



ECOLE
POLYTECHNIQUE
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

Thermodynamique appliquée MECA-H-301

Auteur :
Nicolas ENGLEBERT

Année 2015 - 2016

Appel à contribution

Synthèse OpenSource



Ce document est grandement inspiré de l'excellent cours donné par Gérard Degrez à l'EPB (École Polytechnique de Bruxelles), faculté de l'ULB (Université Libre de Bruxelles). Il est écrit par les auteurs susnommés avec l'aide de tous les autres étudiants et votre aide est la bienvenue ! En effet, il y a toujours moyen de

l'améliorer surtout que si le cours change, la synthèse doit être changée en conséquence. On peut retrouver le code source à l'adresse suivante

<https://github.com/nenglebert/Syntheses>

Pour contribuer à cette synthèse, il vous suffira de créer un compte sur *Github.com*. De légères modifications (petites coquilles, orthographe, ...) peuvent directement être faites sur le site ! Vous avez vu une petite faute ? Si oui, la corriger de cette façon ne prendra que quelques secondes, une bonne raison de le faire !

Pour de plus longues modifications, il est intéressant de disposer des fichiers : il vous faudra pour cela installer \LaTeX , mais aussi *git*. Si cela pose problème, nous sommes évidemment ouverts à des contributeurs envoyant leur changement par mail ou n'importe quel autre moyen. Le lien donné ci-dessus contient aussi le README contient de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

Licence Creative Commons

Le contenu de ce document est sous la licence Creative Commons : *Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0)*. Celle-ci vous autorise à l'exploiter pleinement, compte- tenu de trois choses :



1. *Attribution* ; si vous utilisez/modifiez ce document vous devez signaler le(s) nom(s) de(s) auteur(s).
2. *Non Commercial* ; interdiction de tirer un profit commercial de l'œuvre sans autorisation de l'auteur
3. *Share alike* ; partage de l'œuvre, avec obligation de rediffuser selon la même licence ou une licence similaire

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Merci !

Chapter 1

Introduction

1.2 Concepts et définitions

1.2.1 Système thermodynamique et volume de contrôle

La première chose à savoir est qu'il faut définir la *frontière du système*, délimitant un *volume de contrôle*. Tout l'au delà de la frontière est le *milieu extérieur*.

La frontière définit des types de systèmes

1. **Fermé** : Si la frontière est imperméable (la matière ne peut la traverser)
2. **Isolé** : Si la frontière est imperméable et s'il n'y a aucun échange avec le milieu extérieur.
3. **Ouvert** : Si la frontière est traversée par un débit de masse.

Par exemple, l'**image ci-contre** est un système ouvert car l'air rentre et sort (par les *sections d'entrée et de sortie*) (même si tout le système n'est pas traversé). On remarque que la frontière traverse ici l'arbre du moteur (pas d'échange de chaleur, mais d'énergie).

1.2.2 Points de vue macroscopique et microscopique

Nous allons utiliser le point de vue macroscopique en ne s'intéressant qu'aux manifestations globales de l'ensemble des atomes. L'intérêt du macro est que l'on peut caractériser un système avec des senseurs (thermomètre, ...). Pour adopter ce point de vue, il est nécessaire de travailler avec un "grand" nombre de molécules ($\approx 10^9$ atomes de gaz tiennent dans 10^{-11} cm^3). Dans ces conditions, on peut décrire la matière comme un *milieu continu* : si on choisit un point et que l'on se déplace, p et T vont varier de façon continue.

1.2.3 Variables et états d'une substance

La matière peut se présenter selon différents *états*. Cet état thermodynamique est caractérisé par des *variables d'état* dont la valeur ne dépend que de l'état de la substance. Elles peuvent être

- **Intensives** ; peuvent se définir en tout point d'un système (p, T).
- **Extensives** ; ne sont définies que pour un système dans son entièreté (m, V).

On peut faire correspondre à une variable extensive une variable intensive massique, volumique ou encore molaire.

Un système uniforme est dit en *équilibre* si les variables restent constantes dans le temps.

1.2.4 Transformations et cycles

Lorsque les variables d'état sont modifiées, le système subit un *changement d'état*. La succession d'état est une *transformation* du système.

Considérons l'**exemple du poids sur le piston**. Le système est en équilibre (mécanique). Si l'évolution est suffisamment lente, on peut considérer que le système est en équilibre, les écarts entre l'équilibre et l'état intermédiaire étant infinitésimaux. Ces états sont en *quasi-équilibre*. Si hélas l'échange est trop rapide, la thermo est impuissante à décrire les états intermédiaires. Notons que si une variable d'état reste constante, on la dénote par le préfixe "iso".

Si au cours d'une transformation, le système retrouve son état initial en passant par une succession d'états intermédiaires distincts on parle de *cycle*. Si l'état final diffère de l'initial, on parle de *transformation ouverte*.

1.2.5 Le volume massique

Si le système est uniforme, on note le volume massique

$$v = \frac{V}{m} \quad (1.1)$$

Si le système est non-uniforme, le volume en un point P est défini par

$$v = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta V}{\delta m} \quad (1.2)$$

où δm est la masse contenue dans le volume δV autour de P . On tend vers $\delta V'$ et non vers zéro afin de garder nos 10^9 éléments et rester dans le cadre d'une vue macroscopique.

Le volume molaire¹ est quant à lui défini par

$$\bar{v} = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta V}{\delta n} \quad (1.3)$$

où δn est le nombre de moles contenue dans δV . La masse volumique, ρ , est l'inverse du volume massique.

1.2.6 La pression

Soit P , situé sur la surface S d'un volume contenant un fluide, $\delta \vec{F}$ la force exercée sur un élément de surface d'aire $\Delta \mathcal{A}$. Si le fluide est en repos, cette force est normale et la pression p du fluide est définie par

$$p = \lim_{\delta \mathcal{A} \rightarrow \delta \mathcal{A}'} \frac{\delta F}{\delta \mathcal{A}} \quad (1.4)$$

Dans un fluide visqueux en mouvement, la force de surface n'est plus que normale. Néanmoins dans ce cours on négligera les effets de viscosités et tous les fluides seront parfaits.

Notons qu'on considère toujours la pression absolue (par rapport au vide). Attention donc aux pressions relatives qui prennent généralement P_{atm} comme référence : il ne faut pas oublier d'ajouter cette pression de référence à la pression indiquée pour les calculs !

1.2.7 Égalité des températures

Deux corps en contacts à températures différentes vont subir une variation de leurs propriétés observables (dimension, résistance électrique, indice de réfraction) jusqu'à atteindre l'*équilibre thermique*.

¹Les grandeurs molaires sont surmontée d'un tiret.

1.2.8 Le principe zéro de la thermodynamique

Il s'agit d'un postulat non démontrable par A. Sommerfeld (1956). Deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont aussi en équilibre thermique entre eux.

1.2.9 Les échelles de température

Le plus simple est de travailler avec des points fixe comme pour l'eau (0° et 100°). Il est parfois possible de définir une échelle de température indépendantes des propriétés d'un thermomètre : on parlera d'*échelle de température thermodynamique*.

Chapter 3

Propriétés des substances pures

3.1 Substances pures

Une **substance pure** est une substance de composition chimique homogène et stable, par exemple l'eau liquide ou un mélange eau/glace. Même si ce n'est pas le cas pour l'air, en l'absence de réaction chimique et de changement de phase, on peut le considérer comme telle : **substance pseudo-pure**.

3.2 Équilibre des phases d'une substance pure

Considérons de l'eau dans un cylindre contenu par un piston, le tout à 20°C . Si je chauffe l'eau, la pression exercée sera toujours la même. Tant qu'il reste une goutte d'eau, la température ne dépasse pas les 100°C (pression et température constante), mais dès que celle-ci sera weg le gaz pourra se dilater et la température augmenter.

Attention ! Ceci illustre bien que durant un changement de phase, l'échange d'énergie n'est *pas* lié à l'augmentation de la température ! Ce n'est pas parce que cela ne chauffe pas que de l'énergie n'est pas dépensée : le changement de phase en consomme.

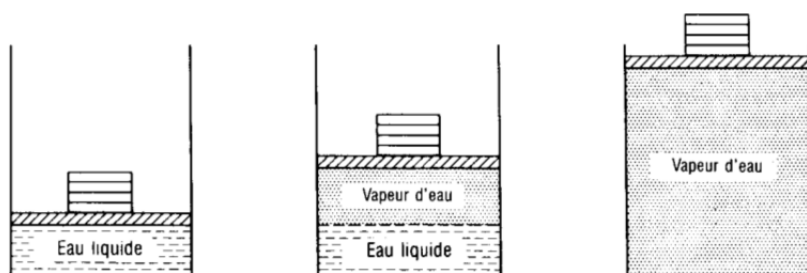


Figure 3.1: Si l'on fait varier la pression pour T , la pression de saturation est celle où l'on passe de l'état liquide à vapeur (Spoil : loi de Clapeyron)

On définit alors

Température de saturation Température à laquelle la vaporisation se produit pour une pression donnée

Pression de saturation La même chose, mais pour une température donnée.

Courbe de vaporisation Relation fonctionnelle liant pression et température.

Tant que l'on parle de saturation, un **liquide saturé** est une substance à l'état liquide dans les conditions (p, T) de saturation. Une substance à l'état liquide à une température inférieure à la température de saturation à la pression donnée (et par conséquent à une pression supérieure à la pression de saturation à la température donnée) est appelée **liquide refroidi** ou **comprimé**.

On peut également s'amuser à définir le **titre en vapeur** $x = m_v/m$ où m est la masse totale et m_v la masse de vapeur. On parlera de **vapeur saturée** lorsqu'un état vapeur est dans les conditions de saturation et de **vapeur surchauffée** lorsque l'état vapeur est à température supérieure à la température de saturation.

Par exemple, un liquide est saturé lorsqu'il bout. Au moment où il est totalement évaporé, on sera en vapeur saturée.

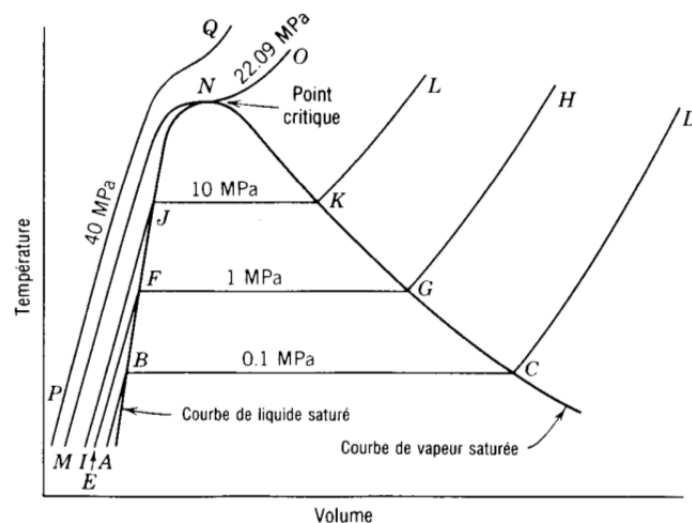


Figure 3.2: AB : chauffage de l'eau, BC : vaporisation, CD : chauffage vapeur.

Si l'on augmente la pression, on obtient la courbe $EFGH$. Pour une pression encore plus élevée, l'étape de vaporisation à température constante n'est plus (RIP) : N est un point d'inflexion, c'est le **point critique**. Après la pression critique (PQ) l'évolution de la température est continue et on ne peut plus distinguer la phase liquide de la phase vapeur.

En partant de la glace à $0,26 \text{ kPa}^1$, la température s'élève jusqu'à -10°C puis le liquide passe directement en vapeur : **sublimation**. Le **point triple** marque la frontière entre les processus de fusion, d'évaporation et de sublimation.

Notons qu'une substance peut exister sous plusieurs phases solides : un changement d'une telle phase à une autre est une transformation **allotropique**.

3.3 Variables indépendantes d'une substance pure

Une propriété des substances pures est que l'on peut décrire leur état à partir de **deux** variables indépendantes. Notons que sur une courbe de changement de phase, p et T ne sont pas indépendants : on décrit un état saturé par p, x ou p, v .

¹Pour de la glace à $0,1 \text{ MPa}$, elle fond puis s'évapore pas de stress.

3.4 Équation d'état pour la phase vapeur d'une substance pure

On ne la présente plus (valable aux faibles masses volumiques) :

$$p\bar{v} = \bar{R}T \quad (3.1)$$

où $\bar{R} = 8.314 \frac{kJ}{mole.K}$. En divisant cette équation par la masse molaire, on obtient la forme massique $p\bar{v} = RT$ où $R = \bar{R}/M$.

A l'aide du facteur de compressibilité, on peut évaluer sa validité :

$$Z = \frac{p\bar{v}}{\bar{R}T} \quad (3.2)$$

dont l'écart avec l'unité représente la déviation entre le cas parfait et le réel.

EXEMPLE. Pour l'azote :

- $Z \rightarrow 1$ si $p \rightarrow 0$.
- Si $p = 4MPa$, $Z \searrow$ si $T \searrow$. Ceci est dû au fait que les molécules sont assez proches pour que les forces d'attraction intermoléculaires prennent de l'importance.
- Si $p > 30MPa$, la masse volumique est plus faible que celle donnée par la loi : les distances intermoléculaires sont si faibles que les forces intermoléculaires sont répulsives.

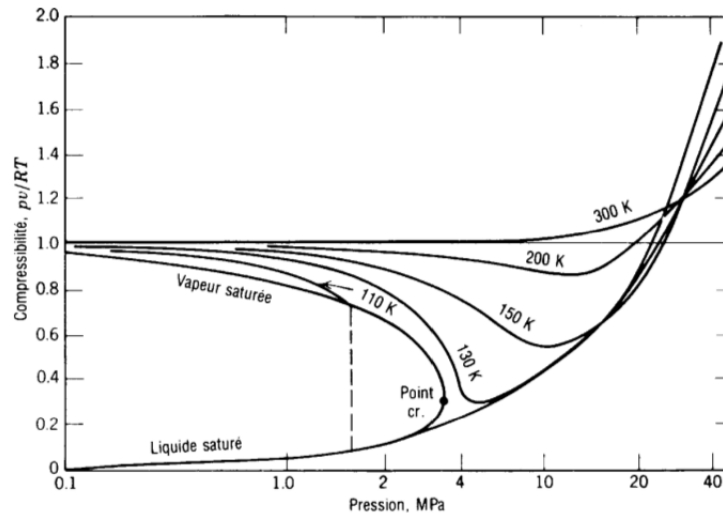


Figure 3.3: Compressibilité de l'azote

Ce diagramme est valable pour tous les autres gaz : on le définit comme le *diagramme de compressibilité généralisé*.

Comme tous les gaz ne sont pas comme moi, on a proposé plusieurs généralisations :

$$\begin{array}{ll} \text{Van der Waals} & \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \\ \text{Viriel} & Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} \\ \text{Redlich-Kwong} & p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \end{array} \quad (3.3)$$

3.5 Tables de variables thermodynamiques

Voir séance d'exercices

3.6 Surfaces thermodynamiques

Une substance pure se décrit avec deux variables, on peut le représenter en surface si l'on en ajoute une troisième (par exemple p, v et T). Lorsqu'une seule phase est présente la surface est incurvée alors qu'elle est réglée lorsqu'il s'agit d'un mélange. Diverses courbes isothermes sont également représentée.

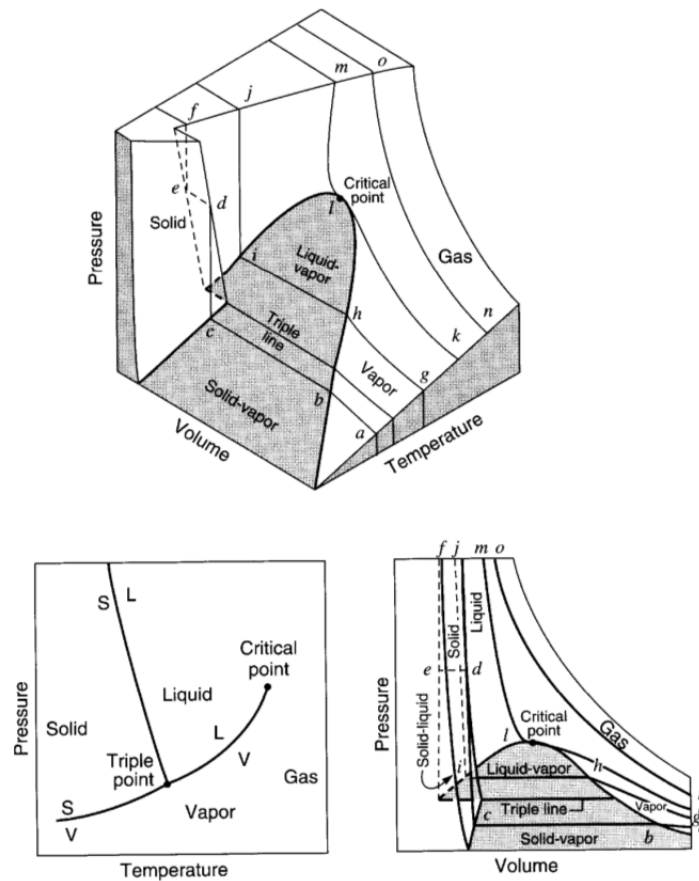


Figure 3.4: Surfaces thermodynamiques

Chapter 4

Travail et chaleur