

Francis **Meunier**

AIDE-MÉMOIRE

Thermodynamique

4^e édition

DUNOD

photo de couverture :
© antishock/istockphoto.com

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2004, 2009, 2012, 2018,
nouvelle présentation 2023
11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com

ISBN : 978-2-10-085847-7

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

Avant-propos	V
1. Les deux principes de la thermodynamique	1
1.1 Système thermodynamique	1
1.2 Le premier principe de la thermodynamique	5
1.3 Le second principe de la thermodynamique	19
1.4 L'entropie	28
1.5 L'exergie	37
2. Relations fondamentales	45
2.1 Règle de phase de Gibbs	45
2.2 Équations de Gibbs et Gibbs-Duhem	46
2.3 Les quatre fonctions d'état	47
2.4 Relations de Maxwell	47
3. Propriétés des corps purs	51
3.1 Introduction	51
3.2 Règle des phases de Gibbs pour les corps purs	54
3.3 Les gaz à un constituant	55
3.4 Les phases condensées : liquides ou solides	76
3.5 Changements de phase	80
3.6 Diagrammes des corps purs	88
3.7 Compressions et détentes	94
4. Propriétés des mélanges	101
4.1 Règle de phase de Gibbs	101
4.2 Solutions idéales	102

4.3	Solutions non idéales	107
4.4	Équilibre liquide-vapeur pour les mélanges (loi de Raoult)	108
4.5	Diagrammes de phase liquide/vapeur pour des mélanges binaires	111
5.	Cycles thermodynamiques	121
5.1	Le concept de cycle thermomécanique	121
5.2	Les cycles moteurs à vapeur	125
5.3	Les cycles moteurs à gaz	147
5.4	La cogénération	170
5.5	Le cycle combiné et les tendances pour la production thermodynamique d'électricité	172
5.6	Les cycles inverses à compression mécanique de vapeur	177
5.7	Les cycles inverses à compression de gaz	187
5.8	Les cycles à détente	194
5.9	Le cycle frigorifique à compression thermique de vapeur	202
6.	Combustion	207
6.1	Notions générales sur la combustion	207
6.2	Application du premier principe à la combustion	210
6.3	Bilan énergétique de la combustion	213
6.4	Combustion et émissions de NOx	225
6.5	Constante d'équilibre de la combustion	236
7.	Effets thermoélectriques et froid magnétique	239
7.1	Thermodynamique linéaire des processus irréversibles	239
7.2	Effets thermoélectriques	240
7.3	Applications de l'effet thermoélectrique	242
7.4	Le froid magnétique	247
Annexes		251
Index		296

AVANT-PROPOS

Cet ouvrage présente les concepts ainsi que les outils de base de la thermodynamique telle qu'elle a été conçue dans le passé et telle qu'elle est utilisée aujourd'hui pour les applications énergétiques et pour certaines applications environnementales. Un ouvrage de thermodynamique ne peut pas se dispenser de l'outil mathématique qui a permis à la thermodynamique d'acquiescer ses lettres de noblesse. Néanmoins, il est prouvé qu'il n'est nullement indispensable de posséder un niveau élevé en mathématiques pour maîtriser parfaitement la thermodynamique de l'ingénieur. Fort de mon expérience d'enseignement au Cnam et à l'Institut français du froid industriel (IFFI), je me suis efforcé, dans cet ouvrage, de ne pas occulter la démarche mathématique qui fait la force de la thermodynamique, tout en permettant au lecteur de suivre le fil conducteur et de pouvoir appliquer les résultats même si certains développements mathématiques peuvent lui échapper. Cet ouvrage, destiné à des techniciens supérieurs titulaires d'un BTS, DUT ou son équivalent, est accessible dans certaines de ses parties à des étudiants inscrits en BTS ou DUT. Afin de faciliter l'utilisation de l'ouvrage, des fiches de synthèse mettant en relief ce qu'il faut impérativement savoir sont présentées à la fin de chaque chapitre.

Je tiens à remercier mes collaborateurs enseignants (MM. Clause, Toublanc et Tréméac) qui dispensent, au Cnam et à l'IFFI, les enseignements dirigés associés aux cours qui relèvent de cet ouvrage, pour leurs remarques précieuses qui ont permis de faire évoluer mon enseignement. Je tiens également à remercier M. G. Descombes, enseignant, pour sa relecture partielle.



1

Les deux principes de la thermodynamique

Toute étude thermodynamique commence par une définition du système thermodynamique, de l'état d'un tel système, des variables permettant de le définir ainsi que des fonctions d'état.

1.1 Système thermodynamique

Un système thermodynamique peut être complexe ; il peut évoluer (évolution thermodynamique, chimique, biologique, etc.). On caractérise un système suivant la nature de ses échanges (matière et énergie) avec l'extérieur. Le système est dit :

- ▶ *isolé* s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur (l'univers est un système isolé) ;
- ▶ *fermé* s'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur ;
- ▶ *ouvert* s'il peut échanger matière et énergie avec le milieu extérieur ;
- ▶ *adiabatique* si aucun échange de chaleur n'est possible avec l'extérieur.

1.1.1 État d'un système thermodynamique

Pour décrire l'état d'un système thermodynamique, on utilise des variables d'état. Certaines variables dépendent de l'échelle du système (volume, masse, énergie, etc.) et sont appelées variables *extensives* ; d'autres variables sont intrinsèques et ne dépendent pas de l'échelle (température, pression, etc.) et sont appelées variables *intensives*. Pour distinguer commodément les variables intensives et extensives, considérons un système homogène S en équilibre (figure 1.1) défini par un nombre n de variables thermodynamiques : la masse M et $(n - 1)$ variables X_i , i variant de 1 à $(n - 1)$;

considérons une partie λS de S dont la masse est λm ($0 < \lambda < 1$). Le système thermodynamique λS sera caractérisé par n variables thermodynamiques : λM et $(n - 1)$ variables x_i ; x_i est une variable extensive si $x_i = \lambda X_i$, et x_i est une variable intensive si $x_i = X_i$. À titre d'exemple, la température est une variable intensive qui ne dépend pas de la masse du sous-ensemble alors que le volume est une grandeur extensive qui dépend de la masse du sous-ensemble.

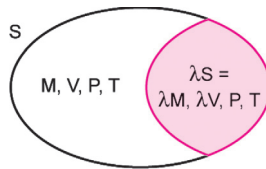


Figure 1.1 Variables extensives M et V (dépendent de la taille du système) ; variables intensives P et T .

1.1.2 Évolution d'un système thermodynamique

Un système thermodynamique peut évoluer entre des états différents. On définit des évolutions particulières de systèmes thermodynamiques.

C'est ainsi que l'on utilisera les notions de transformations :

- ▶ réversibles,
- ▶ cycliques.

Une transformation est réversible si la transformation inverse est également possible. Par exemple une détente entre deux réservoirs de gaz, l'un à haute pression et l'autre à basse pression sera réversible si la compression est également possible. Cela pourra être le cas si une machine à fluide (pouvant être une turbine ou un compresseur) est utilisée. En revanche si une simple vanne (ou un robinet) est utilisée, la transformation sera nécessairement irréversible, car un gaz peut s'écouler naturellement entre une haute et une basse pression, mais il ne peut pas s'écouler spontanément, sans compresseur, entre une basse et une haute pression (voir § 3.7.1).

Pour qu'une transformation soit cyclique, il faut et il suffit que l'état initial et l'état final de la transformation soient rigoureusement les mêmes.

1.1.3 Fonction d'état

Considérons un état thermodynamique 1 bien défini et un autre état thermodynamique 2 également bien défini. Au cours d'une transformation, on fait appel à des grandeurs pour caractériser l'évolution (chaleur et travail échangés, variation d'énergie, etc.). Une grandeur sera une fonction d'état si sa variation entre les états 1 et 2 est indépendante du chemin suivi pour effectuer la transformation. En revanche une grandeur dont la variation dépend du chemin suivi n'est pas une fonction d'état. Mathématiquement, une fonction d'état f peut s'exprimer en fonction des variables d'état du système et sa différentielle est une différentielle exacte, ce qui conduit aux propriétés suivantes :

$$f_{1-2} = \int_1^2 df = f(2) - f(1) \quad [1.1]$$

où $f(2)$ et $f(1)$ sont les valeurs prises respectivement par la fonction d'état f aux états thermodynamique 2 et 1. Pour une transformation cyclique (état final rigoureusement identique à l'état initial) :

$$\oint df = 0 \quad [1.2]$$

Réciproquement, si une grandeur E est telle que sa variation entre deux états thermodynamiques 1 et 2 est indépendante du chemin suivi, on peut dire que E est une fonction d'état et sa variation pour une transformation élémentaire est une différentielle totale dE .

En revanche, pour une grandeur g qui n'est pas une fonction d'état :

$$g_{1-2} = \int_1^2 \delta g \quad [1.3]$$

dépend du chemin suivi pour aller de l'état 1 à l'état 2 car δg n'est pas une différentielle totale. De plus, pour une transformation cyclique :

$$\oint dg \neq 0 \quad [1.4]$$

1.1.4 Le travail mécanique n'est pas une fonction d'état

Afin d'illustrer ce point, sur la figure 1.2, on considère deux états thermodynamiques 1 et 2 d'un gaz dans un diagramme (P,v) et on imagine deux évolutions thermodynamiques, réversibles, différentes pour aller de l'état 1 à l'état 2.

- ▶ Le premier trajet (Figure 1.2 a) consiste en un chauffage à volume constant (1-3) suivi d'une expansion à pression constante (2-3).
- ▶ Le second trajet (Figure 1.2 b) consiste en une expansion à pression constante (1-4) et un chauffage à volume constant (4-2).

Pour ces deux trajets, le travail, réversible, produit est donné par :

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV \quad [1.5]$$

Soit l'aire hachurée (au signe près), dans les deux cas (figure 1.2 a ou b). De toute évidence, le travail produit n'est pas le même pour les deux trajets, il dépend du chemin suivi pour aller de l'état 1 à l'état 2. Le travail mécanique n'est donc pas une fonction d'état. La conséquence est que si l'on décrit un cycle, le travail produit n'est pas nul puisqu'il est donné par l'aire hachurée sur la Figure 1.2 c, ce qui confirme l'inégalité [1.4].

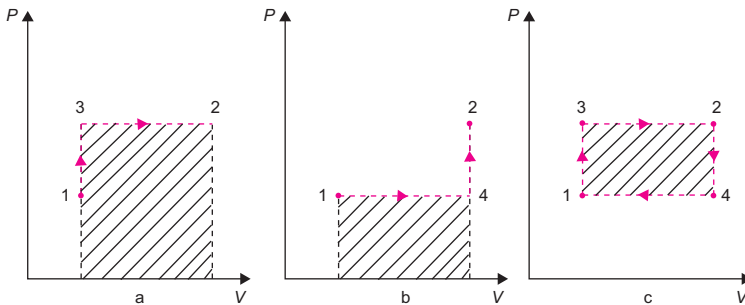


Figure 1.2 Travail échangé dépendant du chemin suivi.

1.2 Le premier principe de la thermodynamique

Historiquement, la thermodynamique a d'abord été un outil d'analyse de la conversion de la chaleur en énergie mécanique : le Français Sadi Carnot fut un pionnier en publiant en 1824 ses *Réflexions sur la puissance motrice du Feu*. Nous allons maintenant introduire sous une formulation simple les bases de la thermodynamique nécessaires à la compréhension de la conversion de la chaleur en énergie mécanique et vice versa.

1.2.1 Système thermodynamique fermé

■ Système thermodynamique fermé décrivant un cycle

Le premier principe postule que, pour tout système fermé décrivant un cycle (état final thermodynamiquement identique à l'état initial), la chaleur échangée avec l'environnement est rigoureusement égale (et de signe opposé) au travail échangé avec l'environnement au cours de ce cycle ; ceci est vrai pour un cycle décrit de façon irréversible comme pour un cycle réversible. On peut écrire :

$$\oint \delta Q + \oint \delta W = 0 \quad [1.6]$$

On écrit δQ et δW et non dQ et dW pour bien montrer que ce ne sont pas des différentielles exactes : les valeurs de δQ et δW dépendent du chemin suivi.

La *règle de signe* retenue pour décrire ces systèmes thermodynamiques convertissant la chaleur en énergie mécanique est la suivante : on compte positivement toute grandeur entrant dans le système et négativement toute grandeur sortant du système (règle dite « du banquier »). Cette règle vaut non seulement pour l'énergie mais également pour la matière.

Attention

Une autre règle de signe largement répandue consiste à compter positivement le travail mécanique produit et positivement la quantité de chaleur absorbée par le système. Cette règle généralement utilisée par les Anglo-Saxons présente des avantages dans le cas de la conversion thermomécanique (cas où on s'intéresse au travail produit et à la chaleur consommée).

Ce premier principe est un postulat qui ne peut pas être démontré mais dont le résultat n'a jamais été mis en défaut. Ce n'est autre qu'une loi de conservation, qui est pour l'énergie, l'équivalent de la loi de Lavoisier, pour la matière, de conservation de la masse.

■ **Système thermodynamique fermé évoluant entre deux états thermodynamiques différents**

□ **La fonction d'état « Énergie »**

Si un système fermé évolue entre deux états thermodynamiques 1 et 2 par une transformation A, nous allons supposer que ce même système subit une transformation B ultérieure qui le ramène à l'état 1 (Figure 1.3).

Au cours de la transformation A + B, le système a donc décrit un cycle et nous pouvons donc utiliser le postulat précédent et écrire :

$$\oint \delta Q + \oint \delta W = 0$$

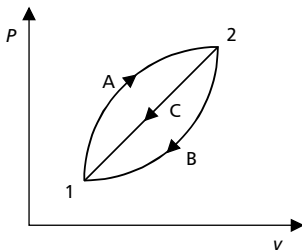


Figure 1.3 Schéma pour démontrer l'existence de la fonction d'état « Énergie totale E ».

en décomposant le cycle en deux parties, on obtient :

$$\int_1^2 \delta Q_A + \int_2^1 \delta Q_B + \int_1^2 \delta W_A + \int_2^1 \delta W_B = 0 \quad [1.7]$$

Supposons maintenant qu'une autre transformation C permette de revenir de l'état 2 à l'état 1, on aura de même :

$$\int_1^2 \delta Q_A + \int_2^1 \delta Q_C + \int_1^2 \delta W_A + \int_2^1 \delta W_C = 0 \quad [1.8]$$

En combinant ces deux dernières équations, on obtient :

$$\int_2^1 (\delta Q + \delta W)_B = \int_2^1 (\delta Q + \delta W)_C \quad [1.9]$$

Comme B et C sont des transformations quelconques, ceci démontre que la variation de $(\delta Q + \delta W)$ est la même pour toute transformation permettant de passer de l'état 2 à l'état 1 indépendamment du chemin parcouru. Les états 1 et 2 étant également quelconques, ce résultat est valable pour toute transformation. Nous en concluons que $\delta Q + \delta W$ est une différentielle exacte d'une fonction d'état ; cette fonction d'état est appelée l'énergie totale E du système thermodynamique :

$$\delta Q + \delta W = \Delta E \quad [1.10]$$

Nous notons dE et non δE car dE est une différentielle exacte (ce que ne sont ni δQ ni δW).

Le sens physique de la fonction d'état énergie E est qu'elle représente toute l'énergie du système thermodynamique dans un état thermodynamique donné. Cette énergie peut être décomposée en trois parties :

- ▶ l'énergie cinétique E_{cin} correspond au déplacement macroscopique des éléments du système thermodynamique (mais n'incluant pas l'agitation moléculaire) ;
- ▶ l'énergie potentielle E_{pot} globale des éléments du système (mais n'incluant pas l'énergie potentielle atomique ou moléculaire) ;

- **l'énergie interne U** qui regroupe toutes les autres énergies non comprises dans les deux précédentes :

$$E = U + E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} \quad [1.11]$$

En différentiant, on obtient :

$$dE = dU + dE_{\text{cin}} + dE_{\text{pot}} \quad [1.12]$$

où toutes les différentielles sont des différentielles exactes.

Le premier principe de la thermodynamique peut donc s'écrire :

$$\delta Q = dU + dE_{\text{cin}} + dE_{\text{pot}} - \delta W \quad [1.13]$$

L'énergie cinétique du système est simplement donnée par :

$$E_{\text{cin}} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \hat{V}_i^2 \quad [1.14]$$

où m_i est la masse d'un sous-système i animé de la vitesse \hat{V}_i . La décomposition doit être effectuée sur l'ensemble des sous-ensembles de vitesses différentes.

L'énergie potentielle due à la force de gravité est de même donnée par :

$$E_{\text{pot}} = \sum_j m_j g z_j \quad [1.15]$$

où m_j est la masse du sous-système j placé au point d'altitude z_j dans le champ de la gravité g .

Les énergies cinétique, potentielle et interne sont des grandeurs extensives car elles dépendent de la masse du système. On définit des énergies massiques qui correspondent aux énergies d'une unité de masse du système et sont des grandeurs intensives.

Unité

Pour l'énergie, l'unité est le Joule (J).

À noter que la calorie (symbole *cal*, 1 cal = 4,18 J) a été longtemps utilisée pour la chaleur et le joule pour l'énergie mécanique. Ce n'est pas un hasard, c'est le résultat de l'époque où l'on n'avait pas conscience de l'équivalence de l'énergie et il existait deux unités différentes pour la chaleur et l'énergie mécanique.

□ **Système thermodynamique fermé évoluant entre deux états thermodynamiques à volume total constant**

Lorsque le volume total du système est constant, il n'y a pas de travail contre les forces de pression et, en l'absence d'échange d'énergie mécanique avec l'extérieur, l'équation [1.10] se réduit à :

$$(\delta Q)_V = (dE)_V \quad [1.16]$$

et, en l'absence de variation d'énergie cinétique et d'énergie potentielle :

$$(\delta Q)_V = (dU)_V$$

Dans une transformation à volume constant, la quantité de chaleur échangée entre un système et le milieu extérieur est simplement égale à la variation d'énergie de ce système.

La capacité thermique C d'un système fermé est définie comme le rapport :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

où δQ est la chaleur échangée par le système fermé avec l'extérieur et dT est la variation de température, supposée uniforme, du système. Dans la mesure où δQ dépend du chemin suivi pour effectuer la transformation, pour définir la capacité thermique, il faut préciser la transformation thermodynamique. C'est ainsi qu'est définie la capacité thermique à volume constant pour un système fermé :

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$