

## CHAPITRE I : Rappels de Thermodynamique

### I. Introduction

La thermodynamique est définie comme la science des machines thermiques ou encore comme la science des grands systèmes en équilibre, elle étudie le comportement de la matière face aux échanges énergétiques et de matière avec le milieu extérieur. Cela revient à étudier les processus d'échange de chaleur et de conversion d'énergie.

On distingue deux aspects de la thermodynamique : la thermodynamique classique qui concerne la matière, ses propriétés et ses échanges à échelle globale ou macroscopique et la thermodynamique statistique qui concerne les échanges à échelle de l'atome ou de la molécule et leur répartition en fonction des changements et équilibres provoqués.

### I-1- Définitions

#### I-1-1. La matière

la matière ou substance est l'ensemble formé par un groupement de molécules et atomes, elle peut être sous trois formes classiques qu'on appelle états de la matière : solide, liquide et gaz ou vapeur.

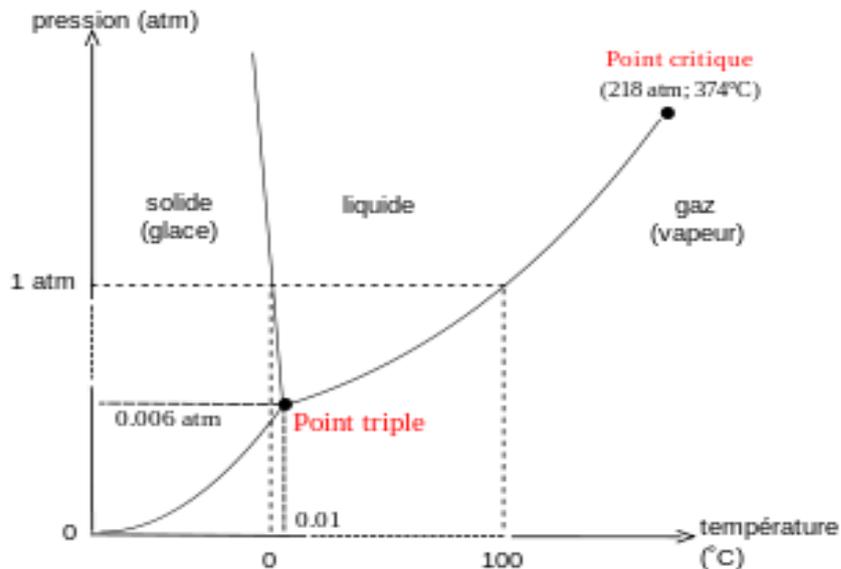
il existe toutefois d'autres formes plus complexes : état plasma ( gaz ionisé), état supercritique ( pas de distinction entre liquide et gaz au delà d'une certaine pression), le superfluide (condensat par refroidissement des atomes au laser), les métaux de Jahn-Teller (à la fois isolant et superconducteur)...

Nous nous limiterons donc aux trois phases courantes, ces phases sont déterminées par le comportement de la matière et de sa cohérence définie par les lois de la physique :

- solide : la matière est un ensemble compacté de molécules formant un bloc plus ou moins homogène occupant un volume propre quasiment incompressible caractérisé par une viscosité infinie et une densité élevée.
- liquide : la matière est composée toujours d'un ensemble d'atomes et molécules mais faiblement liés ce qui leur confère une facilité de déformation plus importante que celle du solide. l'espace entre les molécules reste toutefois très faible, le liquide est très peu compressible, sa viscosité est élevée et sa densité également, ces deux quantités dépendent de la température. le liquide

n'as pas de volume propre, il prend la forme du contenant, il est caractérisé par la tension superficielle aux bords du récipient.

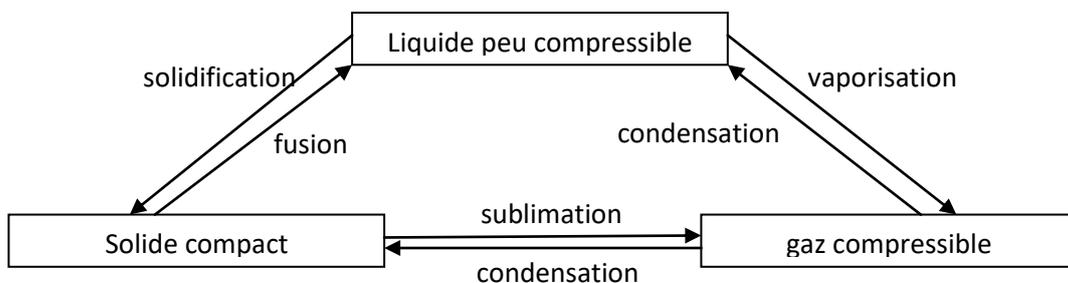
- gaz ( ou vapeur ) : la matière composée de molécules ne possède pas de volume ou de forme propres, l'espace entre molécules est important car elles sont très très peu liées, donc les gaz sont compressibles et miscibles, leur densité ainsi que leur viscosité sont faibles, le comportement du gaz est étroitement lié à la pression et à la température.



**Fig1. Diagramme des phases**

- ✓ le point triple représente la coexistence des trois phases en même temps
- ✓ le point critique représente le point où le fluide devient superfluide et la distinction entre gaz et liquide disparaît (même densité).

Les changements de phase sont observés quand en fonction d'une variation de la température et / ou de la pression, la substance change d'état.



**Fig2. Changements de phase**

### I-1-2. Les propriétés de la matière

- a) La température T: la température est une quantité qui n'est pas mesurable dans le sens où elle représente uniquement une référence de l'état d'agitation moléculaire des molécules connue aussi par l'appellation d'agitation thermique, plus la matière est réchauffée plus les molécules s'agitent et la température est élevée et plus la matière est refroidie plus les molécules se figent et la température est basse.

La température est déterminée par une échelle, la plus usuelle est celle de Celsius prenant comme référence le comportement de l'eau à la pression atmosphérique : le « zéro » degré ou 0°C correspond au début du changement de phase glace-liquide et le 100°C correspond au début du changement de phase liquide- vapeur.

En thermodynamique, on utilise pour des raisons de commodité mathématique l'échelle Kelvin ou température absolue T:  $0 \text{ K} = 0^\circ\text{C} + 273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ , la valeur de 273,15 °C représente l'inverse du coefficient de dilatation thermique de la matière ( $1/\alpha$ ).

- b) La pression p: représente la force exercée sur une surface unitaire d'un corps, la matière étant délimitée par une enveloppe, la pression représente une propriété très importante en thermodynamique. Son unité est le Pascal,  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ , ou usuellement le bar ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ) ou encore l'atmosphère ( $1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$ )
- c) La viscosité dynamique  $\mu$ : est la propriété des corps liée à leur résistance au mouvement, elle représente le coefficient de proportionnalité entre la force de cisaillement ou frottement et le gradient de vitesse. A priori, elle très élevée voir infinie pour un solide, son unité est le Pa.s.
- d) La densité ou masse volumique  $\rho$ : est le rapport entre la masse de la matière et le volume qu'elle occupe, les gaz sont très peu denses par rapport aux liquides et solides. l'unité dans le système international SI est le  $\text{kg/m}^3$ .

On définit également la densité d par le rapport sans dimensions entre la masse volumique du corps à celle d'un corps de référence (l'eau pour les liquides et l'air pour les gaz).

- e) Le gaz parfait : est un gaz composé de très peu de matière ce qui lui confère une masse volumique très faible et donc une pression aussi faible, ce type de gaz est fortement compressible, les molécules sont indépendantes et n'interagissent que très très faiblement par chocs.
- f) Le gaz réel : c'est un gaz plus dense que le gaz parfait, les forces d'interaction entre molécules ne sont pas négligeables et sa compressibilité est plus faible, ce gaz à la propriété de pouvoir se liquéfier sous certaines conditions, on les appelle aussi les gaz liquéfiables.

### I-1-3. La notion de système thermodynamique :

Un système délimite des frontières pour une ou plusieurs substances formant une partie de matière, les séparant du milieu extérieur et est défini par des paramètres thermodynamiques d'état. Entre le système thermodynamique et le milieu extérieur peuvent exister des échanges de masse et d'énergie, l'énergie est échangée sous forme mécanique ( travail) ou thermique ( chaleur). On distingue plusieurs types de systèmes :



Fig3. Système thermodynamique

Système	Isolé	Ouvert	Fermé
Echange matière	non	oui	non
Echange énergie	non	oui	oui

\*le système isolé est adiabatique et rigide : défini par une enveloppe adiabatique (  $Q = 0$ ) et indéformable (  $W = 0$ ) ex : calorimètre, thermos.

### I-1-4. Paramètres ou variables d'état, fonction d'état et équation d'état :

La matière ou substance contenue dans un système thermodynamique est définie par des variables mesurables et grandeurs indépendantes ou non qui permettent de définir son état telles que pression, température, densité, volume, nombre de moles, énergie interne, enthalpie. Une variable intensive est indépendante de la quantité de matière du système contrairement à la variable extensive qui est proportionnelle à la quantité de matière.

Ces variables peuvent être exprimées dans une même équation d'état:

$$F(m, p, T, V, U, \dots) = 0$$

La fonction d'état est une quantité thermodynamique dépendante des variables d'état et de l'état macroscopique de la matière, sa variation entre différents états ne dépend pas du chemin suivi, par exemple, l'énergie interne  $U$ , l'enthalpie  $H$ , l'entropie  $S$ ... par contre le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état.

La différentielle des fonctions d'état est une différentielle exacte.

### I-1-5. Equation d'état d'un gaz parfait:

L'équation d'état d'un gaz parfait est une relation liant les différentes variables thermodynamiques du gaz, elle a été définie grâce aux travaux de Boyle- Mariotte et Guy-Lussac, elle est exprimée par :

$$PV = nRT$$

Avec p la pression du gaz en Pa

V le volume occupé en m<sup>3</sup>

n le nombre de moles en mol

R la constante universelle des gaz parfaits dont la valeur est : 8.314 J/mol.k

T la température absolue du gaz en degré k

Pour un gaz réel, les forces d'interactions et le volume propre des molécules ne sont pas négligeables dans l'équation d'état, à l'exemple du modèle de Van Der Waals :

$$(P+an^2/V^2)(V-nb) = nRT$$

a est une pression de cohésion entre molécules

nb volume propre des molécules

Quelques relations nécessaires :

- équation d'état du gaz parfait en termes de masse :  $PV = m r T$

avec m la masse du gaz et r la constante du gaz ( $r = R/M$ , M étant la masse molaire du gaz)

- relation entre les capacités calorifiques du gaz parfait et la constante universelle et le coefficient adiabatique :  $R = C_p - C_v$  et  $\gamma = C_p/C_v$

### I-2. Energie Interne U en cal ou J:

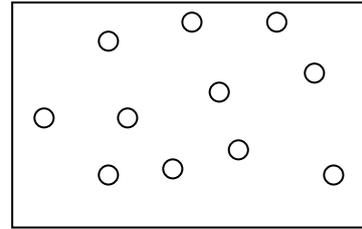
L'énergie interne est l'énergie contenue dans une substance ou système, c'est la somme des énergies cinétiques (vibrations) et potentielles (interactions) des atomes et molécules, elle dépend de la température (agitation moléculaire).

C'est une fonction d'état extensive (proportionnelle à la masse) donnée pour un gaz parfait par:

$$dU = n C_v dT, \text{ cal ou Joule}$$

n : nombre de moles du gaz

$C_v$  : capacité calorifique à volume constant



### I-3. Le travail W en J ou KJ :

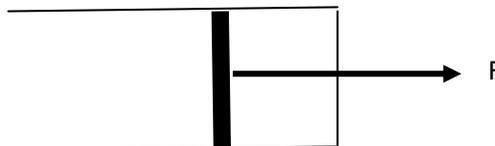
Le travail est une énergie échangée avec le milieu extérieur d'une manière ordonnée (ex : énergie mécanique grâce au déplacement d'un piston avec un mouvement ordonné des atomes et molécules). Le travail dépend du chemin suivi, ce n'est pas une fonction d'état).

on distingue :

- le travail volumétrique (ou de transvasement) W lié à l'application de la force de pression sur l'enveloppe :

$$\delta W = -pdV \quad (V : \text{volume du gaz}),$$

C'est une force par un déplacement :  $F \cdot x$  (formule appliquée pour les solides). Le signe détermine le sens de déplacement par convention, une compression correspond à un travail positif et une détente à un travail négatif.



- le travail technique  $W_t$  : c'est une énergie mécanique transmise ou reçue par le fluide dans les systèmes ouverts (machines alternatives, turbomachines, fluide en écoulement) :

$$\delta W_t = Vdp$$

- le travail de frottement

$W_f$  : c'est l'énergie mécanique dissipée par frottements.

#### **I-4. La chaleur Q en cal ou Kcal :**

La chaleur est la deuxième forme d'échange d'énergie entre un corps ou un système et le milieu extérieur, elle peut être :

- Chaleur sensible : liée à une variation de température entre deux états thermodynamiques

$$\delta Q = n C dT, \text{ cal}$$

C : capacité calorifique du corps

- Chaleur latente de changement de phase : cette chaleur est échangée à température et pression constantes, elle est reçue ou cédée pour transformer l'état de la substance

$$Q = m.L, \text{ cal}$$

m étant la masse du corps (kg), L sa chaleur latente de changement de phase (cal/kg).

- Chaleur latente de combustion : cette chaleur ne peut être obtenue que pour des substances combustibles possédant un pouvoir calorifique  $P_c$ , elle est égale à :

$$Q = m.P_c, \text{ cal}$$

#### **I-5. L'enthalpie H en cal ou J**

L'enthalpie représente l'énergie totale d'un système, c'est la somme de l'énergie interne et de l'énergie élastique du corps.

L'énergie élastique  $P.V$  intervient lors de la déformation élastique d'un corps sous l'effet de la pression pour un gaz ou liquide.

$$H = U + P.V$$

## Chapitre II : Cycles Thermodynamiques

### II-1. Introduction

Un cycle thermodynamique est une succession de transformations thermodynamiques débutant d'un état d'équilibre thermodynamique et revenant au même état.

Donc, durant un cycle thermodynamique, toutes les fonctions d'état restent invariables, les échanges du système avec le milieu extérieur sont les échanges énergétiques sous forme de chaleur et/ou de travail, ces deux quantités ne dépendent que du chemin suivi.

### II-2. Les principes de la thermodynamique

Afin de comprendre et d'étudier les cycles thermodynamiques, il faut connaître les lois de la thermodynamique appelées principes ainsi que les transformations thermodynamiques, commençons par les principes :

**II-2-1. Le principe « 0 » :** ce principe concerne l'équilibre thermique, en effet, si on met en contact deux corps à températures différentes, la chaleur va se déplacer du chaud vers le froid jusqu'à atteindre une température d'équilibre pour les deux corps. La température d'équilibre finale dépend des températures initiales, des masses et capacités calorifiques des deux corps.

Quand il s'agit d'un corps mis en contact avec une source de chaleur (thermostat), la température d'équilibre atteint la température de la source.

### II-2-2. Le 1<sup>er</sup> Principe :

Ce principe postule que les transferts énergétiques que subit un système puisent dans son énergie interne et sont échangés avec le milieu extérieur sous forme mécanique (travail) et / ou thermique (chaleur) selon l'équation différentielle suivante :

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

Toute variation de l'énergie interne du système est due à un échange de travail et / ou de chaleur, la somme algébrique prend en compte le sens conventionnel de l'échange (+) ou (-).

- ❖ Formulation du principe par rapport aux machines thermiques : « le moteur perpétuel de 1<sup>ère</sup> espèce est impossible » ou en d'autres termes, un moteur sans au moins une source de chaleur est impossible.

### II-2-3. Le 2<sup>ème</sup> Principe :

Contrairement au 1<sup>er</sup> principe qui est quantitatif, le 2<sup>ème</sup> principe est qualitatif et il exprime la possibilité d'existence ou non de la transformation ainsi que son impact sur le milieu extérieur ou sur le système. il distingue entre transformations réversibles et irréversibles :

- une Tr. réversible a lieu quand la matière peut subir une transformation dans un sens et revenir dans le sens opposé sur le même chemin. la quantité de chaleur échangée entre l'aller et le retour est nulle ainsi que le travail, donc le milieu extérieur ainsi que la matière après l'aller et le retour ne subissent aucune modification.
- une Tr. irréversible a lieu si la matière subit une transformation dans un sens mais ne peut pas revenir au même état sur le même chemin : la quantité de chaleur après l'aller-retour n'est pas nulle ainsi que le travail, donc il ya eu modification par rapport à l'état initial.
- **Notion d'entropie S** : l'entropie est une grandeur thermodynamique extensive qui permet de mesurer le degré d'irréversibilité d'une transformation définie par :

$$dS = \delta Q/T$$

Cette grandeur est une fonction d'état donc c'est une différentielle exacte.

L'entropie de l'univers est l'entropie du système + l'entropie du milieu extérieur, sa variation peut être nulle (si elle est réversible) ou augmente (si elle est irréversible), elle exprime son degré de désordre :

$$\Delta S_{\text{univers}} \geq 0$$

- ❖ Formulation du principe par rapport aux machines thermiques : « le moteur perpétuel de 2<sup>ème</sup> espèce est impossible » ou en d'autres termes, un moteur monotherme est impossible, (il faut au moins deux sources de chaleur pour réaliser un moteur thermique).

### II-2-4. Le 3<sup>ème</sup> Principe (principe de Nernst):

Ce principe postule que l'entropie d'un système est nulle à 0 K !

En effet, l'entropie exprime le désordre d'un corps, ce désordre augmente avec l'augmentation de l'agitation moléculaire, plus la température baisse plus les molécules s'agitent moins jusqu'à devenir figées à 0K. À cette température, l'entropie S est prise égale à 0.

### II-3. Cycles thermodynamiques

En vertu des principes de la thermodynamique et des transformations que peut subir une substance pour effectuer une fonction, on peut distinguer différents types de cycles :

- des cycles monophasiques où la substance ne change pas de phase durant le cycle : dans ces cycles généralement moteur, le fluide est à l'état gazeux assimilé souvent à un gaz parfait.
- des cycles diphasiques ou la substance change de phase selon les besoins des échanges énergétiques et revient à son état de départ dans le cycle : l'agent thermodynamique subit un changement de phase liquide-vapeur, tels que les cycles réfrigérateurs (utilisant les fluides frigorigènes) ou dans les turbines à vapeur (utilisant l'eau)
- des cycles moteurs ou le fluide produit un travail mécanique fourni au milieu extérieur : moteur à combustion interne, turbine à gaz, turbine à vapeur, ...
- des cycles récepteurs ou le fluide consomme un travail pour pomper de la chaleur et la restituer à la source de chaleur : pompes à chaleur, machines frigorifiques, ...

#### II-3-1. Machine de Carnot

Le cycle de Carnot est un cycle idéal où toutes les transformations sont réversibles, d'après les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> principes de thermodynamique, un cycle est réalisé entre au moins deux sources de chaleur, source chaude et source froide.

- fonctionnement du cycle de Carnot : il est composé de deux isothermes et de deux adiabatiques
- le fluide gazeux subit une compression adiabatique qui fait monter sa pression et sa température à un niveau lui permettant de récupérer une quantité de chaleur  $Q_1$  de la source chaude (SC) lors d'une première détente isotherme, quand le gaz finit de recevoir de la chaleur, la détente se poursuit d'une manière adiabatique, un fois la température atteint son niveau le plus bas (SF), la compression isotherme commence avec dégagement de chaleur  $Q_2$  vers la source froide (SF).

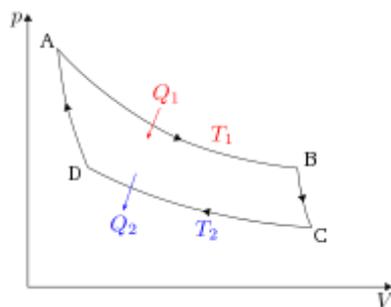


Diagramme de Clapeyron

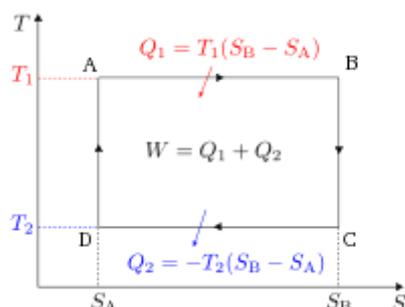


Diagramme entropique

- le théorème de Carnot stipule qu'aucune machine thermique ne peut être plus efficace que la machine de Carnot fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur.
- le cycle Carnot inverse correspond à un fonctionnement récepteur de la machine.

### II-3-2. Performance de la machine de Carnot

- Pour un moteur, le rendement  $\eta$  est le rapport entre le travail fourni par le système et la chaleur consommée ( $Q_1$ ) et il vient :

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_{S.F}}{T_{S.C}} < 1$$

On remarquera qu'un rendement égal à 1 exige soit une source froide à  $T_2 = 0$  K, soit une source chaude à  $T_1$  tendant vers  $\infty$  (ou les deux à la fois), ce qui impossible !

- Pour une machine frigorifique à compression de vapeur, l'efficacité idéale correspond au cycle de Carnot inverse

$$E = \frac{|Q_2|}{W} = \frac{|Q_2|}{|Q_2 - Q_1|} = \left| \frac{T_{S.F}}{T_{S.C} - T_{S.F}} \right| > 1$$

- Pour une pompe à chaleur, le coefficient de performance correspond au cycle inverse de Carnot :

$$COP = \frac{|Q_1|}{W} = \frac{|Q_1|}{|Q_2 - Q_1|} = \left| \frac{T_{S.C}}{T_{S.C} - T_{S.F}} \right| > 1$$