

CHAPITRE 1-2

NOTIONS GENERALES DE THERMODYNAMIQUE

GAZ PARFAITS ET REELS

1. INTRODUCTION

L'objet de la thermodynamique est d'étudier le fonctionnement et le bilan d'énergie des machines thermiques et aussi les échanges ou transferts de chaleur dans un système ou entre deux systèmes :

- dans les machines thermiques on assiste à une conversion d'énergie d'une forme en une autre (chaleur en travail ou inversement) ;
- dans les échanges de chaleur, il y a transfert de chaleur par suite d'une différence de température dans le système ou entre deux systèmes.

Par exemple, dans les machines thermodynamiques, il y a production de travail par conversion de chaleur en travail (moteurs thermiques, centrales thermiques ou nucléaires...). Dans les machines dynamo-thermiques par contre, il y a transfert de chaleur d'une source froide à une source chaude grâce à un apport de travail (machines frigo et pompes à chaleur, liquéfacteurs...).

On peut décrire la thermodynamique de 2 manières ou aspects différents :

- l'aspect macroscopique : on s'intéresse aux propriétés de la matière ou du système à l'échelle globale ou macroscopique, alors les propriétés sont décrites par des variables d'état macroscopiques (p , V , T , m ...);
- l'aspect microscopique : on s'intéresse aux propriétés de la matière à l'échelle microscopique ou atomique en utilisant comme variables les grandeurs cinétiques des atomes ou molécules individuelles (p_i , v_i , E_i ...).

Selon que l'on considère l'un ou l'autre de ces aspects, on distingue alors la Thermodynamique Classique ou la Thermodynamique Statistique. Pour illustrer le lien entre ces deux aspects, nous donnerons ici la correspondance entre ces deux thermodynamiques complémentaires pour les notions de température, de pression et d'échange d'énergie.

2. NOTIONS GENERALE ET DEFINITIONS

2.1. LA PRESSION

La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules sur les parois du récipient.

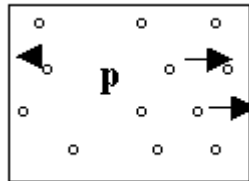


Fig. 1.1 : Pression dans une enceinte

Dans l'enceinte, il y a N molécules en agitation permanente soit, $n' = N/V$ le nombre de molécules par unité de volume. On définit la pression par la relation :

$$p = \frac{1}{3} n' m \overline{v^2} \quad (1.1)$$

On rappelle la notion que vous avez vu en première année selon laquelle la pression est une force par unité de surface :

$$p = \frac{F}{S} (N.m^{-2}) \quad (1.2)$$

L'unité du système international est la Pascal (Pa) mais nous utiliserons en physique industrielle le bar.

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad (1.3)$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 101325 \text{ Pa} \quad (1.4)$$

Pression atmosphérique : c'est la pression exercée sur la surface de tout corps par la couche gazeuse de l'atmosphère. Au niveau de la mer, elle est considérée égale à 760 mm Hg.

Pression relative : c'est la pression mesurée à partir de la pression atmosphérique.

Pression absolue : elle est mesurée à partir du vide :

$$\text{Pression absolue} = \text{Pression relative} + \text{Pression atmosphérique} \quad (1.5)$$

Le vide : quand on a une pression inférieure à la pression atmosphérique, on dit que l'on est dans le domaine du vide 0 – 760 mm Hg ou 0 - 1,013 bar.

2.2. LA TEMPERATURE

La température est reliée au degré d'agitation moléculaire de la matière. Si la vitesse v_i des molécules et donc leur énergie cinétique E_i augmentent, alors le degré d'agitation thermique du milieu est plus grand. A la température de 0 K (zéro absolu à -273°C) les atomes ou molécules sont figés.

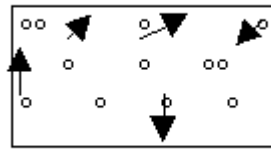


Fig. 1.2 : Gaz dans une enceinte

Les molécules se déplacent dans l'enceinte de façon totalement aléatoire avec des vitesses v_i . On définit la température T par la relation :

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT \quad (1.6)$$

avec k constante de Planck = $1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Cette relation définit l'échelle de température absolue T en degré K

2.3. ECHANGES DE CHALEUR ET D'ENERGIE

Les échanges d'énergie sous forme de chaleur (Q) ou de travail (W) sont alors interprétés à l'échelle microscopique comme une manifestation de l'agitation moléculaire sous forme désordonnée (Q) ou ordonnée (W), voir Fig. 1.3 et 1.4.

$$T_2 > T_1$$

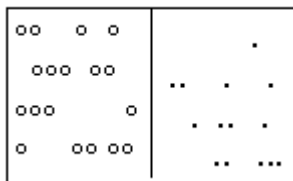


Fig. 1.3 : Transfert de chaleur Q

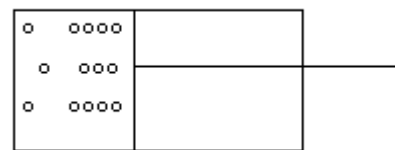


Fig. 1.4 : Transfert de travail W par un piston

La chaleur va toujours se propager du corps chaud vers le corps froid et l'échange cessera quand les deux corps seront à la même température, on dira alors qu'il y a équilibre thermique (CF cours de génie industrielle de première année). Cette chaleur se transmet par trois modes de transfert de chaleur :

- la conduction : elle a lieu dans un même corps si ces parties sont à des températures différentes ou entre deux corps à des températures différentes. Dans les bons conducteurs de chaleur, on trouve Cu, Ag, Al, ... parmi les isolants le liège, le bois, le polystyrène, ... ce mode de transmission a donc lieu dans les solides,
- La convection : elle s'effectue dans les gaz et les liquides. Le milieu entre en mouvement du fait de la différence de densité,
- Le rayonnement : il se propage en ligne droite dans l'espace c'est-à-dire dans le vide.

2.4. LA CHALEUR ET LE CHANGEMENT D'ETAT PHYSIQUE

La chaleur est de deux formes :

- chaleur sensible : l'absorption de la chaleur se traduit par une augmentation de température. La chaleur massique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever de 1°C, 1 kg du corps sans changer d'état.
- La chaleur latente : l'absorption ou la perte de chaleur se traduit par une constance de la température du corps et par son changement d'état physique.

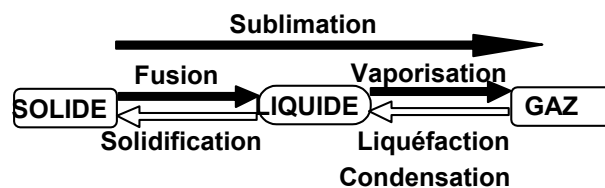


Fig. 1.5. : les différents changements d'état.

La figure ci-dessous représente en fonction du temps, la variation de Température correspondant à la fusion ou la solidification.

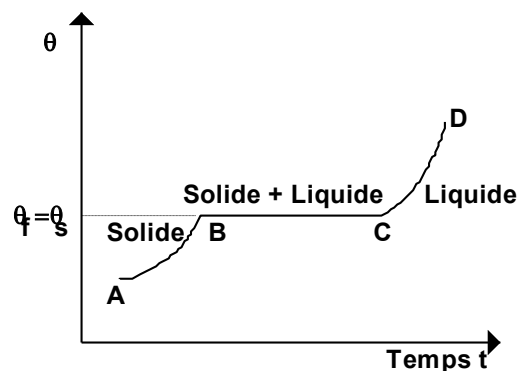


Fig. 1.6. Transformation solide-liquide

AB : Elévation de température du solide sans changement d'état

BC : Température constante, ce passage correspond au changement d'état, les calories apportées ne servent plus à échauffer le solide mais sont utilisées pour le faire fondre. θ_f est la température de fusion, c'est également la température de solidification θ_s .

CD : Echauffement du liquide

DC : Refroidissement du liquide

CB : Solidification

BA: Refroidissement du solide.

En pratique, l'état liquide peut se maintenir même au dessous de la température de solidification, c'est ce que l'on appelle la surfusion que l'on peut faire cesser par simple agitation.

La chaleur latente de fusion, L_f est le nombre de calories nécessaires pour transformer 1 gramme de solide en liquide à la température de fusion.

Pour la glace, $L_f = 80$ cal, de même 80 cal seront libérées lorsque 1 gramme d'eau se congèle.

Sous une même pression, la température de fusion et de solidification sont identiques.

Sous une même pression la température reste constante au cours du changement d'état physique.

L'évaporation : c'est la formation de vapeur à la surface libre d'un liquide. Elle est d'autant plus rapide que :

- la température est élevée ;
- la surface libre du liquide est grande ;
- l'atmosphère est sèche et renouvelée ;
- la pression est basse ;
- la tension de vapeur saturante est élevée.

L'ébullition : c'est la vaporisation rapide d'un liquide avec formation de bulles de vapeur au sein du liquide. Pour un fluide pur :

- sous une même pression, le liquide commence à bouillir à la même température ;

- pendant l'ébullition, la température reste constante si la pression est constante ;
- la tension de vapeur saturante de la vapeur est égale à la pression supportée par le liquide.

Le point normal d'ébullition : c'est la température d'ébullition à la pression atmosphérique. Pour l'eau elle est de 100°C, pour le R12 de -30°C et le R22 de -40,8°C. Si on veut abaisser la température d'ébullition, il faut diminuer la pression et inversement.

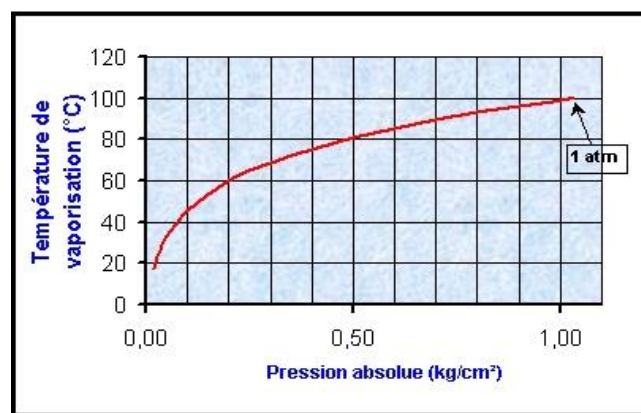


Fig. 1.7. Evolution pression/température.

L'eau bout à 100°C au niveau de la mer, à 70°C au sommet de l'Everest (8850 mètres), à 20° dans l'espace. L'homme étant constitué à 70% d'eau, l'astronaute a besoin d'une combinaison pressurisée sinon... Les différents changements de phase représentés sur un même graphique font apparaître la présence d'un point triple T.

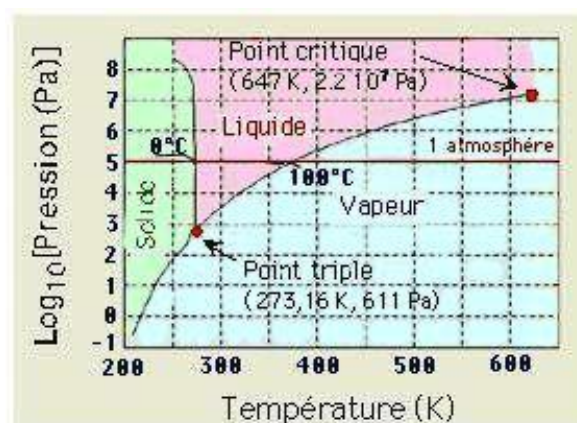


Fig. 1.8. le point triple T

	θ_T (°C)	P_T (N/m ²)	P_T (atm)
Oxygène	-218	257	$2,53 \cdot 10^{-3}$
Azote	-210	12800	0,126
Gaz Carbonique	-57	518000	5,11
Eau	-0,08	610	$6,01 \cdot 10^{-3}$

Pour se faire une idée voici quelques chiffres :

1 kg de glace à 0°C : passage de solide à liquide - chaleur latente : 334 kJ

1 kg d'eau liquide : passage de 0°C à 100°C – chaleur sensible : 421,2 kJ

1 kg d'eau à 100°C : passage du liquide à la vapeur – chaleur latente : 2250 kJ

La condensation : c'est le passage de l'état gazeux à l'état liquide. Elle peut être obtenue :

- par compression jusqu'à une pression égale à la tension de vapeur saturante du fluide à la température considérée ;
- par refroidissement jusqu'à la température correspondante à la tension de vapeur saturante du fluide considéré.

La loi de la condensation est identique à celle de l'ébullition.

Les mélanges : il y a deux types de mélange : mélange azéotrope et zéotrope.

Un mélange azéotrope est un mélange de fluides purs dans des proportions bien définies qui se comporte comme un fluide pur (exemple : R502, R507, ...).

Un mélange zéotrope est un mélange de fluides purs. Les propriétés du mélange dépendent des constituants du mélange et de leurs proportions respectives (exemples : R404A, R407C, ...). En ébullition, sous une même pression, le liquide commence à bouillir à la même température. A pression constante, pendant la durée de l'ébullition, la température augmente. En condensation, sous une même pression, le liquide commence à condenser à la même température. A pression constante, pendant la durée de la condensation, la température diminue.

Cette variation de température (en ébullition ou condensation) est appelée « glissement de température » ou « glide » (DT).

T de début d'ébullition = T saturation liquide = T de bulle = T de fin de condensation

T de fin d'ébullition = T saturation vapeur = T de rosée = T début de condensation

Exemples : R404A : DT=1°C R409A : DT=7°C R407A : DT=7°C

La température critique : la liquéfaction par compression d'un gaz n'est plus possible au delà d'une température limite, quelle que soit la pression du gaz. C'est la température critique.

Type de fluide	Température critique (°C)
R23	25,9
CO2	31
R507	70,7
R404A	72
R502	82,2
R22	96
R134a	100,6
R12	112
R152a	113,5
R717	132,4

3. LES GAZ PARFAITS

Le gaz parfait est un gaz idéal :

- il correspond à un gaz dilué i.e. un gaz à pression réduite
- c'est un ensemble de N atomes ou molécules identiques sans interaction entre eux et soumis à une agitation perpétuelle et aléatoire (dite agitation moléculaire ou thermique)
- les molécules se déplacent dans toutes les directions

Un gaz parfait suit une équation d'état connue sous le nom d'équation des Gaz parfaits $pV=nRT$ (1.7)

Attention, cette équation doit être obligatoirement utilisée avec les différentes grandeurs exprimées dans le système international. Dans ce cas, la constante des GP est $R=8,32 \text{ m}^3.\text{Pa}.\text{K}^{-1}$.

Loi de Joule : Pour un gaz parfait : L'énergie interne (et aussi l'enthalpie) ne dépend que de T i.e. $U = f(T)$ et $H = f(T)$ sont uniquement fonction de T, les variations ΔU et ΔH pour une transformation isotherme ($T = \text{cte}$) sont nulles $\Delta U=0$ et $\Delta H=0$.

3.1. Diagrammes des gaz parfaits :

Deux diagrammes sont principalement utilisés pour représenter l'état d'un gaz : les diagrammes de Clapeyron (p,V) et d'Amagat (pV,p). Pour un gaz parfait, les isothermes sont des hyperboles d'équation $pV = nRT$, voir Fig. 1.9. L'avantage du diagramme d'Amagat (Fig. 1.10) est qu'il met bien en évidence les écarts d'un gaz réel par rapport au gaz parfait, surtout aux hautes pressions.

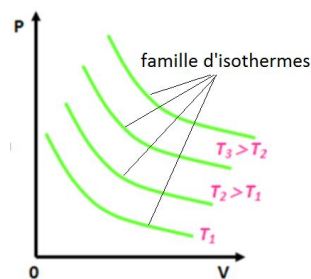


Fig.1.9: Diagramme de Clapeyron du gaz parfait

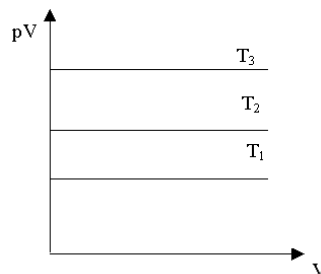


Fig. 1.10 : Diagramme d'Amagat du gaz parfait

4. LES GAZ REELS

Les gaz réels ont un comportement très différent des gaz parfaits. Si la pression augmente la loi des gaz réels s'écarte de celle des gaz parfaits, surtout aux hautes pressions (quelques atmosphères). Les gaz réels sont :

- décrits par des lois différentes et plus complexes
- liquéfiables à une température inférieure à la température critique T_c fonction du gaz

Dans un gaz réel, la distance entre les molécules est grande et donc l'énergie potentielle d'interaction est faible et l'énergie interne se présente alors essentiellement sous forme d'énergie cinétique d'agitation thermique. Dans un gaz parfait, ces distances sont très grandes par rapport aux dimensions de ces molécules (supposées ponctuelles) et l'énergie potentielle est nulle. On distingue alors entre gaz parfait et semi-parfait, satisfaisant à l'équation $pV = nRT$, mais :

- pour un gaz parfait les chaleurs massiques sont constantes, l'énergie interne et l'enthalpie ne sont fonction que de T , ces fonctions sont linéaires en T ;
- pour un gaz semi-parfait les chaleurs massiques sont fonction de la température, l'énergie interne et l'enthalpie sont des fonctions biunivoques de T .

4.1. Diagramme des gaz réels :

Si on trace expérimentalement les isothermes des gaz réels dans un diagramme de Clapeyron, on obtient la Fig. 1.11 : les allures de ces isothermes sont très différentes de celles du gaz parfait (Fig. 1.9).

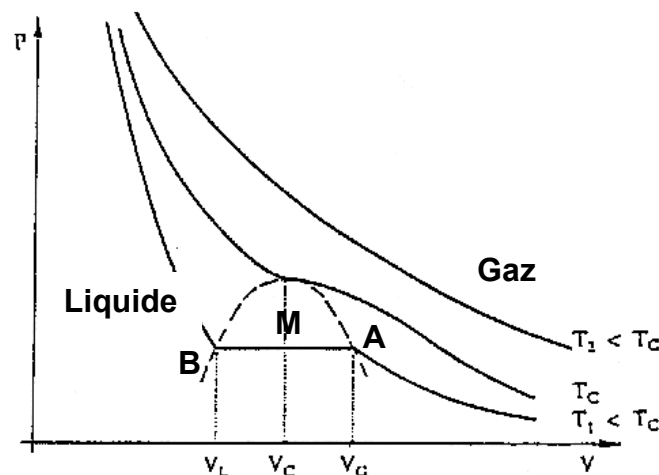


Fig. 1.11 : Isothermes d'un fluide réel

On constate alors que ces isothermes expérimentales ne ressemblent à celles du gaz parfait que pour les faibles pressions et à grand volume (cas du gaz dilué approchant le gaz parfait). D'autre part si on comprime le gaz, le comportement va dépendre fortement de la température :

- si $T > T_c$, au-dessus d'une certaine température T_c dite critique le fluide se comprime régulièrement en restant à l'état gazeux, mais la loi $p = f(V)$ s'écarte sensiblement de celle du gaz parfait ;
- si $T < T_c$, au-dessous de la température critique on observe un début de liquéfaction du gaz pour $V = V_G$. La partie de gaz liquéfié augmente progressivement si le volume diminue. Pour $V = V_L$, il n'y a plus que du liquide et la liquéfaction est totale ;
- si $T = T_c$, le palier de liquéfaction horizontale se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale caractérisé par les valeurs (P_c , V_c , T_c).

La courbe en pointillé est appelée courbe de saturation, en-dessous de cette courbe de saturation on a toujours coexistence de l'état liquide (L) et de l'état gazeux (V) : on a alors un mélange L+V dit mélange humide ou vapeur saturante. Ce mélange ou vapeur humide est caractérisé par son titre x , indiquant en pourcentage la masse de vapeur dans le mélange liquide-gaz. Le titre x (en %) du mélange L+V est défini par :

$$x = \text{quantité de vapeur} / \text{quantité totale de fluide soit, } x = MB / AB \quad (1.8)$$

Si le point $M = A$, alors on a $x = 1$ (vapeur juste sèche), si le point $M = B$, alors on a $x = 0$ (liquide saturé), à l'intérieur de la courbe de saturation, on a $0 < x < 1$ (courbes isotitres).

Divers diagrammes pour des gaz réels sont présentés sur les figures suivantes. Nous apprendrons lors des TD à utiliser ce type de diagramme et plus particulièrement l'étude des diagrammes de Mollier.

L'intérêt des diagrammes est qu'ils permettent de tracer approximativement les évolutions des fluides qui travaillent dans les machines :

- Evolution isobare dans un échangeur de chaleur,
- Evolution isentropique dans les compresseurs et les turbines de détente,
- Evolution isenthalpique dans les conduites, vannes ou restrictions.

Le terme approximativement provient de deux choses. Tout d'abord, les diagrammes représentent des fonctions d'état, qui ont été calculées sur des chemins d'intégration réversibles. Le problème ne vient pas du chemin d'intégration (la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi), mais du système représenté : une masse de fluide en équilibre, c'est-à-dire ne présentant aucun

gradient, aussi petit soit-il, de température, de pression et de composition. Cette condition est remplie approximativement aux points d'entrée et de sortie des composants (échangeur, pompe, réacteur chimique), mais en aucun cas à l'intérieur de ceux-ci.

D'autre part, les associations citées ci-dessus entre composants et évolution correspondent à une modélisation et une idéalisation des phénomènes réels. Par exemple, les échangeurs présentent toujours des pertes de charges, et l'évolution du fluide n'est donc pas rigoureusement isobare. Bien que cette chute de pression puisse être représentée sur un diagramme, seuls les points d'entrée et de sortie seront parfaitement définis. Il est clair qu'entre les deux, l'évolution réelle peut être complètement différente de celle représentée sur le diagramme.

Cependant, puisque seules les propriétés des points d'entrée et de sortie apparaissent dans les deux principes de la thermodynamique appliqués aux systèmes ouverts, cette représentation est en principe suffisante.

Tous les diagrammes ont comme caractéristiques :

- Une courbe de saturation en cloche qui délimite les domaines liquide/liquide-vapeur/vapeur,
- Pour les corps purs, les isobares et les isothermes sont confondus dans la zone diphasique,
- Lorsque la zone liquide n'est pas représentée, on peut en général supposer que les propriétés du liquide ne dépendent que de la température. Par suite, les propriétés d'un liquide seront sensiblement égales à celles du liquide saturé à T : par exemple, $h_l(T,p) = h'(T)$,
- A l'intérieur de la zone diphasique, les propriétés moyennes du système biphasé sont données par $V=(1-x)V_L+xV_G$ et $H=(1-x)H_L+xH_G$ et $U=(1-x)U_L+xU_G$ et $S=(1-x)S_L+xS_G$. Ainsi de façon générale, ces équations peuvent se présenter sous la forme $M=(1-x)M_L+xM_G$ où M désigne une quelconque propriété thermodynamique, molaire ou massique. Quand $x = 0$, $M=M_L$; quand $x=1$, $M=M_G$. Entre ces limites, M est une fonction linéaire de x ce qui se voit plus clairement si cette équation est écrite sous la forme $M=M_L+x(M_G-M_L)$.

Le diagramme T,s

Il est surtout utilisé à des fins pédagogiques puisque sur un tel diagramme, le cycle de Carnot est simplement représenté par un rectangle. Il peut également être utile lorsque l'on cherche à concevoir un procédé (voir application aux machines thermiques). La figure 1.12. présente le diagramme T,s de l'eau et quelques évolutions caractéristiques. On remarquera que toute la zone liquide est quasi confondue avec la courbe de saturation.

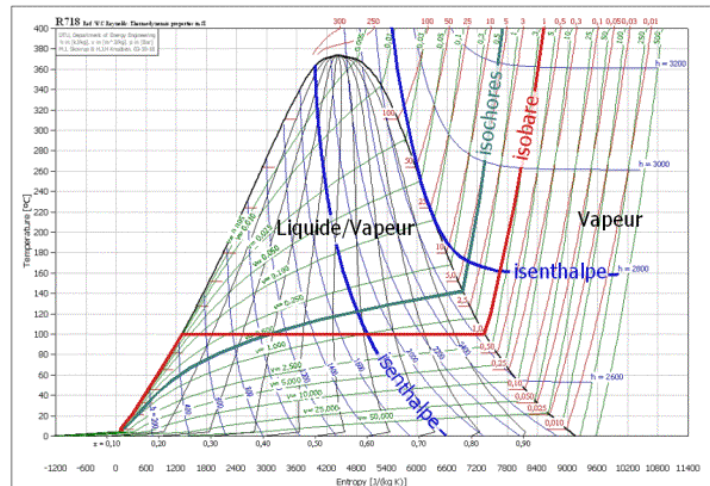


Fig. 1.12. : Diagramme T,s de l'eau

Les isenthalpes correspondent à une évolution à enthalpie constante, dans un détendeur, ou une vanne. Les isobares correspondent à des évolutions à pression constante, qui sont réalisées en première approximation dans un échangeur. Les isochores permettent de déterminer le volume spécifique du fluide, paramètre essentiel pour le calcul des débits volumiques circulant dans les machines. Les isentropes et isothermes sont représentées respectivement par des verticales et des horizontales.

Le diagramme $\ln(p)$, h

Ce diagramme est appelé également diagramme de Mollier des frigoristes (figure 1.13). Il est surtout utilisé pour l'étude des cycles de réfrigération. La zone liquide, à gauche de la courbe de saturation est souvent ignorée (c'est le cas ici). Dans ce cas, on suppose que les propriétés du liquide sont sensiblement égales à celles du liquide saturé de même température. Remarquons également la forme particulière des isothermes dans cette zone qui sont sensiblement des verticales. Ceci à pour

conséquence que la moindre variation de volume appliquée à un liquide saturé engendrera d'énormes variations de pression.

En effet, effectuons l'expérience suivante, qui consiste à comprimer isothermiquement un fluide. On part par exemple du point 50°C et 0,5 bars (limite de l'isotherme représentée, en bas à droite). Le volume diminuant, la pression du gaz augmente (B), puis atteint la pression de saturation $p = p_{\text{sat}}(50^\circ\text{C}) = 20,0$ bars (C). A cet instant, les premières gouttes de liquide apparaissent. Le volume diminue alors à pression et température constante dans toute la zone diphasique (D). Cette évolution isobare/isotherme se prolonge tant qu'il y reste de la vapeur (E). Lorsqu'il n'y a plus que du liquide, la moindre variation de volume engendrera d'énormes variations de pression (isothermes quasi-verticales dans la zone liquide).

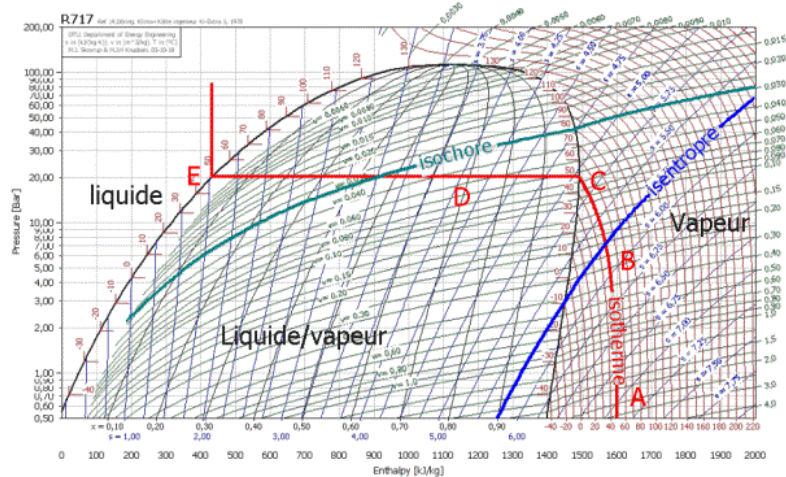


Fig. 1.12 : Diagramme LnP, h de l'ammoniac

Le diagramme h, s

Appelé également diagramme de Mollier des motoristes (figure 1.13), il est utilisé principalement pour l'étude des cycles moteur à vapeur. Comme pour le diagramme T,s, la zone liquide est quasi confondue avec la courbe de bulle (liquide saturé), de sorte que celle-ci n'est en principe pas représentée. La figure 1.14 représente schématiquement l'ensemble du diagramme, où l'on a grandement exagéré les différences entre isobares liquides et courbe de saturation.

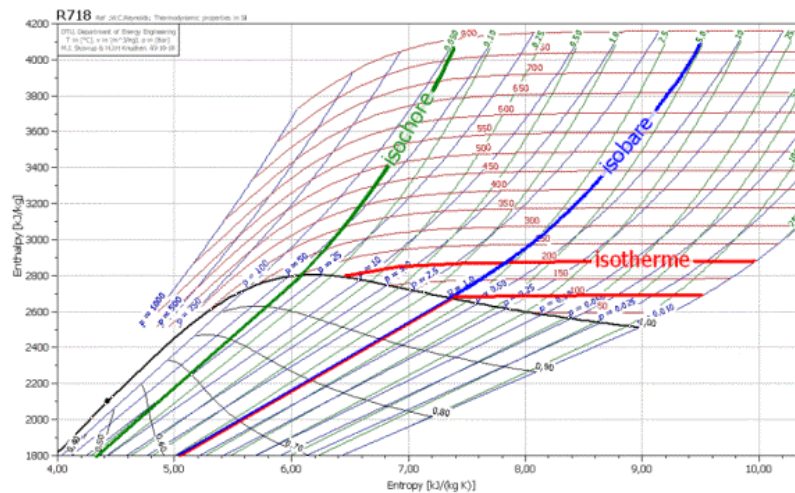


Fig. 1.13 : Diagramme h,s de l'eau

5. CONCLUSION :

Les gaz réels ont la propriété très utile de pouvoir se liquéfier : les gaz liquéfiés sont utilisés dans de nombreuses applications (cryogénie, aimants supraconducteurs...). Pour évaporer un liquide, il suffit simplement de chauffer le liquide. La liquéfaction d'un gaz est une opération plus complexe qui nécessite que sa température soit inférieure à sa température critique $T < T_c$. La condition impérative pour liquéfier un gaz est qu'il faut à la fois :

- généralement refroidir le gaz pour abaisser sa température $T < T_c$
- puis comprimer le gaz

Un gaz ne peut être liquéfié que si sa température $T < T_c$ et ceci quelque soit la pression appliquée. On peut actuellement liquéfier tous les gaz par une opération de compressions et détentes successives.