

Chapitre I

SYSTEMES ET VARIABLES CARACTERISTIQUES

1. DEFINITION ET CLASSIFICATION

On appelle *système thermodynamique* la région de l'espace délimitée par une surface de contrôle (surface notée Σ , Figure I.1) et sur laquelle il convient de fixer son attention en vue de l'étude du comportement de la matière qu'elle enferme. Cette région, repérée par rapport à un système $Ox_1 x_2 x_3$ peut être fixe ou mobile et sa surface Σ indéformable ou variable avec le temps. Elle doit être macroscopique, c'est-à-dire avoir une dimension considérablement plus grande que celle des particules élémentaires (molécules, atomes, électrons) de matière qu'elle enferme, et contenir un nombre très élevé (par exemple 10^{15} à 10^{30} part/m³)¹ de ces particules. Le reste de l'espace autour du système est appelé *extérieur*.

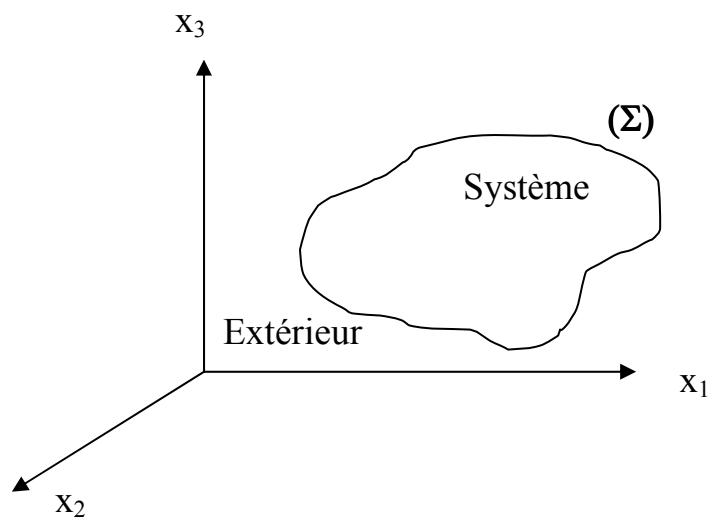


Figure I.1

Il est souvent utile de différencier les systèmes entre eux, suivant le nombre et la nature des états physiques de la matière coexistant en leur sein. Si la matière, au sein du système, est en tout point dans un même état physique (gazeux, liquide ou solide), c'est-à-dire possède en tout point les mêmes propriétés, ce système est dit homogène. Il est continu si ses propriétés varient de façon continue d'un point à l'autre. Un système formé de plusieurs parties homogènes – que l'on appelle *phases* (gaz, liquide, solide) – est hétérogène. Cette distinction interviendra plus spécifiquement lorsqu'on parlera des

¹ Dans les conditions normales de température et de pression choisies en calorimétrie (273 K, 0.1 MPa), le nombre de particules par m³ : $N = 2,687 \cdot 10^{25}$ est appelé le nombre de Loschmidt.

compositions chimiques propulsives. Ce système peut être divisé en sous-systèmes qui peuvent être homogènes ou hétérogènes et interagir comme le système interagit avec l'extérieur. Enfin, on est conduit à distinguer dans le volume V du système ou dans ceux des sous-systèmes des *éléments de volume* dV . Ceux-ci devront être macroscopiques – c'est-à-dire contenir un très grand nombre de particules – mais leur dimension doit toutefois être suffisamment petite par rapport à celle du système (ou du sous-système, c'est-à-dire que l'on doit avoir : $dV/V \ll 1$) et être ainsi considérés comme éléments de celui-ci. Cet aspect est particulièrement important dans les applications aux systèmes propulsifs car l'analyse qui en sera faite reposera sur une description des sous-systèmes qui les composent et permet ainsi de décrire le fonctionnement d'un système propulsif dans son ensemble après avoir effectué l'analyse thermodynamique des différents sous-systèmes qui le composent. C'est ainsi, en particulier, que sera analysé chacun des propulseurs aérobies présentés dans cet ouvrage.

Des échanges de matière et d'énergie peuvent se manifester à travers la surface Σ . Si aucun échange n'a lieu, le système est dit isolé¹ et, dans ce cas, on montre que son entropie est maximale. Un système est dit fermé lorsque, seuls, des échanges d'énergie peuvent avoir lieu. Enfin, un système est ouvert lorsqu'il peut échanger de la matière et de l'énergie avec l'extérieur. C'est plus spécifiquement à ce type de système qu'il sera fait appel dans les applications traitées dans cet ouvrage et les interactions système-extérieur seront exprimées essentiellement en termes d'échanges de flux d'énergie mécanique (travail) et thermique (chaleur) qui seront précisés ultérieurement.

Toute caractéristique macroscopique (observable) du système est un paramètre (ou variable) d'état, l'état d'un système étant alors l'ensemble de ces paramètres, c'est-à-dire la description complète du système. Parmi tous les paramètres, certains sont fonction de la position et du mouvement des corps extérieurs. Ce sont les variables externes, dont en particulier :

- le volume du système²
- la pression extérieure (p_{ex}) qui s'exerce sur la surface (Σ),
- l'intensité des champs de forces, notamment la pesanteur, dont on observe les effets en propulsion spatiale,
- la vitesse de déplacement du système, plus spécifiquement considérée dans l'étude des systèmes propulsifs,
- la température extérieure (T_{ex})

Les variables qui caractérisent l'état interne du système sont appelées variables internes. Entrent dans cette catégorie, toutes les grandeurs spécifiques telles que :

- la masse du système,
- la masse volumique (et molaire) ou le volume massique (et molaire),
- le nombre total de moles et le nombre de moles x_i d'un composant i de masse élémentaire m_i , la concentration molaire $C_i = x_i / V$ plus spécifiquement introduite dans les calculs de cinétique chimique, le titre ou fraction molaire : $X_i = x_i / \sum n_i$, le titre ou fraction massique : $Y_i = m_i / \sum m_i$
- la température.

¹ On notera qu'un système isolé n'est soumis à aucun champ de forces (gravité, forces électromagnétiques).

² Pour certains auteurs, le volume est un paramètre interne mais dans la mesure où le système peut se déformer sous l'action des corps extérieurs, son volume est fonction de la position de ces corps, donc un paramètre externe.

L'expérience montre que parmi les paramètres d'état internes et externes, on peut en choisir un nombre restreint qui sont suffisants pour décrire le comportement du système car tous les autres paramètres en sont fonction. De tels paramètres sont dits indépendants et les fonctions qui expriment, indépendamment de l'histoire du système, les paramètres du système en fonction de ces paramètres indépendants, sont des fonctions d'état. Ce sont en général des expressions des paramètres internes en fonction des seuls paramètres d'état externes indépendants ainsi que de la température.

Les paramètres d'état qui ne dépendent pas de la quantité de matière au sein du système sont appelés variables intensives et sont généralement fonction du temps et des coordonnées du point considéré dans le système (pression, température, grandeurs massiques). Dans le cas contraire, ce sont des variables extensives (masse m , nombre de moles n , volume V). Ainsi, toute variation de la masse ou du nombre de moles des constituants d'un système se traduit par une variation dans la même proportion, des variables extensives, et ce, sans modification des variables intensives. Les variables extensives sont donc des fonctions homogènes d'ordre un de la quantité de matière¹.

2. EQUILIBRE D'UN SYSTEME

2.1 Etats stationnaires

Un système mécanique est en équilibre lorsque la résultante de toutes les forces agissant sur ce système est nulle, c'est-à-dire lorsque ces forces s'équilibrent. L'équilibre thermodynamique est défini de façon analogue en substituant aux *forces* les *actions* ou les *forces généralisées*. Ces forces caractérisent le fait qu'il peut y avoir échange (transport) de matière et d'énergie, c'est-à-dire des interactions entre le système et l'extérieur ainsi qu'à l'intérieur même du système. Elles sont de natures diverses et celles qui seront plus spécifiquement considérées ici seront mécaniques (équilibre de la pression), thermiques (équilibre de la température), ou chimiques (équilibre de la composition). En outre, du fait de la possibilité d'interactions à l'intérieur du système en particulier, on est conduit à considérer, non seulement des états d'équilibre du système par rapport à l'extérieur (équilibre complet), mais aussi des états d'équilibre entre les différentes parties du système, c'est-à-dire les états d'équilibre interne éventuellement partiels. La première condition, nécessaire (mais non suffisante) pour qu'un système puisse être en équilibre, est qu'il soit dans un état stationnaire. Un tel état est réalisé lorsque tous ces paramètres intensifs d'état interne ne dépendent pas du temps mais seulement des coordonnées spatiales. Il se maintient aussi longtemps que l'intensité des échanges (flux) de matière et d'énergie avec l'extérieur n'est pas modifiée. Son existence implique donc l'invariance des paramètres externes.

2.2 Etats d'équilibre

a. Systèmes isolés

¹ On notera que l'on obtient les valeurs des variables extensives par des mesures portant sur l'ensemble du système. En revanche, la valeur d'une variable intensive pouvant être, suivant les circonstances, la même en tout point du système ou changer d'un point à l'autre et ce, même de façon discontinue, doit être mesurée localement.

Dès lors qu'on l'isole complètement de l'extérieur, un système évolue naturellement vers un état qui par définition est l'état d'équilibre complet. En d'autres termes, si on mesure en divers points et à des instants successifs, diverses propriétés intensives (par exemple la pression, la composition), on constate qu'aux fluctuations près (en général difficilement détectables par des moyens usuels de mesure de propriétés macroscopiques de la matière) leurs valeurs sont uniformes et constantes.

b. Systèmes non isolés

D'après ce qui précède, pour qu'un système non isolé soit dans un état d'équilibre thermodynamique complet, il faut qu'il soit dans un état stationnaire et qu'aucun flux de matière ni d'énergie ne soit observé tant en son sein qu'à travers ses frontières, de sorte qu'aucun de ses paramètres internes ne varie.

Il peut arriver que tous les paramètres internes d'état du système soient uniformes sans que le système soit parfaitement isolé de l'extérieur. On dit alors que le système est en équilibre interne (étant entendu que cet équilibre n'est réalisé rigoureusement que si le système est isolé). Dans le cas général, lorsque le système est en interaction avec l'extérieur, la réalisation de cet état suppose celle de l'équilibre complet, c'est-à-dire d'un état où non seulement les paramètres d'état ont des valeurs uniformes et constantes, mais en outre, que ces valeurs sont telles que les échanges avec l'extérieur sont rigoureusement équilibrés et que les paramètres d'état externes demeurent indépendants du temps.

Dans le cas de certains systèmes, il se peut que des parties de ceux-ci (sous-systèmes) soient telles que les variables intensives soient indépendantes du temps et qu'en isolant ces sous-systèmes de ceux qui leur sont adjacents, on n'observe aucun changement de leur état interne. Ces sous-systèmes d'après ce qui précède, sont en équilibre thermodynamique interne, sans que l'ensemble du système soit en équilibre thermodynamique complet. On est alors en présence d'un équilibre thermodynamique local. Ce concept d'équilibre thermodynamique local (ETL) est, ainsi qu'il apparaîtra ultérieurement, très utile dans l'étude des systèmes ouverts.

On illustrera ces concepts en prenant l'exemple d'un système formé par deux gaz différents A et B contenus initialement dans les compartiments d'un réservoir. Dès lors que l'on supprime la cloison qui les sépare, deux scénarios peuvent se dérouler : (i) si les gaz A et B sont chimiquement inertes, après mélange (par diffusion naturelle ou sous l'action d'un agitateur) l'équilibre thermique et mécanique sera établi lorsque la température et la pression ne varieront plus. Les concentrations C_A de A et C_B de B seront devenues uniformes dans tout le réservoir, et (ii) si, en revanche, les gaz A et B sont susceptibles de réagir chimiquement (spontanément ou au moyen d'un dispositif d'amorçage) l'équilibre supposera l'uniformité des concentrations C_C , C_D des produits de la réaction : $A + B \rightarrow C + D$. Le temps nécessaire à la réalisation de cet équilibre peut être très différent et on reviendra plus spécifiquement sur le temps de retour à l'équilibre chimique.

3. EQUATIONS D'ETAT THERMIQUE ET ENERGETIQUE

3.1 Les fonctions d'état

Comme il a été rappelé, on peut (en principe) exprimer les divers paramètres d'état en fonction d'un certain nombre (réduit) d'autres choisis comme paramètres indépendants. Les relations correspondantes sont des fonctions d'état. Parmi ces fonctions, quelques-unes

jouent un rôle particulier parce qu'elles caractérisent plus spécialement la matière en équilibre thermodynamique¹. Ce sont les équations caractéristiques d'état :

- équation caractéristique d'état thermique
- équation caractéristique d'état énergétique²

Dans le cas d'un système simple, c'est-à-dire un système dont la composition chimique ne varie pas et dont les interactions avec l'extérieur peuvent être spécifiées à l'aide de la température et d'un seul paramètre d'état externe, par exemple le volume, la première équation caractéristique lie p , T et V : $f(p, V, T) = 0$ et la seconde U ou H à deux des variables p , T , V , par exemple : $\Phi(U, V, T) = 0$; $\Psi(H, T, p) = 0$. Ici encore, on verra que, de ces deux formulations, c'est la deuxième qui sera plus spécifiquement mise en lumière dans le cas des systèmes ouverts et, au-delà, dans les systèmes propulsifs.

3.2 Equation caractéristique d'état thermique

Même pour des substances pures, il n'existe pas de formulation unique $f(p, T, V) = 0$ valable quel que soit l'état physique (gaz, liquide, solide) de cette substance. En revanche, on connaît l'allure générale de la surface $f(p, T, V) = 0$ et on sait établir des diagrammes et des tables résumant les corrélations $p(T)_{V=Cte}$; $p(V)_{T=Cte}$; $V(T)_{p=Cte}$.

On a recours à des diagrammes dont la construction et l'usage seront décrits ultérieurement. Certains sont disponibles dans la littérature mais, lorsque ce n'est pas le cas, il appartiendra alors à l'ingénieur de construire le diagramme approprié au système qu'il examine. C'est le cas dans l'étude des systèmes propulsifs faisant appel à des fluides moteurs non conventionnels. Cet aspect sera également décrit ultérieurement dans cet ouvrage. Toutefois, avant toute chose, il importe de définir plus précisément les domaines de densité des fluides.

a. La pression

On définira 5 domaines de pression. Cette définition est fondée sur des repères physiques tels que : la pression atmosphérique, une valeur type de la pression critique de changement d'état gaz-liquide (50 atm), une valeur type de pression de détonation (1000 atm). Ainsi, on définira plus spécifiquement :

- Basse pression : $p < 1 \text{ atm}$
- Pression atmosphérique : $p = 1 \text{ atm}$
- Pression modérée : $1 \text{ atm} < p < 50 \text{ atm}$
- Haute pression : $50 \text{ atm} < p < 1000 \text{ atm}$
- Très haute pression : $1000 \text{ atm} < p < 10^6 \text{ atm}$
- Pression extrême : $10^6 \text{ atm} < p$

b. La température

On définira, de la même façon, 5 domaines de températures en prenant, cette fois, comme référence : la température standard (300 K), une température type de changement d'état

¹ On rappelle que dans un système hors d'équilibre, les variables intensives sont fonction du temps, ou à la rigueur (système dans un état stationnaire) fonction des coordonnées spatiales.

² Si l'on étudie les propriétés thermoélectromagnétiques, une équation caractéristique d'état correspondante est à considérer également.

gaz-liquide (500 K), une température type de détonation (5000 K) et une température type d'un plasma (10^6 K). On définit alors :

- Basse température: $T < 300$ K
- Température ambiante: $T < 300$ K
- Température modérée : $300 \text{ K} < T < 500$ K
- Haute température : $500 \text{ K} < T < 5000$ K
- Très haute température: $5000 \text{ K} < T < 10^6$ K
- Température extrême : $10^6 \text{ K} < T$

c. La masse volumique

La masse volumique atmosphérique (la densité est ρ / ρ_{air}) a une valeur type: 1,45 g/litre (soit 0,05 mole/litre) qui sera considérée comme une valeur basse. La masse volumique des liquides, quant à elle, dépend de la taille des molécules qui varient énormément, et a une valeur d'un autre ordre de grandeur, ce qui rend sans objet la notion de domaine de masse volumique. Il sera donc fait appel, dans ce cas, à la masse volumique critique de l'équilibre gaz liquide de chaque substance pour définir les domaines de masse volumique de cette substance. On aura alors une masse volumique réduite : $\rho_r = \rho / \rho_c$ qui servira de référence pour définir des domaines de masse volumique supérieure. On choisira comme échelle de référence : la masse volumique atmosphérique (1,45 g/l), la masse volumique au point triple de gaz (typiquement $\rho_c / 100$), la masse volumique critique à l'équilibre gaz-liquide, la masse volumique du liquide et celle des produits de détonation (typiquement $3 \rho_c$ et $6 \rho_c$ respectivement). On aura alors 7 domaines ainsi définis:

- Très basse masse volumique : $\rho < 1,45$ g/l
- Masse volumique atmosphérique : $\rho = 1,45$ g/l
- Basse masse volumique : $1,45 \text{ g/l} < \rho < \rho_c / 100$
- Masse volumique moyenne : $\rho_c / 100 < \rho < \rho_c$
- Haute masse volumique : $\rho_c < \rho < 3\rho_c$
- Très haute masse volumique : $3\rho_c < \rho < 6\rho_c$
- Masse volumique extrême : $6 \rho_c < \rho$

d. Equation d'état du gaz parfait

Lorsque les valeurs de la température et de la pression d'un système sont éloignées de leur point caractéristique ($T \gg T_c$ et $p \ll p_c$), la fonction caractéristique d'état thermique prend, pour un grand nombre de substances (qui sont alors dans l'état gazeux) et avec une assez bonne approximation, la forme :

$$pV = N RT \quad (\text{I. 1})$$

où $N = \sum_i x_i$ désigne le nombre total de moles présentes dans le système.

On dit que le gaz se comporte comme un gaz parfait et l'équation précédente est l'équation caractéristique d'état thermique des gaz parfaits. Dans de tels gaz, il n'y a pas d'action à distance entre atomes (molécules) et chaque particule se comporte comme si elle était seule. On rappellera qu'en introduisant le volume spécifique v ($\rho = 1/v = m/V$), on peut écrire cette équation sous la forme :

$$p = \rho r T \quad (\text{I. 2})$$

ou
$$p v = r T \quad (\text{I. 3})$$

Où $r = R/M$ est la constante du gaz considéré¹, $R = 8,315 \text{ J}/(\text{mole.K})$ étant la constante universelle des gaz, M sa masse molaire (on rappelle qu'il s'agit de la quantité de matière formée de $N_{\text{av}} = 6,0236 \cdot 10^{23}$ particules) et m la masse de gaz². Beaucoup de gaz usuels (H_2 , O_2 , N_2 , CO , ... CO_2 , H_2O) obéissent d'autant mieux aux lois du gaz parfait que leur pression est basse et la température T relativement élevée. En particulier, même aux pressions et température ordinaires ($T > 250 \text{ K}$, $p < 10 \text{ atm}$) les propriétés de ces gaz sont correctement données par ces lois. On a aussi une approximation parfois acceptable à ces pressions et température pour CO_2 et H_2O . Mais l'usage de cette équation d'état est d'autant plus pertinent que la pression est basse (ou le volume spécifique infini).

e. Equation d'état des gaz réels

Une approximation meilleure est obtenue à l'aide d'équations de la forme :

$$\frac{pv}{rT} = \sigma(v, T) \quad (\text{I. 4})$$

Dans les conditions qui viennent d'être décrites, tout gaz obéissant à la loi des gaz parfaits conduira à $\sigma=1$, mais le fait que σ prenne une valeur différente de 1 (> 1 ou < 1) est expliqué par l'apparition de forces d'interaction entre les molécules et le gaz devient *réel*. Cet aspect prend toute son importance lorsque l'ingénieur doit traiter des caractéristiques d'un système à haute, voire très haute pression. La forme générale d'une équation d'état repose sur un développement en série autour de $p=0$ ou $1/V=0$ (pression nulle ou volume infini) qui sont les domaines où l'interaction entre particules n'intervient pas. On écrira donc :

$$\sigma\left(\frac{1}{V}, T\right) = \sigma\left(\frac{1}{V} = 0, T\right) + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \left(\frac{1}{V}\right)} \right]_{\frac{1}{V}=0, T} \left(\frac{1}{V}\right) + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \left(\frac{1}{V}\right)^2} \right]_{\frac{1}{V}=0, T} \left(\frac{1}{V}\right)^2 + \dots \quad (\text{I. 5})$$

Le premier terme de ce développement n'est autre que la forme de l'équation d'état du gaz parfait et prend donc la valeur unité. C'est la raison pour laquelle une des formulations, parmi les nombreuses existantes est la suivante (forme dite du viriel) :

¹ La notation qui sera toujours employée ici est r exprimé en $\text{J}/(\text{kg.K})$; celle généralement utilisée par les Anglo-Saxons est R_k où k désigne un constituant pur ou un mélange.

² Il est rappelé que les conditions standard choisies en calorimétrie sont $p = 1,01325 \text{ bar} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$ et $T = 273,15 \text{ K}$ (0°C). S'agissant de la température, ces conditions de référence, on le verra, diffèrent selon les applications. En revanche la pression de référence demeure la même, quelles que soient les applications.

$$\sigma = 1 + \xi + 0,625\xi^2 + 0,287\xi^3 + \dots \quad (\text{I. 6})$$

Où, selon la modélisation de Boltzmann¹ : $\xi = \frac{B}{V}$

avec :

$$B = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (\text{I. 7})$$

A ce stade, la difficulté réside dans l'évaluation des interactions moléculaires et il est souvent fait appel à des fonctions à caractère plus ou moins empirique. Dans le cas où l'on a affaire à un mélange supposé idéal (au sens où les seules interactions ont lieu entre molécules de même nature), ce coefficient B peut être mis sous la forme :

$$B = \sum_i x_i b_i \quad (\text{I. 8})$$

Les valeurs des coefficients b_i dits covolumes sont disponibles dans la littérature². Ces différentes formulations dépendent du domaine de pression dans lequel le système se trouve, mais également de la nature des constituants gazeux du système. Ainsi, un système chimique constitué de produits de combustion³ obéira à une équation d'état thermique différente de celle qui régira des gaz inertes. A cet égard, on ne citera pas toutes les équations d'état des produits de combustion à haute pression car chacune est adaptée à un domaine spécifique de pression. Si certaines sont empiriques, celles qui reposent sur des bases plus physiques font souvent intervenir un coefficient ajustable au niveau des paramètres qui régissent les interactions moléculaires, ce qui leur permet d'être en meilleur accord avec l'expérience. Dans le cas où des gaz inertes sont concernés, on citera la forme de Redlich et Kwong⁴ de l'équation d'état thermique qui se révèle très adaptée aux domaines de pression de quelques dizaines de MPa⁵ et fait intervenir les valeurs de la pression et de la température critique du gaz :

$$\sigma = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{3/2}(V+b)} \quad (\text{I. 9})$$

b prend, ici encore, la forme d'un covolume.

¹ BOLTZMANN L. (1964), "Lectures on Gas Theory", Vol. 2, Chap. 51, Univ. of California Press, Berkeley, CA, USA.

² P. BAUER, C. BROCHET, et S. KRISHNAN (1981), "Detonation Characteristics of Gaseous Ethylene, Oxygen and Nitrogen Mixtures at High Initial Pressures", Progress in Aeronautics and Astronautics, Ed. AIAA, New York, NY, Vol. 75, pp. 408-422.

³ P. BAUER, H.N. PRESLES, O. HEUZÉ et C. BROCHET (1985), "Equation of State for Dense Gases", Archivum Combustionis, 5, 1, pp. 315-320.

⁴ O. REDLICH et J.N.S. KWONG (1949), "Equation of State with two Constants", Chem. Rev., 44, pp. 233-239

⁵ P. BAUER et C. KNOWLEN (2003), "Compressibility Effects of Unreacted Propellant on Thermally Choked Ram Accelerator Performance", Eur. Phys. J. Appl. Phys., 21, pp.233 – 238