les différents chemins que peut emprunter l'eau.

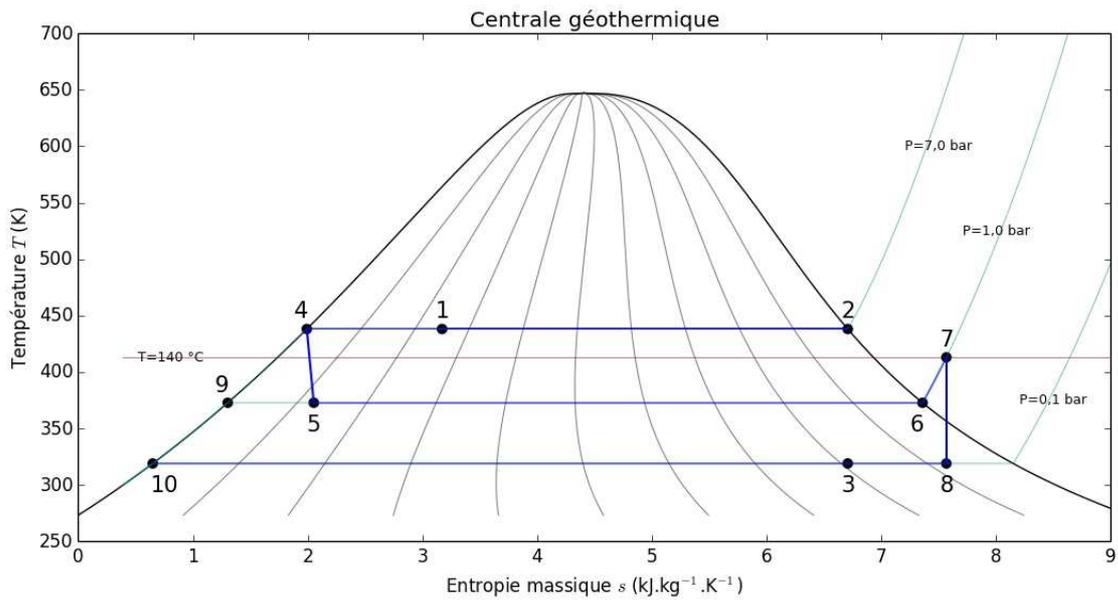
✧ Il y a tout d'abord l'eau qui fait tourner la première turbine  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 10$ .



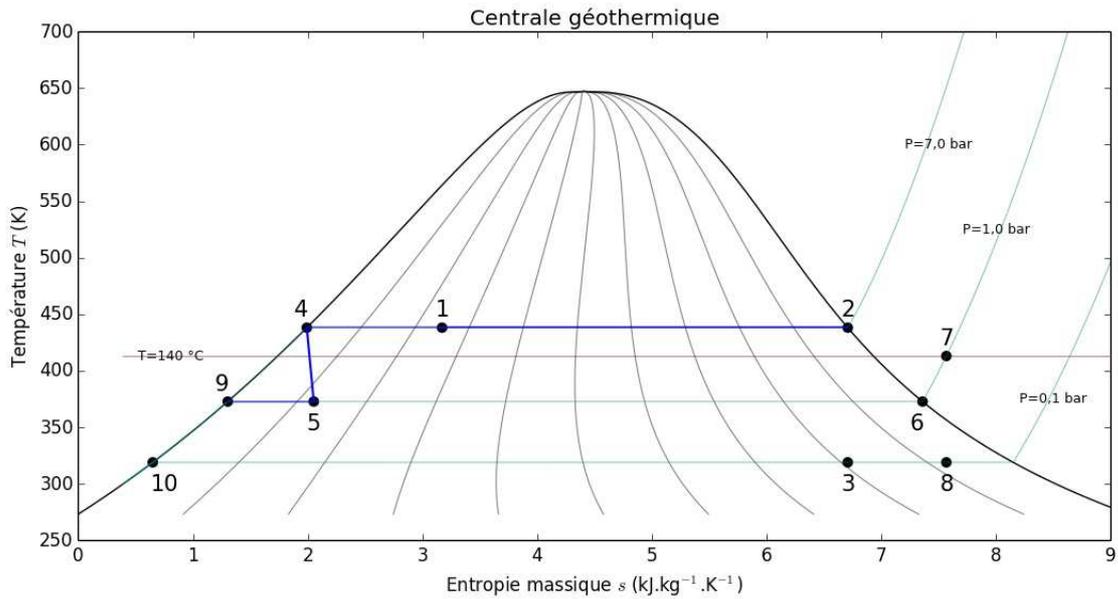
✧ Il y a ensuite l'eau qui fait tourner la deuxième turbine  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 10$ .



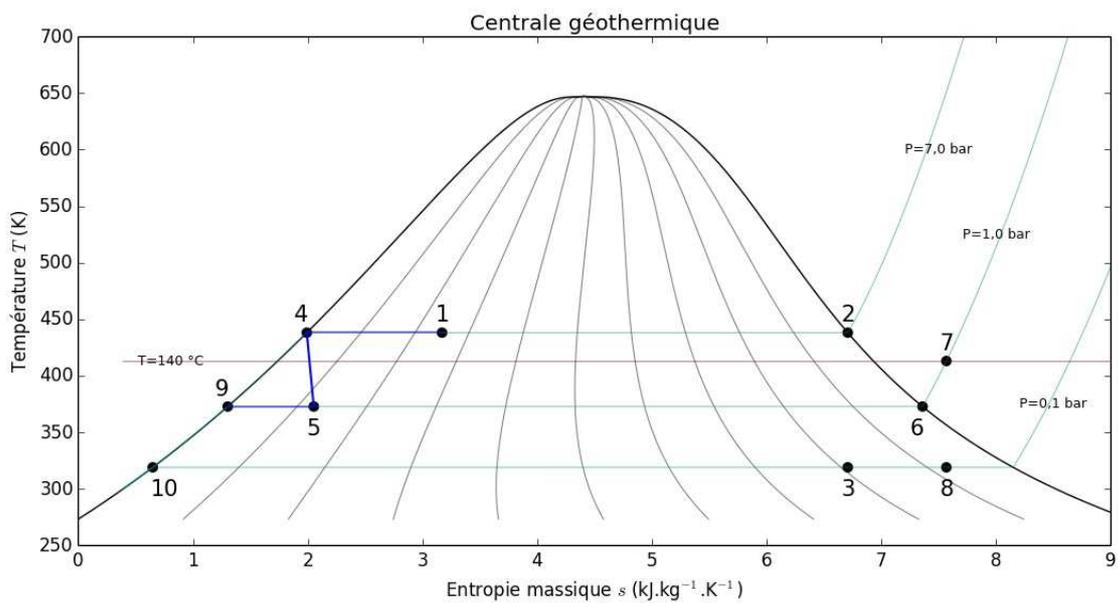
✧ Mais il y a aussi une portion de l'eau issue de la vapeur initiale qui retourne dans le surchauffeur pour aller faire tourner la deuxième turbine 1 → 2 → 4 → 5 → 6 → 7 → 8 → 10.



✧ Et même une fraction de l'eau issue de la vapeur initiale qui est rejetée 1 → 2 → 4 → 5 → 9.



✧ Et enfin il y a l'eau qui est directement rejetée 1 → 4 → 5 → 9.



### II-3.vi – puissance disponible

#### ★ débits

✧ Par définition même de ce qu'est un titre en vapeur et parce que les séparateur ne changent pas la composition du système, nous pouvons écrire directement

$$M_2 = x_1 \times M_1 \quad \text{et} \quad M_3 = (1 - x_1) \times M_1 \tag{II.36}$$

✧ Numériquement cela donne

$$M_2 = 2,5 \times 10^2 \text{ kg.s}^{-1} \quad \text{et} \quad M_3 = 7,5 \times 10^2 \text{ kg.s}^{-1} \tag{II.37}$$

✧ De même pour le séparateur S<sub>2</sub>, en faisant attention qu'y rentre le débit M<sub>3</sub> + M<sub>5</sub>

$$M_4 = x_5 \times (M_3 + M_5) \quad \text{et} \quad R_1 = (1 - x_5) \times (M_3 + M_5) \quad (\text{II.38})$$

- ✧ Nous connaissons  $x_5$  mais pas  $M_5$ ...
- ✧ Pour trouver  $M_5$ , regardons ce qui se passe dans le surchauffeur.
- ✧ Comme, globalement, le surchauffeur est calorifugé, cela implique que la puissance thermique totale reçue est nulle.
- ✧ Or cette puissance reçue est la somme de la puissance reçue par le fluide surchauffeur et le fluide surchauffé, somme qui s'écrit

$$M_4 \times (h_7 - h_6) + M_5 \times (h_4 - h_2) = 0 \quad (\text{II.39})$$

- ✧ Nous voilà avec un système de deux équations à deux inconnues

$$\begin{cases} M_4 & -x_5 M_5 & = x_5 M_3 \\ (h_7 - h_6) M_4 & + (h_4 - h_2) M_5 & = 0 \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

- ✧ Dont les solutions sont

$$M_4 = \frac{x_5 \times (h_4 - h_2)}{h_4 - h_2 + x_5 (h_7 - h_6)} \times M_3 \quad \text{et} \quad M_5 = -\frac{x_5 \times (h_7 - h_6)}{h_4 - h_2 + x_5 (h_7 - h_6)} \times M_3 \quad (\text{II.41})$$

- ✧ Numériquement

$$M_4 = 93 \text{ kg.s}^{-1} \quad \text{et} \quad M_5 = 3,7 \text{ kg.s}^{-1} \quad (\text{II.42})$$

- ✧ Et ainsi nous avons

$$R_1 = 6,6 \times 10^2 \text{ kg.s}^{-1} \quad (\text{II.43})$$

- ✧ Il ne reste plus, finalement que

$$R_2 = M_1 - R_1 \quad \rightsquigarrow \quad R_2 = 3,4 \times 10^2 \text{ kg.s}^{-1} \quad (\text{II.44})$$

### ★ puissance totale

- ✧ D'après la relation fondamentale des machines à écoulement, nous avons, pour chaque turbine, une relation du type

$$D_m \times (h_s - h_e) = \mathcal{P}_u \quad (\text{II.45})$$

- ✧ Cela donne, ici, pour la turbine T2

$$M_4 \times (h_8 - h_7) = \mathcal{P}_2 \quad (\text{II.46})$$

- ✧ Quant à la turbine T1, en faisant attention au débit qui la traverse, nous avons

$$(M_2 - M_5) \times (h_3 - h_2) = \mathcal{P}_1 \quad (\text{II.47})$$

- ✧ Numériquement, cela donne

$$\mathcal{P}_1 = -157 \text{ MW} \quad \text{et} \quad \mathcal{P}_2 = -33,4 \text{ MW} \quad (\text{II.48})$$

- ✧ Soit un total de

$$\mathcal{P}_{\text{tot}} = \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 = -191 \text{ MW} \quad (\text{II.49})$$

- ✧ Le fait que la puissance soit négative est normal puisque le but de l'installation est de *fournir* de l'énergie.

### II.3.vii – rendement

#### ★ puissance perdue totale

- ✧ Calculer la puissance perdue par le fluide ne pose pas de problème, il suffit de regarder les rejets  $R_1$  et  $R_2$  pour lesquels l'eau est dans les états respectifs 9 et 10.
- ✧ Cela donne, pour le séparateur  $S_2$

$$\mathcal{P}_{\text{perdue},1} = R_1 \times (h_9 - h_1) = -526 \text{ MW} \quad (\text{II.50})$$

- ✧ Là aussi la puissance est négative et, là aussi, c'est normal puisque le fluide (l'eau) *perd* de l'énergie.
- ✧ Pour ce qui est rejeté suite au condenseur, nous avons

$$\mathcal{P}_{\text{perdue},2} = R_2 \times (h_{10} - h_1) = -351 \text{ MW} \quad (\text{II.51})$$

- ✧ Et ainsi

$$\mathcal{P}_{\text{perdue,tot}} = \mathcal{P}_{\text{perdue},1} + \mathcal{P}_{\text{perdue},2} = -876 \text{ MW} \quad (\text{II.52})$$

#### ★ rendement

- ✧ Il n'est pas évident de pouvoir vraiment parler de rendement ici puisque la centrale tire son énergie directement de la Terre sans, véritablement, qu'il n'y ait d'énergie coûteuse ici.
- ✧ En revanche, nous pouvons quand même quelle *proportion* d'énergie a été convertie.
- ✧ Cela donne, de manière évidente

$$\eta = \frac{\mathcal{P}_{\text{tot}}}{\mathcal{P}_{\text{perte,tot}}} = 21,7 \% \quad (\text{II.53})$$

#### ★ interprétation

- ✧ En imaginant que l'eau suive véritablement un cycle, c'est-à-dire qu'elle est réinjectée sous la Terre, que celle-ci la réchauffe et qu'elle resserve après, nous pouvons tenter de comparer ce rendement à celui d'une machine de CARNOT qui fonctionnerait entre les températures minimale et maximale.
- ✧ Ici, avec  $T_{\text{max}} = 165 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{min}} = 46 \text{ }^\circ\text{C}$ , nous trouvons

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}}} = 27,1 \% \quad (\text{II.54})$$

- ✧ Nous avons donc là une centrale dont le fonctionnement est très bon.
- ✧ Une question reste ouverte : 876 MW sont perdus par l'eau, 191 MW font tourner les turbines. Où sont donc passés les 685 MW perdus ?
- ✧ Il est étonnant de constater que de l'énergie est perdue alors que tous les éléments sont calorifugés.
- ✧ Tous ? Non... Le *dernier* élément, le condenseur, celui situé après les turbines, n'est *pas* calorifugé et c'est lui qui va absorber toute cette énergie.
- ✧ Pour ne pas « perdre » inutilement cette énergie, il est envisageable de la transmettre à un réseau d'eau chaude urbain comme cela se pratique dans certaines villes.

## Compétences du chapitre

Les compétences à vocation essentiellement expérimentale sont indiquées en italique.

### Première année

#### THERMODYNAMIQUE – 1. Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre

- ✧ Échelles microscopique, mésoscopique, et macroscopique. Libre parcours moyen.
  - 1 Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. Connaître quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens. [11,13]
- ✧ Description des caractères généraux de la distribution des vitesses moléculaires d'un gaz (homogénéité et isotropie). Vitesse quadratique moyenne. Pression cinétique.
  - 2 Utiliser un modèle unidirectionnel avec une distribution discrète de vitesse pour montrer que la pression est proportionnelle à la masse des particules, à la densité particulaire et à la vitesse quadratique moyenne au carré.
- ✧ Température cinétique. Exemple du gaz parfait monoatomique :  $E_c = 3/2 k_B T$ .
  - 3 Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait. [10]
- ✧ Système thermodynamique.
  - 4 Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.
- ✧ État d'équilibre d'un système soumis aux seules forces de pression. Pression, température, volume, équation d'état. Grandeur extensive, grandeur intensive. Exemples du gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible.
  - 5 Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.
  - 6 Dédire une température d'une condition d'équilibre thermique.
  - 7 Connaître quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température.
  - 8 Connaître et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits. [11]
- ✧ Énergie interne d'un système. Capacité thermique à volume constant dans le cas du gaz parfait.
  - 9 Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température.
  - 10 Savoir que  $U_m = U_m(T)$  pour un gaz parfait. [11]
- ✧ Énergie interne et capacité thermique à volume constant d'une phase condensée considérée incompressible et indilatable.
  - 11 Savoir que  $U_m = U_m(T)$  pour une phase condensée incompressible et indilatable. [17]
- ✧ Approximation des phases condensées peu compressibles et peu dilatables.
  - 12 Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales.
- ✧ Du gaz réel au gaz parfait.
  - 13 Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de CLAPEYRON ou d'AMAGAT.
- ✧ Corps pur diphasé en équilibre. Diagramme de phases ( $P,T$ ). Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de CLAPEYRON ( $P,\nu$ ), titre en vapeur.

- 14 Analyser un diagramme de phase expérimental ( $P, T$ ).
- 15 Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.
- 16 Positionner les phases dans les diagrammes ( $P, T$ ) et ( $P, v$ ). [25,26]
- 17 Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme ( $P, v$ ).
- 18 Expliquer la problématique du stockage des fluides.
- 19 *Mettre en œuvre un protocole expérimental d'étude des relations entre paramètres d'état d'un fluide à l'équilibre (corps pur monophasé ou sous deux phases)*

✧ Équilibre liquide-vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte.

- 20 Utiliser la notion de pression partielle pour adapter les connaissances sur l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur au cas de l'évaporation en présence d'une atmosphère inerte.

## Thermodynamique – 2. Énergie échangée par un système au cours d'une transformation

✧ Transformation thermodynamique subie par un système.

- 21 Définir le système.
- 22 Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur pour déterminer l'état d'équilibre final.
- 23 Utiliser le vocabulaire usuel : évolutions isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme. [17]

✧ Travail des forces de pression. Transformations isochore, monobare.

- 24 Calculer le travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable. [19]
- 25 Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de CLAPEYRON.

✧ Transfert thermique. Transformation adiabatique. Thermostat, transformations monotherme et isotherme.

- 26 Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement. [12]
- 27 Identifier dans une situation expérimentale le ou les systèmes modélisables par un thermostat.
- 28 Proposer de manière argumentée le modèle limite le mieux adapté à une situation réelle entre une transformation adiabatique et une transformation isotherme.

## Thermodynamique – 3. Premier principe. Bilans d'énergie

✧ Premier principe de la thermodynamique :  $\Delta U + \Delta Ec = Q + W$

- 29 Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail  $W$  et transfert thermique  $Q$ .
- 30 Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.
- 31 Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange. [12]
- 32 Calculer le transfert thermique  $Q$  sur un chemin donné connaissant le travail  $W$  et la variation de l'énergie interne  $\Delta U$ .
- 33 *Mettre en œuvre un protocole expérimental de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique (capacité thermique, enthalpie de fusion...).*

✧ Enthalpie d'un système. Capacité thermique à pression constante dans le cas du gaz parfait et d'une phase condensée incompressible et indilatable.

34 Exprimer l'enthalpie  $H_m(T)$  du gaz parfait à partir de l'énergie interne. [22]

35 Comprendre pourquoi l'enthalpie  $H_m$  d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable  $T$ . [17]

36 Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final. [20]

37 Connaître l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.

✧ Enthalpie associée à une transition de phase : enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, enthalpie de sublimation.

38 Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases. [32]

### Thermodynamique – 4. Deuxième principe. Bilans d'entropie

✧ Deuxième principe : fonction d'état entropie, entropie créée, entropie échangée.  $\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{créé}}$  avec  $S_{\text{ech}} = \sum Q_i/T_i$ .

39 Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique. Relier l'existence d'une entropie créée à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité. [15]

40 Approche documentaire : interpréter qualitativement l'entropie en terme de désordre en s'appuyant sur la formule de BOLTZMANN.

✧ Variation d'entropie d'un système.

41 Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.

42 Exploiter l'extensivité de l'entropie.

✧ Loi de LAPLACE.

43 Connaître la loi de LAPLACE et ses conditions d'application. [23]

✧ Cas particulier d'une transition de phase.

44 Connaître et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase :  $\Delta h_{12}(T) = T \Delta s_{12}(T)$ . [32]

### Thermodynamique – 5. Machines thermiques

✧ Application du premier principe et du deuxième principe aux machines thermiques cycliques dithermes : rendement, efficacité, théorème de CARNOT.

45 Donner le sens des échanges énergétiques pour un moteur ou un récepteur thermique ditherme. [34,34,35]

46 Analyser un dispositif concret et le modéliser par une machine cyclique ditherme.

47 Définir un rendement ou une efficacité et la relier aux énergies échangées au cours d'un cycle. [34,35,35]

48 Justifier et utiliser le théorème de CARNOT.

49 Citer quelques ordres de grandeur des rendements des machines thermiques réelles actuelles.

✧ Exemples d'études de machines thermodynamiques réelles à l'aide de diagrammes ( $P,h$ ).

50 Utiliser le 1er principe dans un écoulement stationnaire sous la forme  $h_2 - h_1 = w_u + q$ , pour étudier une machine thermique. [48]

## Deuxième année

### THERMODYNAMIQUE – 1. Systèmes ouverts en régime stationnaire

✧ Premier et deuxième principes de la thermodynamique pour un système ouvert en régime stationnaire, dans le seul cas d'un écoulement unidimensionnel dans la section d'entrée et la section de sortie.

- 51 Établir les relations  $\Delta h + \Delta e = w_u + q$  et  $\Delta s = s_e + s_c$  et les utiliser pour étudier des machines thermiques réelles à l'aide de diagrammes thermodynamiques  $(T,s)$  et  $(P,h)$ . [39]