

THERMODYNAMIQUE APPLIQUÉE

Didier JAMET

2012 - 2013

Réservé uniquement aux Enseignants, Élèves et Anciens Élèves de l'École Centrale Paris et Supélec.
Reproduction interdite.

*Ce polycopié contient des reproductions d'œuvres protégées effectuées par l'École Centrale
avec l'autorisation du CFC (20, rue des Grands Augustins - 75006 Paris).*

Avant-propos

Comment optimiser les systèmes énergétiques pour économiser les ressources ? Cette question est un enjeu majeur de notre société pour préparer et préserver son avenir économique et écologique. Les scientifiques et les ingénieurs sont et seront au cœur de cet enjeu en apportant des réponses concrètes et nécessairement innovantes, l'innovation passant souvent par la compréhension. La thermodynamique peut être définie comme la science des transformations de l'énergie. Par conséquent, maîtriser les principes fondateurs de la thermodynamique et comprendre les grands principes de transformation de l'énergie d'un point de vue pratique est une nécessité pour répondre aux enjeux énergétiques auxquels notre société devra faire face. L'objectif de ce cours est de fournir les principales clés permettant à l'ingénieur de comprendre les grands principes de transformation de l'énergie et leur mise en application, notamment par l'intermédiaire de cycles thermodynamiques.

La thermodynamique est une science développée principalement au cours du dix-neuvième siècle et a été un élément important de la révolution industrielle. Elle est une science de l'ingénieur par excellence : une théorie scientifique à part entière (encore active) au cœur d'enjeux industriels et sociétaux majeurs d'aujourd'hui et de demain. De ce fait, ceux qui sauront proposer des solutions innovantes, ingénieuses et viables économiquement permettant d'économiser l'énergie et les matières premières pourront développer des activités économiques et industrielles fleurissantes.

Comprendre pleinement ces enjeux et pouvoir proposer des solutions innovantes nécessite de comprendre les éléments fondamentaux de la thermodynamique appliquée. Tel est l'objectif principal de ce cours. Pour cela, il est nécessaire de comprendre les fondements de la thermodynamique afin de comprendre les éléments d'analyse et d'optimisation des systèmes de conservation d'énergie.

Ce cours n'est pas un cours d'introduction à la thermodynamique et il est nécessaire de connaître les notions fondamentales de la thermodynamique classique. Ces notions seront cependant rappelées sous une forme volontairement appliquée et non pas axiomatique afin d'en privilégier l'interprétation physique.

Table des matières

1	Quelques rappels de thermodynamique	6
1.1	État, équation d'état et cohérence thermodynamique	6
1.1.1	Quelques définitions	6
1.1.2	États et équations d'état	7
1.1.3	Exemples d'équations d'état d'un corps pur monophasique	7
1.1.3.1	Gaz parfait	8
1.1.3.2	Gaz réels	8
1.1.3.3	Liquides	8
1.1.4	Principales fonctions d'état et différentielles	9
1.1.5	Relations de Maxwell	10
1.1.6	Capacités calorifiques	10
1.1.7	Quelques propriétés des gaz parfaits	12
1.1.8	Cohérence thermodynamique	14
1.1.8.1	Position du problème	14
1.1.8.2	Détermination de données thermodynamiques cohérentes	15
1.2	Équilibre thermodynamique	16
1.2.1	Différentes catégories d'équilibre	16
1.2.2	Critère de stabilité thermodynamique	17
1.2.3	Interprétations du critère de stabilité thermodynamique	17
1.2.3.1	Pression	18
1.2.3.2	Energie libre massique	18
1.2.3.3	Enthalpie libre massique	19
1.2.4	Conditions d'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur	19
1.2.4.1	Interprétation en énergie libre massique	21
1.2.4.2	Interprétation en enthalpie libre massique	23
1.2.4.3	Relation de Clapeyron	25
1.2.4.4	Interprétation en pression	25
1.2.4.5	Courbes binodale et spinodale	27
1.2.5	Chaleur latente de changement de phase	30
1.2.5.1	Chaleur latente	30
1.2.5.2	Titre de vapeur	31
1.2.5.3	Changement de phase isobare	32
1.3	Principaux diagrammes thermodynamiques	33
1.3.1	Diagramme de Clapeyron $P - v$	33
1.3.2	Diagramme $T - s$	34
1.3.3	Diagramme de Mollier $h - s$	36
2	Bilan d'énergie appliqué aux systèmes ouverts	38
2.1	Différentes formes d'énergie	38
2.1.1	Energies propres au système	38
2.1.2	Energies échangées	39

2.1.3	Puissance	40
2.2	Premier principe de la thermodynamique appliqué aux systèmes fermés	40
2.3	Premier principe de la thermodynamique appliqué aux systèmes ouverts	41
2.3.1	Position du problème	41
2.3.2	Bilan de masse d'un système ouvert unidimensionnel	42
2.3.3	Bilan d'énergie d'un système ouvert unidimensionnel	45
2.3.4	Interprétations graphiques des échanges énergétiques	48
2.4	Forme générale d'un bilan	49
2.5	Application à quelques machines élémentaires	50
2.5.1	Tuyère	50
2.5.2	Turbine	51
2.5.3	Compresseur	54
2.5.4	Echangeurs thermiques	54
2.5.4.1	Echangeurs à co-courant	55
2.5.4.2	Echangeurs à contre-courant	56
2.5.5	Générateur de vapeur	57
2.5.6	Condenseur	59
3	Bilan d'entropie appliqué aux systèmes ouverts	60
3.1	Premiers énoncés du second principe	61
3.1.1	Enoncé de Kelvin	61
3.1.2	Enoncé de Clausius	61
3.1.3	Equivalence des deux énoncés	62
3.2	Cycle de Carnot	63
3.2.1	Transformations réversibles et irréversibles	63
3.2.2	Description du cycle de Carnot	64
3.2.3	Machine de Carnot pour un gaz parfait	64
3.2.4	Suite de portions de « cycles » de Carnot	66
3.2.5	Machine de Carnot pour un fluide quelconque	66
3.2.6	Performances d'une machine de Carnot	68
3.2.7	Théorème de Carnot	68
3.3	Entropie	70
3.3.1	Inégalité de Clausius	70
3.3.2	Machines thermiques quelconques	70
3.3.3	Introduction d'une fonction d'état	70
3.3.4	Transformation irréversible	71
3.3.5	Sources d'irréversibilités	72
3.3.5.1	Irréversibilités externes	72
3.3.5.2	Irréversibilités internes	73
3.4	Bilan d'entropie appliqué à un système ouvert	73
3.5	Réversibilité et efficacité d'une machine	75
3.5.1	Travail maximum	75
3.5.2	Rendement isentropique	76
3.5.2.1	Compression adiabatique	76
3.5.2.2	Détente adiabatique	77
3.6	Notion d'exergie	77
3.6.1	Puissance mécanique maximale récupérable	77
3.6.1.1	Transformation infinitésimale	78
3.6.1.2	Transformation finie	78
3.6.2	Contenu exergétique de différentes formes d'énergie	79
3.6.3	Interprétation de l'exergie	80
3.6.3.1	Représentation graphique de l'exergie	80

3.6.3.2	Analyse physique de l'exergie	81
3.6.3.3	Quelques conséquences	83
3.6.4	Bilan d'exergie	85
3.6.5	Rendement exergetique	86
3.6.5.1	Définitions	86
3.6.5.2	Machine motrice ditherme	87
3.6.6	Analyse exergetique de quelques machines élémentaires	88
3.6.6.1	Compresseur adiabatique	88
3.6.6.2	Turbine adiabatique	89
3.6.6.3	Echangeur de chaleur	89
4	Cycles thermodynamiques	91
4.1	Quelques hypothèses de modélisation	91
4.1.1	Idéalisation des cycles thermodynamiques	91
4.1.2	Quelques hypothèses générales	92
4.2	Cycles sans circulation de fluide	93
4.2.1	Cycle de Carnot	93
4.2.1.1	Rappels	93
4.2.1.2	Bilan énergétique	93
4.2.1.3	Bilan entropique	93
4.2.1.4	Bilan exergetique	94
4.2.1.5	Rendements	94
4.2.2	Cycle d'Otto	95
4.2.2.1	Description	95
4.2.2.2	Bilan énergétique	96
4.2.2.3	Bilan entropique	96
4.2.2.4	Rendement énergétique	97
4.2.3	Cycle de Diesel	97
4.2.3.1	Description	97
4.2.3.2	Bilan énergétique	98
4.2.3.3	Bilan entropique	98
4.2.3.4	Rendement énergétique	99
4.3	Cycles avec circulation de fluide	100
4.3.1	Cycle d'Ericsson	100
4.3.1.1	Présentation	100
4.3.1.2	Bilan énergétique	101
4.3.1.3	Bilan entropique	101
4.3.1.4	Rendement énergétique	101
4.3.2	Cycle de Brayton	102
4.3.2.1	Présentation	102
4.3.2.2	Bilan énergétique	103
4.3.2.3	Bilan entropique	103
4.3.2.4	Rendement énergétique	104
4.3.2.5	Optimisation du cycle de Brayton	104
4.3.3	Cycle de Rankine	106
4.3.3.1	Présentation	106
4.3.3.2	Bilan énergétique	107
4.3.3.3	Améliorations possibles de l'efficacité du cycle de Rankine	107

A Compléments sur les rappels de thermodynamique	111
A.1 Fonctions homogènes	111
A.2 Principales fonctions thermodynamiques et leurs différentielles	111
A.2.1 Energie interne \mathcal{U}	111
A.2.2 Enthalpie \mathcal{H}	112
A.2.3 Energie libre \mathcal{F}	113
A.2.4 Enthalpie libre \mathcal{G}	113
A.3 Relation générale entre les capacités calorifiques à volume constant et pression constante	114
A.4 Critères de stabilité de l'équilibre thermodynamique	115
A.4.1 Critères de stabilité de Gibbs-Duhem	115
A.4.2 Conditions de stabilité d'une phase fluide	117
A.5 Conditions de stabilité thermodynamique en variables T et v	119
A.5.1 Expression de $(\partial^2 u / \partial s^2)$	119
A.5.2 Expression de $(\partial^2 u / \partial s \partial v)$	119
A.5.3 Expression de $(\partial^2 u / \partial v^2)$	119
A.5.4 Forme quadratique	120
A.6 Quelques fonctions d'état caractéristiques de l'eau	121
A.7 Changement de phase isobare	122
B Compléments sur le bilan d'entropie appliqué aux systèmes ouverts	124
B.1 Exemple de lien entre sources interne et externe	124
B.2 Travail maximum récupérable pour un système fermé	125

Chapitre 1

Quelques rappels de thermodynamique

L'objectif de ce chapitre est de rappeler les principales notions de thermodynamique et relations qui seront utiles pour la suite du cours. Il n'est cependant pas question de faire une présentation exhaustive et poussée de toutes ces notions et le lecteur intéressé pourra se reporter aux cours de thermodynamique de premier cycle universitaire pour approfondir ces notions.

1.1 État, équation d'état et cohérence thermodynamique

1.1.1 Quelques définitions

On appelle système la partie de l'univers étudiée. En thermodynamique, ce système sera constitué d'un « grand nombre » de particules élémentaires. Ce nombre est tel que la limite thermodynamique de la physique statistique est justifiée (cf. cours de physique statistique).

Différents types de systèmes existent suivant leurs caractéristiques.

Un système matériel est caractérisé à la fois par ses constituants (quantité et nature de la matière constitutive du système) et par le domaine géométrique qu'il occupe. Ce système est constitué d'un grand nombre de particules microscopiques contenues dans une surface fermée, fixe ou mobile, à travers laquelle sont susceptibles de s'effectuer des échanges d'énergie et de matière avec l'extérieur, c'est-à-dire le reste de l'univers.

Convention de signe des échanges

Par convention, on notera **positivement** ce qui est **reçu par le système** et **négativement** ce qui est **cédé par le système** (cf. Fig. 1.1).

Dans ce cours, on considérera toujours les énergies reçues algébriquement par le système et le signe de ces énergies déterminera le sens des échanges : positive si elle est reçue et négative si elle est cédée.

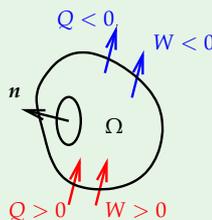


FIGURE 1.1 – Convention du signe des échanges entre le système Ω et l'extérieur ; \mathbf{n} est le vecteur unitaire normal à la surface du système Ω orienté vers l'extérieur de Ω .

Tout système est susceptible d'évoluer notamment en fonction des interactions qu'il peut avoir avec l'extérieur et peut vérifier certaines propriétés remarquables.

Système fermé Il n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Système ouvert Le flux de matière avec l'extérieur est non nul.

Système isolé L'échange d'énergie avec l'extérieur est nul.

Système homogène La nature de ses constituants est égale en tout point.

Système uniforme Ses caractéristiques sont égales en tout point.

1.1.2 États et équations d'état

La caractérisation d'un système à un instant donné caractérise son **état** et les variables qui le décrivent s'appellent les **variables d'état**.

Il est important de noter que le choix des variables d'état permettant de décrire un système dépend de la nature du problème traité. Par ailleurs, l'ensemble des variables d'état décrivant un système correspond en partie à un choix du modélisateur, ce choix étant dicté par la nature du système considéré et de ses transformations et par des aspects pratiques. Par exemple, pour les fluides, on peut choisir de décrire le système par son enthalpie libre massique g et son entropie massique s , mais, pour des raisons pratiques et d'intuition physique, on préférera sans doute choisir la pression P et la température T .

On peut classer les variables d'état en deux grandes catégories :

- les **variables extensives** dont la valeur est proportionnelle à la masse du système (par ex. masse, volume, énergie, entropie, etc.) ;
- les **variables intensives** dont la valeur est indépendante de la quantité de matière contenue dans le système (par ex. température, pression, masse volumique, etc.)

Pour un système homogène, il peut être commode de ramener les variables extensives à l'unité de masse. On parle alors de grandeur massique ou spécifique.

Une **fonction d'état** est une relation entre les variables d'état. Par exemple, un fluide uniforme au repos peut être caractérisé par sa pression P , son volume \mathcal{V} et sa température T et vérifie une loi d'état de la forme $f(P, \mathcal{V}, T) = 0$.

Il existe une multitude de variables d'état (pression, masse, énergie, entropie, enthalpie, température, volume, etc.) et si elles sont utiles à la description du système, elles ne sont pas forcément toutes nécessaires à la définition de son état. Il est alors possible de définir un jeu de variables *indépendantes* nécessaires à la définition de l'état d'un système ; toutes les autres variables complémentaires sont alors des fonctions de ces variables indépendantes. Le nombre de variables indépendantes nécessaires à la définition de l'état d'un système est appelé **variance** du système. Par exemple, un fluide pur sous forme monophasique est divariant : il suffit de deux variables pour décrire l'état de ce fluide, par exemple sa température et son volume, et toutes les autres variables d'état de ce fluide, par exemple sa pression ou son énergie interne, sont des fonctions de ces variables indépendantes.

1.1.3 Exemples d'équations d'état d'un corps pur monophasique

On considère un corps pur sous forme monophasique à l'équilibre thermodynamique. Si l'on considère les trois variables d'état pression P , volume \mathcal{V} et température T , la variance du système étant de deux, ces variables sont reliées entre elles par une relation générale du type $f(P, \mathcal{V}, T) = 0$ que l'on appelle « équation d'état ». Dans la suite, on donne quelques exemples d'équations d'état classiques et communément utilisées.

1.1.3.1 Gaz parfait

L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit

$$P \mathcal{V} = \mathcal{N} R T$$

où P [Pa] est la pression, \mathcal{V} [m³] est le volume, \mathcal{N} [mol] est le nombre de moles, T [K] est la température et $R = 8.314$ J/mol.K est la constante des gaz parfaits, cette constante étant indépendante de la nature du fluide considéré.

Cette fonction d'état prend différentes formes suivant les habitudes des disciplines de la physique et, en mécanique des fluides, on préfère souvent l'écrire sous la forme (équivalente) suivante :

$$P = \rho r T \quad (1.1)$$

où ρ [kg/m³] est la masse volumique et $r = R/m$ [J/kg.K] où m [kg/mol] est la masse molaire du fluide considéré ; la valeur de r dépend donc de la nature du fluide considéré.

La loi d'état est le reflet d'une *modélisation* du mouvement à l'échelle microscopique des molécules qui composent ce gaz. Dans le cas des gaz parfaits, cette modélisation est particulièrement simple puisqu'elle ne prend en compte que le mouvement des molécules qui sont supposées ne pas interagir entre elles en dehors des chocs supposés avoir lieu sur une distance caractéristique négligeable par rapport à la distance intermoléculaire moyenne (cf. cours de physique statistique).

1.1.3.2 Gaz réels

Souvent, les hypothèses microscopiques sous-jacentes nécessaires à l'application de la loi d'état des gaz parfaits ne sont pas vérifiées et il est donc nécessaire de prendre en compte l'effet des interactions moléculaires. Un grand nombre de lois d'état issues de modélisations microscopiques plus ou moins avancées existent. A titre d'exemple, on peut citer l'équation de van der Waals et l'équation du viriel.

L'équation de van der Waals s'écrit

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = R T \quad (1.2)$$

où V [m³/mol] est le volume molaire et a [Pa·m⁶/mol²] et b [m³/mol] sont deux constantes positives traduisant l'effet des interactions intermoléculaires : a (appelé pression de cohésion) représente l'effet d'attraction intermoléculaire et b (appelé covolume) représente l'effet des forces de répulsion à une distance intermoléculaire non nulle. Les valeurs des paramètres a et b dépendent du corps considéré.

L'équation du Viriel s'écrit

$$\frac{P V}{R T} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} \frac{B_i(T)}{V^{i-1}}$$

où les fonctions $B_i(T)$ peuvent se calculer en fonction de la donnée des potentiels d'interaction intermoléculaires (cf. cours de physique statistique).

1.1.3.3 Liquides

Dans de nombreux cas, on peut considérer avec une bonne approximation que les liquides (et les solides) sont **incompressibles** ($(\partial \rho / \partial P)_T = 0$) et **indilatables** ($(\partial \rho / \partial T)_P = 0$) ce qui signifie que leur masse volumique est constante :

$$\rho = cte$$

Cependant, dans certains cas, il est nécessaire de prendre en compte les effets de dilatation thermique, par exemple si l'on souhaite décrire les mouvements de convection naturelle dont le moteur même est la variation spatiale de la masse volumique du fluide due à la variation spatiale de sa température. Pour caractériser les **fluides incompressibles faiblement dilatables**, on utilise l'approximation de Boussinesq qui consiste à faire un développement limité de la fonction $\rho(T)$ à l'ordre 1 :

$$\rho(T) = \rho_0 [1 - \alpha (T - T_0)]$$

où ρ_0 est la masse volumique à la température de référence T_0 et $\alpha [\text{K}^{-1}]$ est une constante positive appelée coefficient de dilatation à pression constante.

1.1.4 Principales fonctions d'état et différentielles

Par convention, on note par des majuscules rondes les variables extensives d'un système (par ex. \mathcal{E}), par des majuscules droites les variables volumiques (par ex. $E = \mathcal{E}/\mathcal{V}$) et par des minuscules les variables massiques (par ex. $e = \mathcal{E}/\mathcal{M} = E/\rho$).

Les principales fonctions thermodynamiques et leurs différentielles sont données en annexe A.2, page 111. On rappelle ici uniquement les différentielles des énergies massiques et certaines interprétations graphiques utiles.

Principales fonctions thermodynamiques

L'enthalpie massique h , l'énergie libre massique f et l'enthalpie libre massique g sont définies à partir de l'énergie interne massique u respectivement par :

$$h = u + P v \quad (1.3)$$

$$f = u - T s \quad (1.4)$$

$$g = u + P v - T s \quad (1.5)$$

Les différentielles de u , h , f et g sont données respectivement par :

$$du = T ds - P dv \quad (1.6)$$

$$dh = T ds + v dP \quad (1.7)$$

$$df = -s dT - P dv \quad (1.8)$$

$$dg = -s dT + v dP \quad (1.9)$$

Quelques caractéristiques de ces fonctions et interprétations graphiques sont représentées sur la Fig. 1.2 et sont détaillées en annexe A.2, page 111.

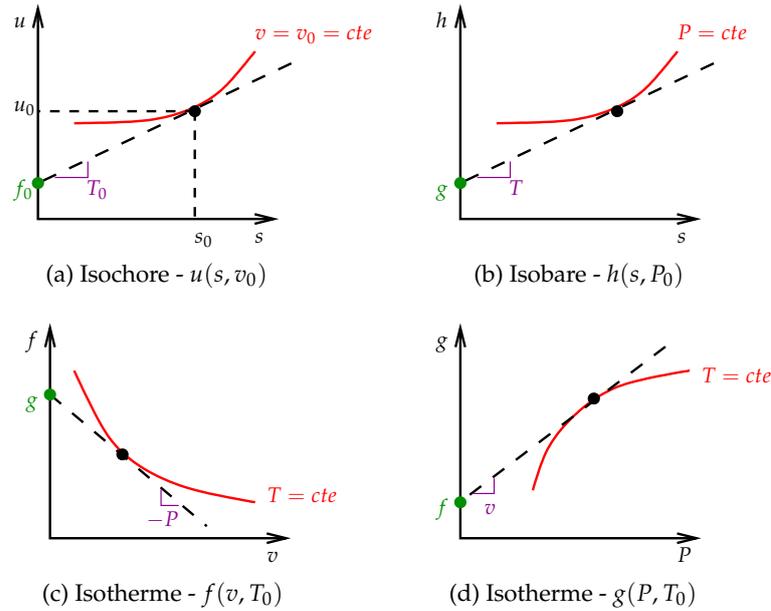


FIGURE 1.2 – Interprétation graphique de quelques fonctions thermodynamiques

1.1.5 Relations de Maxwell

Soit ψ une fonction d'état quelconque fonction de deux variables d'état X et Y . On a alors

$$d\psi = \psi_X dX + \psi_Y dY$$

où ψ_X et ψ_Y sont les dérivées partielles de ψ par rapport à X et Y respectivement.

On a alors

$$\left(\frac{\partial \psi_X}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial X \partial Y}\right) = \left(\frac{\partial \psi_Y}{\partial X}\right)_Y$$

La relation

$$\boxed{\left(\frac{\partial \psi_X}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial \psi_Y}{\partial X}\right)_Y}$$

est appelée **relation de Maxwell**.

Il existe de nombreuses relations de Maxwell et elles sont centrales pour la cohérence des données thermodynamiques utilisées (cf. § 1.1.8).

1.1.6 Capacités calorifiques

La **capacité calorifique massique à volume constant** [J/kg·K] est définie par

$$Cv = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \tag{1.10}$$

Elle représente l'énergie à fournir à une unité de masse pour élever sa température de 1 K lorsque le volume est maintenu constant.

La différentielle de u (1.6) peut se mettre sous la forme suivante :

$$du = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P\right] dv$$

ce qui montre en particulier que

$$Cv = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad (1.11)$$

Or, la relation de Maxwell appliquée à la fonction $f(v, T)$ (cf. différentielle (1.8)) implique

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

On a par conséquent

$$du = Cv dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

La **capacité calorifique massique à pression constante** [J/kg·K] est définie par

$$Cp = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (1.12)$$

Elle représente l'énergie à fournir à une unité de masse pour élever sa température de 1 K lorsque la pression est maintenue constante.

Notons que la différentielle de h (1.7) permet de montrer la relation utile suivante :

$$Cp = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad (1.13)$$

En suivant la même démarche que celle suivie au-dessus sur la différentielle de u , on montre facilement la relation suivante :

$$dh = Cp dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP$$

On peut montrer (cf. annexe A.3 p. 114) que Cp et Cv sont reliés par la relation générale suivante :

$$Cp - Cv = -\frac{T (\partial P / \partial T)_v^2}{(\partial P / \partial v)_T} > 0$$

Capacités calorifiques

Les capacités calorifiques à volume constant Cv et à pression constante Cp sont telles que

$$du = Cv dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (1.14)$$

$$dh = Cp dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (1.15)$$

$$Cp - Cv = -\frac{T (\partial P / \partial T)_v^2}{(\partial P / \partial v)_T} > 0 \quad (1.16)$$

Ces relations sont générales et s'appliquent donc à tous les fluides, quels que soient leurs comportements thermodynamiques.

1.1.7 Quelques propriétés des gaz parfaits

En introduction à cette section, il est important de noter que les gaz n'ont pas toujours un comportement de gaz parfait et il convient de considérer que l'approximation de gaz parfait est une exception plutôt qu'une règle. Bien qu'elle soit *a priori* fautive, nous verrons que l'on fait pourtant souvent cette approximation. La raison principale tient au caractère très simple de cette équation d'état qui permet de mener à bien facilement des calculs analytiques. Du fait de son importance théorique, il convient donc de bien rappeler les propriétés des gaz parfaits.

Nous avons déjà indiqué à la section 1.1.3.1, page 8, qu'un gaz parfait est caractérisé par l'équation d'état

$$P = \rho r T = \frac{r T}{v} \quad (1.17)$$

où $v = 1/\rho$ est le volume massique.

Une autre propriété remarquable des gaz parfaits est que **leur énergie interne massique ne dépend que de la température : $u(T)$** . Cette propriété découle directement de la forme de l'équation d'état (1.17). En effet, pour un gaz parfait, le facteur de dv de la relation (1.14) s'annule, ce qui montre que u est indépendant de v et qu'il ne dépend que de T .

Pour un gaz parfait, on a donc

$$du = Cv(T) dT$$

On insiste sur le fait que cette relation n'est pas générale et qu'elle ne s'applique donc pas à un fluide quelconque mais *uniquement à un gaz parfait*.

Une conséquence directe est que **l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température**. Cette propriété se montre immédiatement :

$$h = u - P v = u(T) - r T$$

Pour un gaz parfait, on a donc

$$dh = Cp(T) dT$$

Là aussi, cette relation ne s'applique pas à un fluide quelconque mais *uniquement à un gaz parfait*.

De plus, pour un gaz parfait, il est aisé de montrer que la relation générale (1.16) se simplifie en

$$Cp(T) - Cv(T) = r \quad (1.18)$$

Si, en outre, on peut faire l'approximation que Cv est constant, alors

$$u - u_0 = Cv_0 (T - T_0)$$

$$h - h_0 = Cp_0 (T - T_0)$$

Dans ces conditions, on a

$$du = Cv_0 dT = T ds - P dv$$

soit

$$ds = \frac{Cv_0}{T} dT + \frac{r}{v} dv$$

Cette relation peut facilement s'intégrer pour obtenir

$$s(v, T) - s_0 = C v_0 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + r \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) \quad (1.19)$$

En utilisant l'équation d'état du gaz parfait (1.17) pour exprimer $v(P, T)$ et en tenant compte de la relation (1.18), on montre facilement que

$$s(P, T) - s_0 = C p_0 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - r \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1.20)$$

Ces deux relations montrent qu'une isentropique ($s = cte$) d'un gaz parfait à Cv constant est telle que

$$T v^{\gamma-1} = cte \quad (1.21)$$

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = cte \quad (1.22)$$

ou encore

$$P v^{\gamma} = cte \quad (1.23)$$

où

$$\gamma = \frac{C p_0}{C v_0} \quad (1.24)$$

Quelques propriétés des gaz parfaits

Toutes les relations suivantes sont **spécifiques aux gaz parfaits** et ne doivent donc pas être utilisées pour un fluide quelconque. Avant de les utiliser, il convient donc de vérifier que l'on peut effectivement bien utiliser l'approximation de gaz parfait.

$$P(\rho, T) = \rho r T \quad (1.25)$$

$$du = C v(T) dT \quad (1.26)$$

$$dh = C p(T) dT \quad (1.27)$$

$$C p(T) - C v(T) = r \quad (1.28)$$

Si on peut **en plus** faire l'hypothèse que **Cv est constant** (et donc Cp constant également), on a :

$$u(T) = u_0 + C v_0 (T - T_0) \quad (1.29)$$

$$h(T) = h_0 + C p_0 (T - T_0) \quad (1.30)$$

$$s(v, T) = s_0 + C v_0 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + r \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) \quad (1.31)$$

$$s(P, T) - s_0 = C p_0 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - r \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1.32)$$

Une **transformation isentropique (d'un gaz parfait à Cv constant)** est caractérisée par

$$T v^{\gamma-1} = cte \quad (1.33)$$

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = cte \quad (1.34)$$

$$P v^{\gamma} = cte \quad (1.35)$$

1.1.8 Cohérence thermodynamique

1.1.8.1 Position du problème

Pour beaucoup de problèmes pratiques, on a besoin de disposer des données thermodynamiques du fluide étudié. Il n'est pas toujours évident de trouver toutes les données dont on a besoin. C'est pourquoi on est parfois amené à utiliser plusieurs sources d'information. Or, ces sources ne sont pas toujours cohérentes entre elles, ce qui peut conduire à des résultats contradictoires.

Prenons un exemple pratique pour illustrer ce propos. On souhaite étudier la compression d'un gaz initialement à 20 bar et 150°C. Le facteur de compression est de 10, on suppose que cette compression est isentropique et on souhaite connaître la température du gaz à la sortie du compresseur. Supposons que, pour le gaz considéré, l'équation d'état de van der Waals (1.2) s'avère être une bonne approximation (avec les valeurs adaptées de r , a et b). Mais la seule donnée de la relation $P(v, T)$ ne suffit pas à connaître le comportement thermodynamique du fluide et notamment sa capacité calorifique. Une recherche (par exemple sur Internet) permet de connaître des valeurs de Cv à différentes valeurs de v et T . L'analyse de ces données permet de se rendre compte qu'il est possible de les approcher par la fonction suivante :

$$Cv(v, T) = Cv_0 + c(T - T_0) + d(v - v_0) \quad (1.36)$$

où Cv_0 , T_0 , v_0 , c et d sont cinq constantes.

Cherchant à déterminer les caractéristiques d'une isentropique, il est nécessaire de déterminer l'entropie du fluide. La différentielle de f (1.8) montre que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (1.37)$$

Par intégration de l'équation d'état de van der Waals, on obtient

$$s(v, T) = \psi_1(T) + r \ln\left(v - \frac{b}{m}\right) \quad (1.38)$$

où $\psi_1(T)$ est une fonction qui reste à être déterminée. Pour cela, on utilise la relation (1.11) et par intégration (en utilisant l'équation (1.36)), on obtient

$$s(v, T) = \psi_2(v) + (Cv_0 - cT_0) \ln T + cT + d(v - v_0) \ln T \quad (1.39)$$

Le dernier terme de cette équation est incompatible avec la première expression de $s(v, T)$ (1.38). Cela signifie donc que *l'on ne peut pas déterminer la fonction $s(v, T)$* . Il est alors impossible d'étudier les caractéristiques d'une isentropique et on ne peut finalement pas déterminer la température du gaz à la sortie du compresseur recherchée.

Cette impossibilité est due au fait que les données thermodynamiques ne sont pas cohérentes entre elles. En effet, d'après les relations (1.37) et (1.11), on a

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial Cv}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)$$

Or, avec l'équation de van der Waals (1.2) et l'expression (1.36), la dernière égalité ci-dessus n'est pas vérifiée, ce qui montre effectivement l'incohérence des données thermodynamiques utilisées ayant pour conséquence l'impossibilité de résoudre le problème posé.

En général les incohérences des données thermodynamiques conduisent à des incohérences des résultats, voire à l'impossibilité d'obtenir des résultats. Cela peut également se traduire par la non convergence de calculs numériques.

1.1.8.2 Détermination de données thermodynamiques cohérentes

Pour assurer l'utilisation de données thermodynamiques cohérentes, il faut s'assurer que les fonctions utilisées dérivent *toutes* d'une même fonction. Le choix de la fonction « maîtresse » dépend du choix des variables primaires choisies pour décrire le système (et également de la facilité d'exprimer ces fonctions).

On illustre cette recommandation sur deux cas : le premier avec le choix de variables (v, T) et le second avec le choix (P, T) . La nécessité de cohérence thermodynamique des fonctions thermodynamiques utilisées est illustré sur les schémas des Figs. 1.3 et 1.4. La Fig. 1.3 montre ainsi que si l'on se donne la fonction $f(v, T)$, toutes les autres propriétés thermodynamiques classiques telles que l'équation d'état $P(v, T)$ ou la capacité calorifique massique à volume constant $Cv(v, T)$ peuvent se déduire par dérivées successives. Elle illustre également la difficulté à rendre cohérente des fonctions thermodynamiques qui ne sont que des dérivées de $f(v, T)$ comme le cas considéré dans l'exemple introductif où l'on se donne les fonctions $P(v, T)$ et $Cv(v, T)$ indépendamment l'une de l'autre.

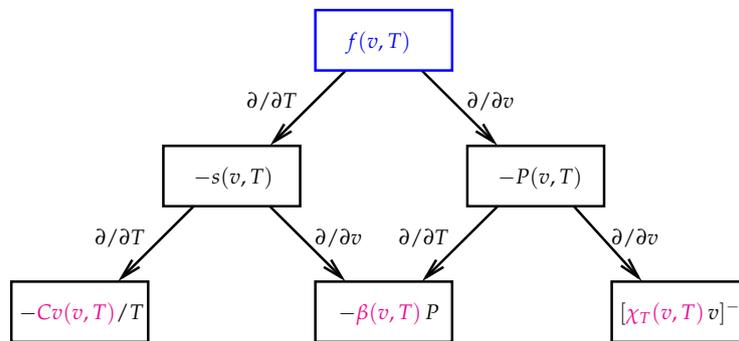


FIGURE 1.3 – Illustration de la cohérence des données thermodynamiques dans le cas du choix des variables (v, T) .

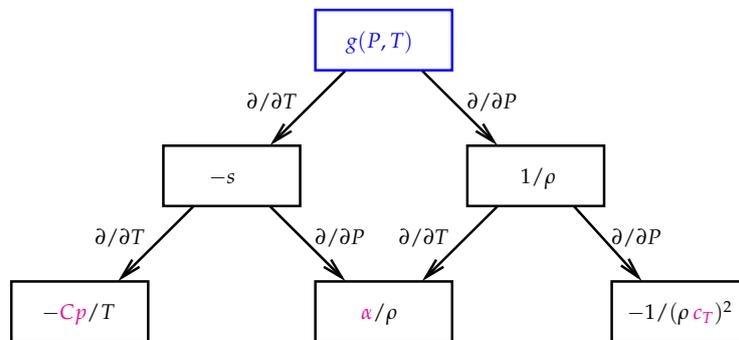


FIGURE 1.4 – Illustration de la cohérence des données thermodynamiques dans le cas du choix des variables (P, T) .

Il est important de noter que les tables thermodynamiques de référence sont basées sur ce principe car il permet de garantir la cohérence et donc la compatibilité des données thermodynamiques utilisées.

Cohérence thermodynamique

Pour s'assurer d'obtenir des résultats cohérents, il est nécessaire que **l'ensemble des données thermodynamiques utilisées soient cohérentes entre elles**. Cette cohérence est assurée par la possibilité d'exprimer un potentiel thermodynamique. Le choix de ce potentiel thermodynamique dépend des variables thermodynamiques principales choisies, en général pour des raisons pratiques ; par exemple $f(v, T)$ ou $g(P, T)$. Une fois ces fonctions déterminées, *toutes* les autres grandeurs thermodynamiques s'en déduisent par dérivations successives (cf. Figs. 1.3 et 1.4).

1.2 Equilibre thermodynamique

1.2.1 Différentes catégories d'équilibre

Un système est dans un état d'équilibre s'il ne présente aucune tendance non compensée à un changement d'état.

A contrario, un système n'est pas dans un état d'équilibre si un changement d'état peut survenir spontanément, soit par des perturbations finies ou infinitésimales imposées au système soit par des perturbations internes au système (fluctuations de la densité par exemple).

On peut faire une analogie avec la mécanique. En mécanique, on étudie la fonction énergie potentielle qui doit être minimum à l'équilibre (cf. Fig. 1.5) et en thermodynamique, on étudie l'équilibre *via* des considérations sur les potentiels thermodynamiques.

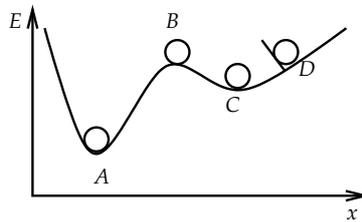


FIGURE 1.5 – Différents états d'équilibre mécanique

Si l'on poursuit cette analogie, on voit qu'il existe différents types d'équilibre :

- **stables**, c'est-à-dire correspondant à un *minimum global* d'énergie (point A de la Fig. 1.5)
- **instables**, c'est-à-dire tels que pour toute perturbation infinitésimale autour de la position d'équilibre le système a tendance à s'éloigner de celle-ci (point B de la Fig. 1.5)
- **métastables**, c'est-à-dire localement stables mais globalement instables (point C de la Fig. 1.5), ce qui signifie que si la perturbation autour de la position d'équilibre n'est pas trop importante, le système retourne vers cet état d'équilibre, mais que si la perturbation est trop importante, le système évolue vers un autre état d'équilibre plus stable (point A de la Fig. 1.5)
- **stables contraints**, c'est-à-dire que le système est stable grâce à l'application d'une contrainte extérieure, mais qu'il devient instable si cette contrainte est relaxée (point D de la Fig. 1.5)

Les perturbations dont on parle pour écarter le système de son état d'équilibre initial peuvent correspondre soit à des forces extérieures (pression par exemple liée à des vibrations), soit à des variations locales spontanées d'une variable thermodynamique autour de sa valeur à l'équilibre (température par exemple).

1.2.2 Critère de stabilité thermodynamique

Un système dans un état d'*équilibre stable* est tel qu'il ne peut *pas évoluer spontanément*. Or, le second principe de la thermodynamique caractérise la possibilité ou non que certains échanges, et donc certaines évolutions, puissent se produire de manière spontanée ou pas (cf. chapitre 3). C'est pourquoi la démonstration du critère de stabilité thermodynamique d'une phase se base sur l'application du second principe et s'exprime sous la forme d'une inégalité. La démonstration est présentée en annexe A.4, page 115, et l'on ne donne ici que les résultats principaux.

Le critère général de Gibbs-Duhem de stabilité d'une phase (d'une unité de masse) en contact avec un réservoir à pression P_0 et température T_0 est

$$\Delta u - T_0 \Delta s + P_0 \Delta v \geq 0$$

où $\Delta \cdot$ représente l'écart à l'équilibre.

Suivant les contraintes imposées au système, ce critère général se décline en différents critères particuliers faisant intervenir différents potentiels thermodynamiques, ces potentiels dépendant des contraintes imposées (cf. annexe A.4).

Ainsi, pour un système *fermé isolé* ($\Delta u = 0 = \Delta v$), le critère général devient $\Delta s \leq 0$, ce qui signifie que *l'entropie est maximum à l'équilibre*.

Pour un système à *volume constant et isotherme*, le critère général devient $\Delta f \geq 0$, où $f = u - T_0 s$, est l'énergie libre massique du fluide ; cette condition signifie que *l'énergie libre est minimum à l'équilibre*.

On montre que, pour un fluide, ce critère de stabilité s'exprime par les conditions suivantes (cf. annexe A.4).

Conditions de stabilité d'une phase fluide

Une phase fluide est thermodynamiquement stable si les deux conditions suivantes sont vérifiées :

$$Cv \geq 0 \quad (1.40)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \leq 0 \quad (1.41)$$

En pratique, la première condition est toujours vérifiée et seule la seconde condition caractérise donc la stabilité thermodynamique d'une phase fluide.

1.2.3 Interprétations du critère de stabilité thermodynamique

Dans cette section, on étudie différentes interprétations de la condition de stabilité d'une phase fluide (1.41).

1.2.3.1 Pression

Si l'on considère par exemple le cas d'un fluide de van der Waals, son équation d'état est donnée par la relation (1.2). Si l'on se place à une température suffisamment faible (*i.e.* en dessous de la température critique), l'allure de la variation de P en fonction de v est donnée sur la Fig. 1.6. D'après la condition (1.41) la portion de courbe où $(\partial P/\partial v)_T \geq 0$ correspond à une phase thermodynamiquement instable. Cela signifie qu'une unité de masse placée dans un volume tel que le volume massique moyen v est compris entre v_l^m et v_v^m (cf. Fig. 1.6) ne peut pas exister sous forme monophasique. Ce système thermodynamique va par conséquent spontanément évoluer vers un autre état thermodynamique qui sera stable (cet état thermodynamique restant à déterminer).

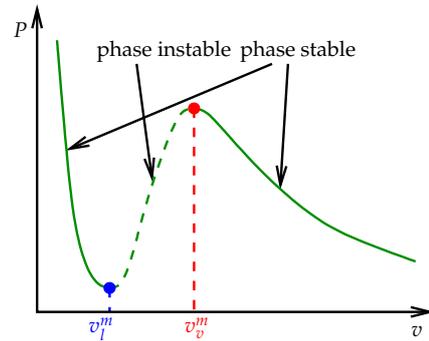


FIGURE 1.6 – Zone de stabilité thermodynamique d'un fluide de van der Waals

Remarquons que la portion de la courbe $P(v)$ telle que $v < v_l^m$ correspond à la phase **liquide** du fluide (faible volume massique) et que la portion de la courbe $P(v)$ telle que $v > v_v^m$ correspond à la phase **vapeur** du fluide (grand volume massique).

Il faut remarquer que, dans l'analyse précédente, on a supposé que la température du système est donnée et cette dernière doit par conséquent être vue comme un paramètre des résultats obtenus. En particulier les volumes massiques v_l^m et v_v^m caractéristiques de la limite de stabilité des phases liquide et vapeur respectivement dépendent de la température du système.

L'étude précédente se base sur l'équation d'état de van der Waals dont la forme est très simple. Si cette équation d'état n'est pas forcément suffisamment précise pour décrire *quantitativement* le comportement thermodynamique de tous les fluides, elle présente l'avantage de posséder toutes les propriétés générales qui expliquent le fait qu'un fluide ne peut pas exister sous la même phase dans toutes les conditions thermodynamiques. Ainsi, toute équation d'état prétendant pouvoir décrire les limites de stabilité thermodynamique des phases liquide et vapeur *doit* avoir la forme générale représentée sur la Fig. 1.6.

1.2.3.2 Energie libre massique

La différentielle de f donnée par l'équation (1.8) montre que

$$P = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \quad (1.42)$$

La condition de stabilité thermodynamique (1.41) peut donc s'écrire

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T \geq 0 \quad (1.43)$$

La forme de la courbe $f(v)$ à une température donnée ainsi que les limites de stabilité des phases liquide et vapeur sont données sur la Fig. 1.7.

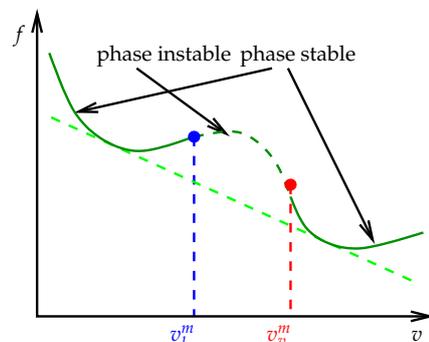


FIGURE 1.7 – Allure de la fonction $f(v)$ et zone de stabilité des phases

1.2.3.3 Enthalpie libre massique

La différentielle de g donnée par la relation (1.9) montre que

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T \quad (1.44)$$

La condition de stabilité thermodynamique (1.41) peut donc s'écrire

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T \leq 0 \quad (1.45)$$

Pour un fluide de van der Waals, il est possible de connaître la fonction $g(P)$ dont l'allure est donnée sur la Fig. 1.8 où sont représentées les limites de stabilité des phases.

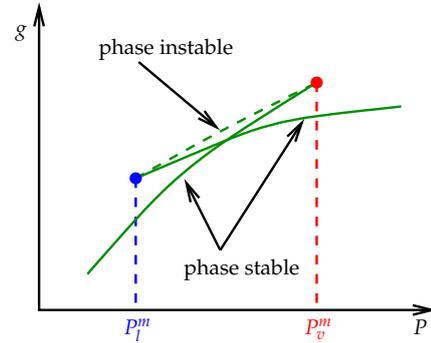
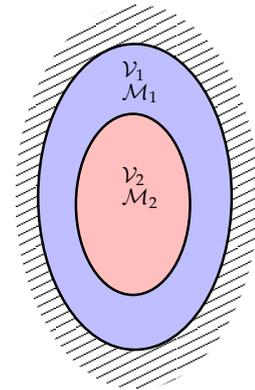


FIGURE 1.8 – Allure de la fonction $g(P)$ et zone de stabilité des phases

1.2.4 Conditions d'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur

On suppose dans cette partie que le fluide peut exister sous forme diphasique liquide - vapeur. Chaque phase (liquide ou vapeur) prise séparément est alors un système ouvert puisque de la matière et de l'énergie peuvent être échangées entre les deux phases. Les variables extensives des deux sous-systèmes sont par conséquent susceptibles de varier : la masse, le volume, l'énergie, l'entropie, etc. des deux phases sont variables.



On a montré que l'équilibre thermodynamique d'un système fermé isolé correspond à un maximum d'entropie. On calcule donc la variation d'entropie de ce système diphasique fermé isolé.

Soient \mathcal{M} la masse totale du système diphasique liquide-vapeur, \mathcal{M}_1 la masse de la phase liquide et \mathcal{M}_2 celle de la phase vapeur. On a alors

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2$$

De même, si l'on considère le volume \mathcal{V} , l'énergie interne \mathcal{U} et l'entropie \mathcal{S} , on a

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_1 + \mathcal{V}_2$$

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}_1 + \mathcal{U}_2$$

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$$

Puisque l'on a supposé que le système est fermé et isolé, \mathcal{V} , \mathcal{M} et \mathcal{U} ne peuvent pas varier. On a par conséquent

$$d\mathcal{V}_1 + d\mathcal{V}_2 = 0$$

$$d\mathcal{M}_1 + d\mathcal{M}_2 = 0$$

$$d\mathcal{U}_1 + d\mathcal{U}_2 = 0$$

D'après la relation (A.2), page 111, on a

$$d\mathcal{U}_i = T_i d\mathcal{S}_i - P_i d\mathcal{V}_i + g_i d\mathcal{M}_i, i \in \{1;2\}$$

L'entropie étant maximum à l'équilibre, il est donc caractérisé par

$$dS = 0$$

L'ensemble de ces relations permet de montrer facilement que, à l'équilibre, on a

$$(T_1 - T_2) dS_1 - (P_1 - P_2) dV_1 + (g_1 - g_2) dM_1 = 0$$

Cette relation doit être vérifiée *quelle que soit* l'évolution considérée. Elle doit donc être en particulier vérifiée pour une transformation sans transfert de masse ni transfert d'entropie entre les phases mais avec un transfert de volume non nul ; dans ce cas, la relation ci-dessus devient simplement

$$(P_1 - P_2) dV_1 = 0$$

et cette relation doit être vérifiée quelle que soit la valeur de dV_1 , ce qui implique

$$P_1 = P_2$$

Le même raisonnement peut être suivi pour les autres variables extensives (par ex. $dS_1 = 0$, $dV_1 = 0$ mais $dM_1 \neq 0$), ce qui conduit aux relations d'équilibre supplémentaires suivantes :

$$T_1 = T_2$$

$$g_1 = g_2$$

Conditions d'équilibre liquide-vapeur

Les conditions d'équilibre thermodynamique entre une phase liquide et une phase vapeur sont

$$P_1 = P_2 \quad (1.46)$$

$$T_1 = T_2 \quad (1.47)$$

$$g_1 = g_2 \quad (1.48)$$

L'égalité des **pressions** traduit le fait qu'il n'y a pas d'échange de **volume** et donc de **travail** entre les deux phases.

L'égalité des **températures** traduit le fait qu'il n'y a pas de transfert de **chaleur** et donc d'**entropie** entre les deux phases.

L'égalité des **enthalpies libres massiques** traduit le fait qu'il n'y a pas d'échange de **masse** entre les deux phases.

On peut noter que la condition d'égalité des enthalpies libres massiques se généralise dans le cas de phases contenant plusieurs constituants. On trouve alors que l'équilibre thermodynamique est caractérisé par l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant des phases. Ces conditions traduisent qu'aucune masse d'aucun constituant n'est transférée d'une phase à l'autre. On comprend donc le rôle de *potentiel* de ces grandeurs thermodynamiques. De même, les pressions et les températures jouent le rôle de potentiel pour les échanges de volume (travail) et d'entropie (chaleur).

1.2.4.1 Interprétation en énergie libre massique

On considère un système diphasique à une température T donnée. Soient \mathcal{M}_1 et \mathcal{M}_2 les masses des deux phases. L'énergie libre \mathcal{F} du système peut alors se mettre sous la forme

$$\mathcal{F} = \mathcal{M}_1 f_1 + \mathcal{M}_2 f_2$$

et son énergie libre massique f est

$$f = \frac{\mathcal{M}_1 f_1 + \mathcal{M}_2 f_2}{\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2}$$

Si l'on introduit les volumes \mathcal{V} , \mathcal{V}_1 et \mathcal{V}_2 et les volumes massiques correspondant, on montre aisément que

$$f = \frac{(v - v_1) f_2 - (v - v_2) f_1}{v_2 - v_1}$$

Cette relation montre que, sur un diagramme (v, f) , le point représentatif d'un système constitué de deux phases, dont les points représentatifs de chaque phase sont (v_1, f_1) et (v_2, f_2) , se situe sur la droite joignant ces deux points et dont l'abscisse v représente le volume massique moyen du système, à savoir

$$v = \frac{\mathcal{V}_1 + \mathcal{V}_2}{\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2}$$

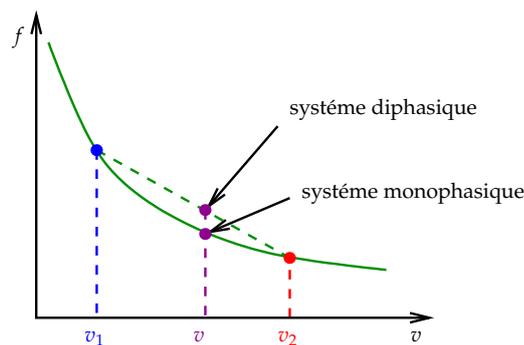


FIGURE 1.9 – Énergie libre massique d'un système diphasique

Une illustration est donnée sur la Fig. 1.9. Cette figure illustre également pourquoi la condition de stabilité de l'équilibre thermodynamique d'une phase fait intervenir la dérivée seconde de la fonction $f(v)$ (cf. relation (1.43)). En effet, si une phase caractérisée par un volume massique (uniforme) v doit transitionner, le système doit se mettre sous la forme de deux phases dont les volumes massiques doivent, au moins au début de la transition, être voisins de v . Si $(\partial^2 f / \partial v^2) \geq 0$, comme c'est le cas sur la Fig. 1.9, l'énergie du système sous forme diphasique est supérieure à l'énergie du système sous forme monophasique et le système monophasique n'a donc pas « intérêt » à transitionner. En revanche, si $(\partial^2 f / \partial v^2) \leq 0$, tout système sous forme diphasique dont les points caractéristiques des phases sont voisins du point caractéristique du système monophasique initial a une énergie inférieure et le système monophasique a par conséquent « intérêt » à transitionner et à devenir diphasique. Vers quel système diphasique le système évolue-t-il ?

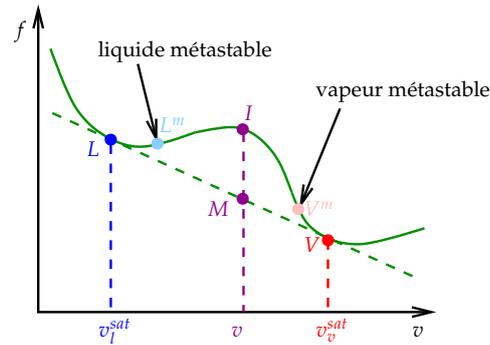


FIGURE 1.10 – Energie libre massique et équilibre liquide-vapeur

Pour répondre à cette question, on considère un système monophasique initialement instable représenté par le point I sur la Fig. 1.10. Le point représentatif de tout système diphasique est la projection verticale du point I sur la droite reliant les points représentatifs des deux phases du système diphasique (point M de la Fig. 1.10). Puisque le système tend à minimiser son énergie, il est aisé de se convaincre que le minimum d'énergie du système diphasique est atteint si cette droite est la **bitangente à la courbe $f(v)$** . Ainsi, **les points de bitangence de la courbe représentative de $f(v)$ (L et V sur la Fig. 1.10) sont les points représentatifs des phases liquide et vapeur à saturation.**

Métastabilité

Remarquons que la portion de la courbe $f(v)$ telle que $v \in [v_l^{sat}; v_v^{sat}]$ et $(\partial^2 f / \partial v^2) \geq 0$ est particulière. En effet, si le volume massique d'une phase est tel que son point représentatif se situe sur cette portion de courbe (points L^m et V^m sur la Fig. 1.10), le critère de stabilité thermodynamique (1.43) est vérifié et cette phase est donc thermodynamiquement stable. Pourtant, un système diphasique constitué des phases liquide et vapeur à saturation a une énergie plus faible. C'est la raison pour laquelle une telle phase est dite **métastable** : elle est *localement stable* puisque le critère de stabilité thermodynamique est vérifié, mais elle est *globalement instable* puisqu'il existe un système diphasique dont l'énergie est inférieure. Une telle phase peut donc exister, à condition qu'elle ne soit pas trop perturbée. Pour faire le lien avec la représentation graphique de la métastabilité donnée sur la Fig. 1.5, la phase est effectivement métastable car, dans les premiers instants de sa transition, elle doit passer par des états diphasiques intermédiaires dont l'énergie est supérieure à celle du système monophasique initial (cf. Fig. 1.9).

Revenons à présent sur les conditions d'équilibre d'un système diphasique liquide-vapeur (1.46)-(1.48). Puisque l'on a supposé jusqu'à présent que la température du système est fixée, on s'intéresse à l'interprétation des conditions (1.46) et (1.48). D'après la relation (1.42) et la Fig. 1.2c, page 10, la première condition s'interprète comme le fait que les pentes des tangentes à la courbe $f(v)$ aux points représentatifs des deux phases à l'équilibre sont les mêmes :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_2 \quad (1.49)$$

D'après les définitions de f et g (ou la Fig. 1.2c), la deuxième condition d'équilibre (1.48) s'interprète comme le fait que les deux tangentes à la courbe $f(v)$ aux points représentatifs des deux phases à l'équilibre ont la même ordonnée à l'origine :

$$f_1 - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_1 v_1 = f_2 - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_2 v_2 \quad (1.50)$$

Les conditions (1.49) et (1.50) signifient que les deux tangentes sont confondues ; il s'agit donc de la bitangente à la courbe $f(v)$. Par conséquent, on retrouve le fait que **les points représentatifs des phases à saturation sont les points d'intersection de la courbe $f(v)$ et de sa bitangente**.

1.2.4.2 Interprétation en enthalpie libre massique

Puisque la pression et la température des phases liquide et vapeur sont égales à l'équilibre, on note P et T la pression et la température du système diphasique. On a montré que l'enthalpie libre massique g d'une phase ne dépend que de P et de T . La condition d'équilibre (1.48) se met donc sous la forme

$$g_1(P, T) = g_2(P, T) \quad (1.51)$$

Cette équation définit une relation entre P et T représentée par une courbe dans le plan (P, T) le long de laquelle l'équilibre entre un liquide et sa vapeur est possible. Cette courbe est illustrée sur la Fig. 1.11. **Cette courbe définit les conditions thermodynamiques pour lesquelles un fluide peut exister sous forme diphasique liquide-vapeur et est appelée *courbe de saturation***.

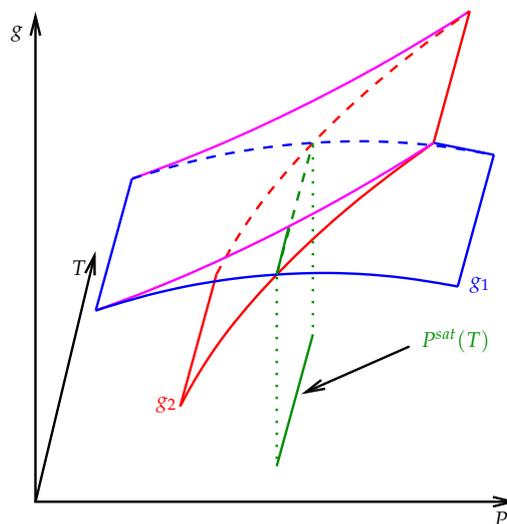


FIGURE 1.11 – Relation entre P et T à l'équilibre entre les phases liquide et vapeur

La courbe de saturation traduit le fait que, pour une pression donnée, l'équilibre diphasique liquide-vapeur ne peut exister qu'à une certaine température. C'est la raison pour laquelle, à pression atmosphérique, l'eau commence à bouillir à une température bien précise, *i.e.* 100°C. Si l'on change la pression, en montant en altitude par exemple, on change la température à laquelle l'équilibre liquide-vapeur peut avoir lieu. La courbe $P^{sat}(T)$ étant croissante, la température d'ébullition de l'eau est plus faible en altitude (et le thé moins bon...).

Métastabilité

On a montré que, pour qu'un fluide existe sous deux phases liquide et vapeur en équilibre, il faut se situer sur une courbe particulière dans le plan (P, T) . Mais que se passe-t-il lorsque l'on ne se situe pas le long de cette courbe ?

Pour répondre à cette question, on se donne P et T quelconques et on suppose que le système est diphasique liquide-vapeur¹. Soient \mathcal{M}_1 et \mathcal{M}_2 les masses des deux phases. L'enthalpie

1. On peut se donner une seule valeur de P et T pour tout le système diphasique car on a montré qu'à l'équilibre la pression et la température des deux phases sont égales.

libre \mathcal{G} du système peut alors se mettre sous la forme

$$\mathcal{G} = \mathcal{M}_1 g_1(P, T) + \mathcal{M}_2 g_2(P, T)$$

Or on a montré que, à P et T donnés, l'équilibre est stable à condition que \mathcal{G} soit minimum (cf. (A.39)). Puisque les enthalpies libres massiques ne dépendent que de P et de T , leurs valeurs sont fixées. Si l'on a par exemple $g_1 < g_2$ (cf. Fig. 1.12), le minimum de \mathcal{G} est obtenu pour \mathcal{M}_1 maximum et \mathcal{M}_2 minimum, c'est-à-dire pour $\mathcal{M}_1 = \mathcal{M}$ et $\mathcal{M}_2 = 0$, c'est-à-dire si la phase vapeur (indignée 2) n'existe pas.

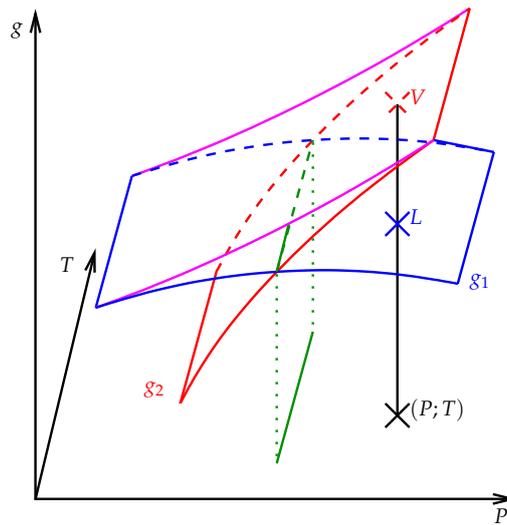


FIGURE 1.12 – Illustration de la stabilité de la phase liquide

De manière équivalente, si l'on choisit un couple (P, T) situé de l'autre côté de la courbe de saturation, *i.e.* telle que $g_2 < g_1$, le minimum d'enthalpie libre correspond à la non existence de la phase liquide.

Remarquons que, sur la Fig. 1.12, pour le couple (P, T) choisi, il existe un point sur la surface g_2 (point V sur la Fig. 1.12) dont l'énergie est supérieure à celle du point correspondant sur la surface g_1 (point L sur la Fig. 1.12) et qui correspond à l'état le plus stable thermodynamiquement, comme on vient de le montrer. Pourtant, au point V , la condition de stabilité thermodynamique (1.45) est vérifiée. En fait, cette phase vapeur est **métastable** puisqu'elle est localement stable et qu'il existe un autre état du système, liquide, également localement stable et dont l'énergie est inférieure. Ainsi, si cette phase vapeur est suffisamment perturbée (variations locales de pression ou de température), elle va transitionner vers l'état thermodynamique le plus stable qui est l'état liquide.

Par rapport au cas du paragraphe précédent (§ 1.2.4.1) où le raisonnement a été suivi sur l'énergie libre, on voit que, partant d'un même état métastable vapeur, l'état thermodynamique le plus stable correspond à un état monophasique liquide et non pas à un état diphasique liquide-vapeur. Cette différence provient du fait que les contraintes imposées au système thermodynamique ne sont pas les mêmes : à une température donnée, on impose ici au système de rester à pression constante (son volume pouvant varier), alors que, au paragraphe précédent, on imposait au système de rester à volume constant (sa pression pouvant varier). Ceci illustre l'importance du choix des potentiels thermodynamiques à utiliser en fonction des contraintes imposées au système.

1.2.4.3 Relation de Clapeyron

Considérons un système liquide-vapeur à l'équilibre à une température T (et donc une pression égale à la pression de saturation correspondante $P^{sat}(T)$) et modifions la température du système de dT en imposant au système de rester sous forme diphasique, ce qui impose une modification de la pression de dP^{sat} pour rester le long de la courbe de saturation. L'équilibre étant caractérisé, pour toute température, par l'égalité des enthalpies libres massiques des phases, on a :

$$\begin{aligned} g_l(P^{sat}(T), T) &= g_v(P^{sat}(T), T) \\ g_l(P^{sat}(T) + dP^{sat}, T + dT) &= g_v(P^{sat}(T) + dP^{sat}, T + dT) \end{aligned}$$

où les indices l et v représentent respectivement les phases liquide et vapeur.

Si l'on effectue un développement limité à l'ordre 1 en dT de cette dernière relation, et en tenant compte de (1.9), on obtient :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{s_v^{sat} - s_l^{sat}}{v_v^{sat} - v_l^{sat}} \quad (1.52)$$

Remarquons que $s_{v,l}^{sat}$ et $v_{v,l}^{sat}$ sont les entropies massiques et les volumes massiques des phases liquide et vapeur à saturation et dépendent par conséquent de T .

Si l'on introduit la **chaleur latente de vaporisation** \mathcal{L}_v définie par

$$\mathcal{L}_v(T) = T (s_v^{sat} - s_l^{sat}) \quad (1.53)$$

on obtient

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\mathcal{L}_v}{T (v_v^{sat} - v_l^{sat})} \quad (1.54)$$

Cette relation est la **relation de Clapeyron**. Cette relation peut être vue comme une équation différentielle permettant de **décrire la courbe de saturation** $P^{sat}(T)$.

Notons que \mathcal{L}_v est appelée chaleur latente de changement de phase car c'est la quantité d'énergie qu'il faut fournir à une unité de masse liquide à saturation pour la transformer entièrement en vapeur à saturation (cf. § 1.2.5).

Courbe de saturation

Les conditions d'équilibre thermodynamique entre le liquide et la vapeur d'un corps pur ne peuvent avoir lieu que dans des conditions particulières de pression et de température représentées par une courbe croissante sur un diagramme $(P - T)$. Cette courbe $P^{sat}(T)$ est appelée **courbe de saturation**.

Elles est caractérisée par la **relation de Clapeyron**

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\mathcal{L}_v(T)}{T (v_v^{sat}(T) - v_l^{sat}(T))}$$

1.2.4.4 Interprétation en pression

Plaçons-nous à une température T . On a montré dans le paragraphe précédent qu'un fluide ne peut exister sous forme diphasique liquide-vapeur que si sa pression a une valeur particulière, que l'on nomme **pression de saturation** $P^{sat}(T)$.

On a également montré que l'allure de la courbe représentative de la fonction $P(v)$ est celle donnée sur la Fig. 1.6. On cherche à déterminer les conditions qui définissent les phases à

saturation à partir de la donnée de cette courbe. Il est aisé de montrer à partir de la condition de bitangence à la courbe $f(v)$ (1.49) et (1.50) que l'on a la propriété suivante² :

$$\int_{v_1}^{v_2} (P(v) - P^{sat}) dv = 0 \tag{1.55}$$

Cette condition signifie que l'aire (algébrique) entre la courbe $P(v)$ et la droite horizontale P^{sat} doit être nulle. C'est ce que l'on appelle la règle des aires de Maxwell illustrée sur la Fig. 1.13. Cette règle permet de déterminer à la fois la pression de saturation et les volumes massiques des phases à saturation.

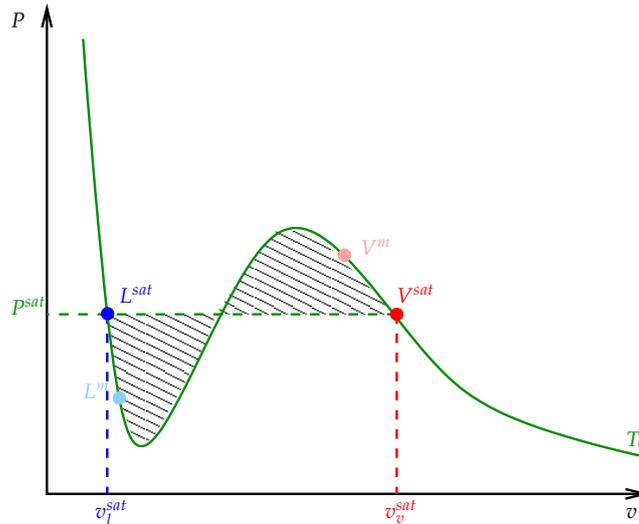


FIGURE 1.13 – Règle des aires de Maxwell

Les phases telles que $v \in [v_l^{sat}; v_v^{sat}]$ et qui sont thermodynamiquement stables (*i.e.* $(\partial P/\partial v) \leq 0$) sont en fait **métastables**. Les points L^m et V^m de la Fig. 1.13 sont représentatifs de phases métastables respectivement liquide et vapeur.

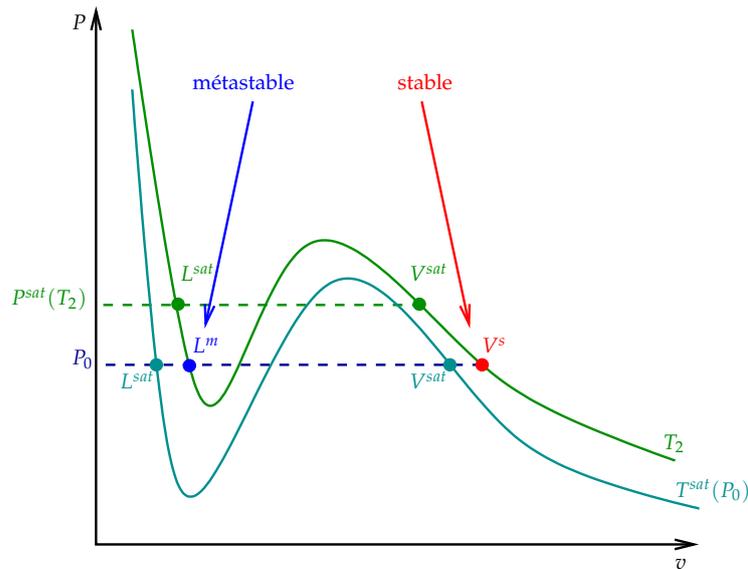


FIGURE 1.14 – Exemple de liquide surchauffé

2. Cette propriété se montre en remplaçant P par son expression (1.42), en utilisant le fait que $P^{sat} = P(v_1) = P(v_2)$ et en tenant compte des propriétés de bitangence (1.49) et (1.50).

Il est possible d'atteindre un état métastable en faisant varier, non pas le volume du système en maintenant sa température constante, mais en faisant varier sa température en maintenant sa pression constante, ce qui est par ailleurs plus simple à réaliser expérimentalement. Considérons une masse de liquide initialement à une pression P_0 et à saturation, *i.e.* à la température $T^{sat}(P_0)$. Le point représentatif de cette phase sur un diagramme (P, v) est le point d'intersection de la courbe $P(v)$ et de la droite horizontale d'ordonnée P_0 correspondant à la plus faible valeur de v (la phase étant supposée liquide). Augmentons la température du système à une valeur $T_2 > T^{sat}(P_0)$ en maintenant la pression constante à P_0 . Le point représentatif de la phase pouvant exister est le point d'intersection de la courbe $P(v)$ correspondant à la température T_2 avec la droite horizontale d'ordonnée P_0 (cf. Fig. 1.14). Il existe trois points d'intersection : un correspondant à une phase liquide (L^m sur la Fig. 1.14), un qui ne peut pas exister physiquement car situé dans la zone d'instabilité thermodynamique et un correspondant à une phase vapeur (V^s sur la Fig. 1.14). Le point L^m se situe dans la zone liquide de métastabilité thermodynamique pour la température T_2 alors que le point V^s se situe dans la zone vapeur de stabilité thermodynamique. Le liquide ainsi obtenu est par conséquent métastable et sa température est supérieure à la température de saturation correspondant à la pression imposée ; on dit que ce liquide est **surchauffé**.

De même, en partant d'une phase vapeur à saturation et en diminuant la température en maintenant la pression constante, on obtient une phase vapeur métastable dont la température est inférieure à la température de saturation correspondant à la pression imposée ; on dit que la vapeur est **sous-refroidie**.

C'est la raison pour laquelle on parle généralement des zones de métastabilité comme des **zones de surchauffe du liquide et de sous-refroidissement de la vapeur**. Ces zones sont schématisées sur la Fig. 1.15 sur un diagramme $(P - T)$.

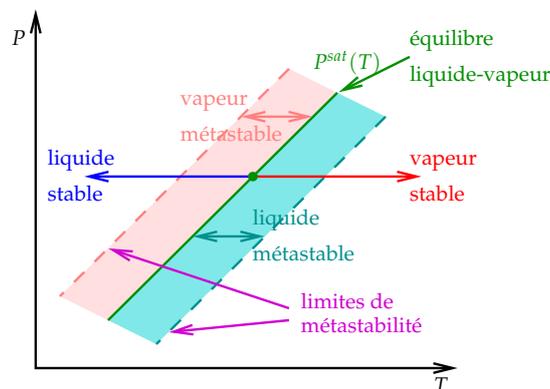


FIGURE 1.15 – Equilibre liquide-vapeur et stabilité des phases sur un diagramme $(P - T)$

1.2.4.5 Courbes binodale et spinodale

On a vu que, sur un diagramme (P, v) , à une température donnée, il existe quatre points particuliers : les points représentatifs des phases liquide et vapeur à saturation (cf. Fig. 1.13) et les points représentatifs des phases liquide et vapeur à leur limite de stabilité thermodynamique (cf. Fig. 1.6). Si l'on augmente la température du système et que l'on rejoint ces points caractéristiques entre eux, on obtient quatre courbes, comme illustré sur la Fig. 1.16.

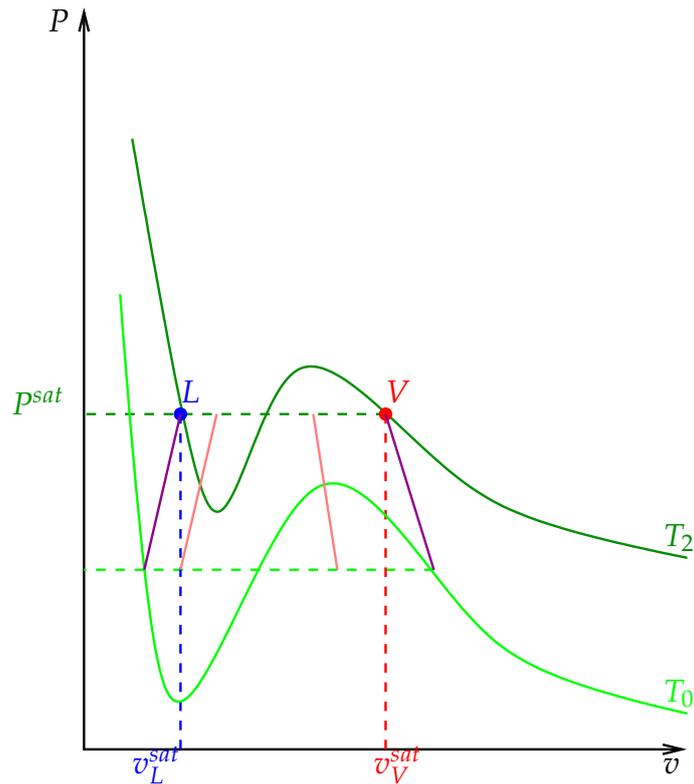


FIGURE 1.16 – Construction des courbes binodale et spinodale. Les points de la courbe spinodale sont ici la projection sur la droite $P = P^{sat}(T)$ des points de limites de métastabilité des phases à la température T .

Lorsque l'on augmente la température, on observe expérimentalement que ces quatre courbes se rejoignent en un point particulier, appelé **point critique** (noté C sur la Fig. 1.17), cette jonction se produisant à une température appelée température critique. Comme le montre la Fig. 1.17, la température critique T_C est la température à partir de laquelle le fluide ne peut plus exister sous la forme de deux phases distinctes liquide et vapeur en équilibre ; les points caractéristiques des phases liquide et vapeur sont en effet confondus. On voit en particulier que si la température est supérieure à la température critique (T_4 sur la Fig. 1.17), la courbe $P(v)$ est monotone décroissante et ne présente plus de zone pour laquelle une phase sous forme monophasique est thermodynamiquement instable. Le système n'a donc plus « besoin » de transitionner pour être thermodynamiquement stable comme c'est le cas pour des températures inférieures à la température critique.

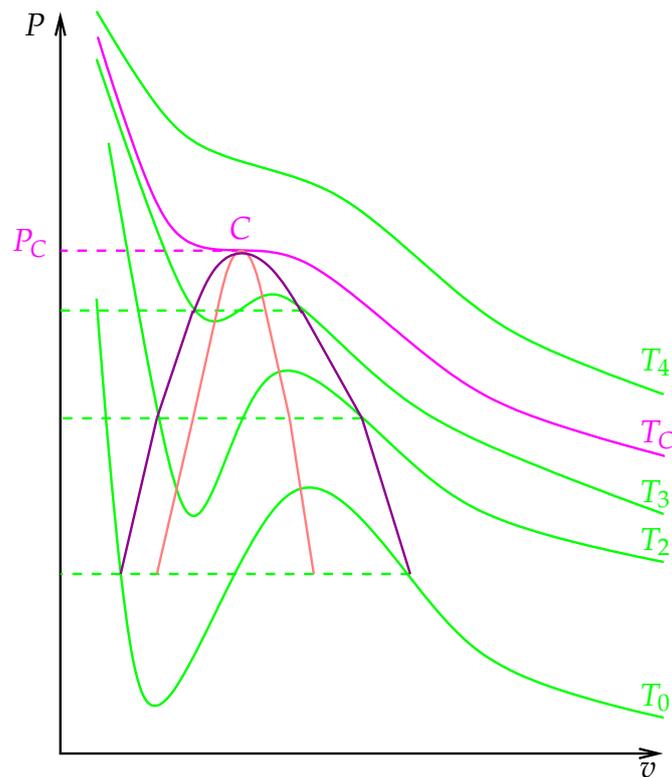


FIGURE 1.17 – Point critique

Les quatre courbes précédemment décrites se rejoignant toutes au point critique, la courbe caractéristique des phases à saturation est continue et il en est de même de celle des phases à la limite de stabilité thermodynamique. Ces deux courbes caractéristiques sont appelées respectivement **courbe binodale** et **courbe spinodale** et sont illustrées sur la Fig. 1.18. Pour comprendre l'intérêt de ces courbes, on considère un système monophasique qui possède un point représentatif sur le diagramme (P, v) . Trois cas sont à considérer :

- si ce point est situé à l'intérieur de la courbe spinodale, il est thermodynamiquement *instable* et transitionne spontanément vers un système liquide-vapeur
- s'il est situé à l'extérieur de la courbe binodale, il est thermodynamiquement *stable*
- s'il est situé entre la courbe binodale et la courbe spinodale, il est thermodynamiquement *métastable* et est susceptible de transitionner vers un système liquide-vapeur s'il est soumis à des perturbations suffisamment importantes.

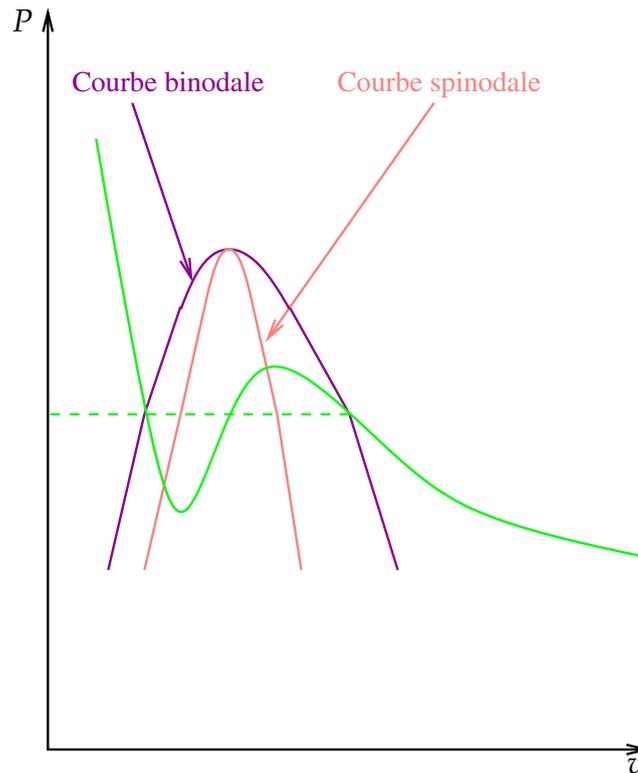


FIGURE 1.18 – Courbes binodale et spinodale

Remarquons enfin qu'un état métastable se rencontre très souvent. À titre d'exemple, lorsque l'on fait bouillir de l'eau, les interfaces des bulles formées sur la paroi chauffée sont à des conditions thermodynamiques extrêmement proches de la saturation. Certaines de ces interfaces sont en contact avec la paroi chauffée. Si l'on considère le liquide en contact avec la paroi et au voisinage de ces interfaces, il est surchauffé. Dans ce cas, la surchauffe est de quelques degrés environ.

1.2.5 Chaleur latente de changement de phase

1.2.5.1 Chaleur latente

On a défini la chaleur latente par la relation (1.53), page 25. On s'intéresse ici à son interprétation physique.

Considérons comme système une unité de masse de liquide que l'on cherche à évaporer. On suppose que cette transformation a lieu à *pression constante*. L'énergie thermique à fournir au système pour le transformer en vapeur est la chaleur latente de vaporisation.

Pour déterminer sa valeur, on applique le premier principe de la thermodynamique à la transformation (cf. chapitre 2) :

$$du = \delta q + \delta w$$

où δq et δw sont les énergies fournies au système sous forme de chaleur et de travail respectivement.

La pression extérieure étant fixée, on a

$$\delta w = -P_0 dv$$

Par conséquent :

$$\delta q = du + P_0 dv$$

Par intégration entre l'état initial et l'état final (où le système se transforme de liquide à saturation à vapeur à saturation à la pression P_0), on a :

$$q = (u_v^{sat} + P_0 v_v^{sat}) - (u_l^{sat} + P_0 v_l^{sat})$$

Or, dans les deux états à saturation, le système est à l'équilibre mécanique avec l'extérieur, si bien que la pression du fluide est égale à la pression P_0 . La relation précédente devient donc :

$$q = h_v^{sat} - h_l^{sat}$$

Par ailleurs, la relation (1.3) appliquée à la saturation donne :

$$h_v^{sat} = T s_v^{sat} + g_v^{sat}$$

$$h_l^{sat} = T s_l^{sat} + g_l^{sat}$$

En soustrayant ces deux relations et en tenant compte du fait que $g_v^{sat} = g_l^{sat}$, on obtient immédiatement

$$h_v^{sat} - h_l^{sat} = T (s_v^{sat} - s_l^{sat}) = \mathcal{L}_v$$

et on a donc

$$q = \mathcal{L}_v^{sat}$$

Chaleur latente

La chaleur latente de vaporisation

$$\mathcal{L}_v(T) = h_v^{sat}(T) - h_l^{sat}(T) = T (s_v^{sat}(T) - s_l^{sat}(T)) \quad (1.56)$$

est l'énergie à fournir à une unité de masse de liquide à saturation pour la transformer en vapeur à saturation.

1.2.5.2 Titre de vapeur

Soit \mathcal{M} la masse d'un système fluide initialement composé de liquide à saturation à la pression fixée P_0 . On suppose que l'on chauffe ce système en lui fournissant une énergie qui n'est pas suffisante pour vaporiser tout le liquide. Le système se trouve alors sous forme diphasique liquide-vapeur. Les deux phases liquide et vapeur étant en équilibre, elles sont dans leur état à saturation, respectivement liquide et vapeur. L'enthalpie étant une grandeur extensive, l'enthalpie \mathcal{H} du système est donnée par

$$\mathcal{H} = \mathcal{M}_l h_l^{sat} + \mathcal{M}_v h_v^{sat} \quad (1.57)$$

où \mathcal{M}_l et \mathcal{M}_v sont les masses des phases liquide et vapeur respectivement.

On définit le **titre de vapeur** x par

$$x = \frac{\mathcal{M}_v}{\mathcal{M}}$$

qui représente donc la masse relative de vapeur d'un système diphasique liquide-vapeur à saturation.

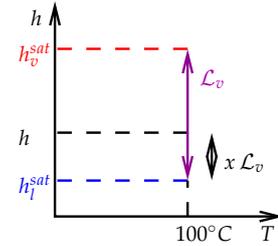
En divisant la relation (1.57) par \mathcal{M} , on déduit :

$$h = x h_v^{sat} + (1 - x) h_l^{sat} = h_l^{sat} + x \mathcal{L}_v$$

soit

$$x = \frac{h - h_l^{sat}}{h_v^{sat} - h_l^{sat}}$$

Cette relation s'interprète facilement géométriquement comme illustré sur la figure ci-contre.



On montre facilement que cette relation est vraie pour tout type de grandeur extensive et on a en particulier

$$x = \frac{s - s_l^{sat}}{s_v^{sat} - s_l^{sat}}$$

et

$$s = x s_v^{sat} + (1 - x) s_l^{sat}$$

Titre vapeur

Le titre vapeur est défini comme la masse relative de vapeur d'un système diphasique liquide-vapeur :

$$x = \frac{\mathcal{M}_v}{\mathcal{M}} \tag{1.58}$$

L'enthalpie massique et l'entropie massique du système diphasique sont donnés par

$$h = x h_v^{sat} + (1 - x) h_l^{sat} \tag{1.59}$$

$$s = x s_v^{sat} + (1 - x) s_l^{sat} \tag{1.60}$$

soit

$$x = \frac{h - h_l^{sat}}{h_v^{sat} - h_l^{sat}} = \frac{s - s_l^{sat}}{s_v^{sat} - s_l^{sat}} \tag{1.61}$$

Ces relations sont généralisables à toute grandeur thermodynamique extensive.

1.2.5.3 Changement de phase isobare

On illustre l'évolution des caractéristiques thermodynamiques d'un corps pur initialement sous forme liquide et qui s'évapore par chauffage à pression constante P_0 . On suppose que le système est chauffé par une puissance calorifique constante \dot{Q} et que la transformation est réversible. L'analyse détaillée de cette transformation est donné en annexe A.7, page 122. Les principaux résultats sont illustrés sur la Fig. 1.19

Les caractéristiques principales de cette évolution sont schématisées sur la Fig. 1.19. Tant que la température est inférieure à la température de saturation, le système reste sous forme monophasique liquide et sa température augmente de manière régulière sous l'effet de la chaleur fournie. Une fois la température de saturation atteinte, le liquide commence à s'évaporer³. Durant toute la phase d'évaporation du liquide, le système est diphasique liquide-vapeur et sa

3. On suppose que le système se met sous sa forme la plus stable thermodynamiquement et que le liquide n'est donc pas surchauffé.

température reste constante égale à la température de saturation (à la pression P_0). La chaleur fournie sert à transformer le liquide en vapeur, ce qui se traduit par l'augmentation régulière du titre de vapeur. Une fois le liquide entièrement évaporé, le système est monophasique vapeur et la chaleur fournie fait augmenter la température de la vapeur.

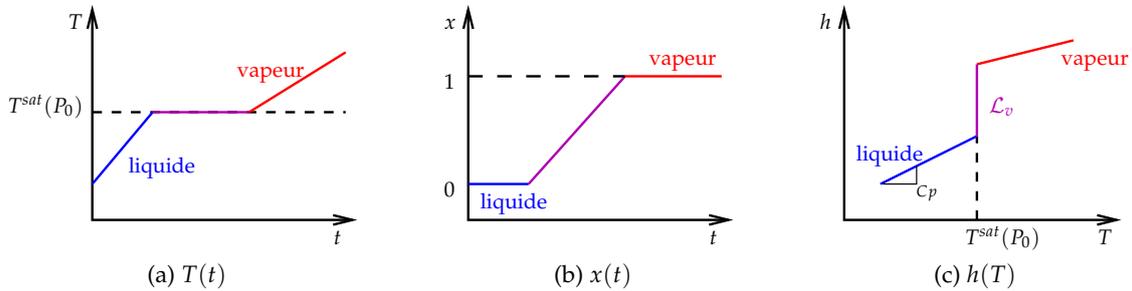


FIGURE 1.19 – Illustration d'évolutions caractéristiques de grandeurs thermodynamiques lors d'un changement de phase isobare.

1.3 Principaux diagrammes thermodynamiques

Dans cette partie, on présente quelques caractéristiques des principaux diagrammes thermodynamiques utilisés pour l'étude des transformations thermodynamiques et plus particulièrement des cycles thermodynamiques. Plusieurs diagrammes sont présentés car ils présentent tous des avantages et des inconvénients suivant les transformations étudiées. L'utilisation de tel ou tel diagramme dépend également d'habitudes et il convient donc d'en connaître les principales caractéristiques.

1.3.1 Diagramme de Clapeyron $P - v$

L'allure générale du diagramme $P - v$ est donnée sur la Fig. 1.20. L'allure des isothermes et isentropes est représentée pour la phase vapeur au voisinage de la saturation.

Le titre de vapeur est donné graphiquement par

$$x = \frac{ML}{VL}$$

En supposant que le comportement de la vapeur peut être approché par celui d'un gaz parfait à C_p constant, les principales caractéristiques de ce diagramme sont les suivantes :

- isothermes : $P \propto v^{-1}$
- isentropes : $P \propto v^{-\gamma}$

Par ailleurs, pour un gaz parfait, les isothermes sont des isenthalpes.

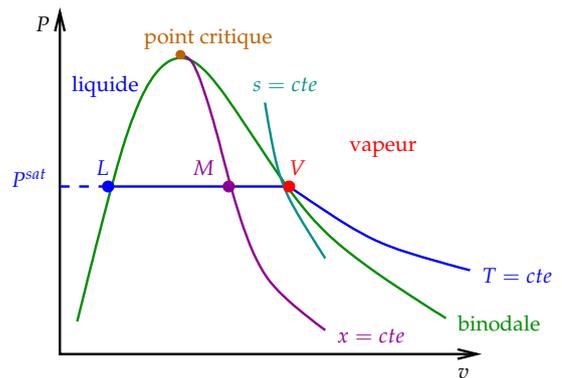


FIGURE 1.20 – Principales caractéristique du diagramme de Clapeyron $P - v$.

Le diagramme de Clapeyron est souvent utilisé car il permet d'avoir accès facilement au travail réversible des forces de pression. Il est également pratique pour la représentation des

cycles avec changement de phase du fait de la simplicité de la représentation de la zone diphasique.

La Fig. 1.21 donne le diagramme de Clapeyron de l'eau.

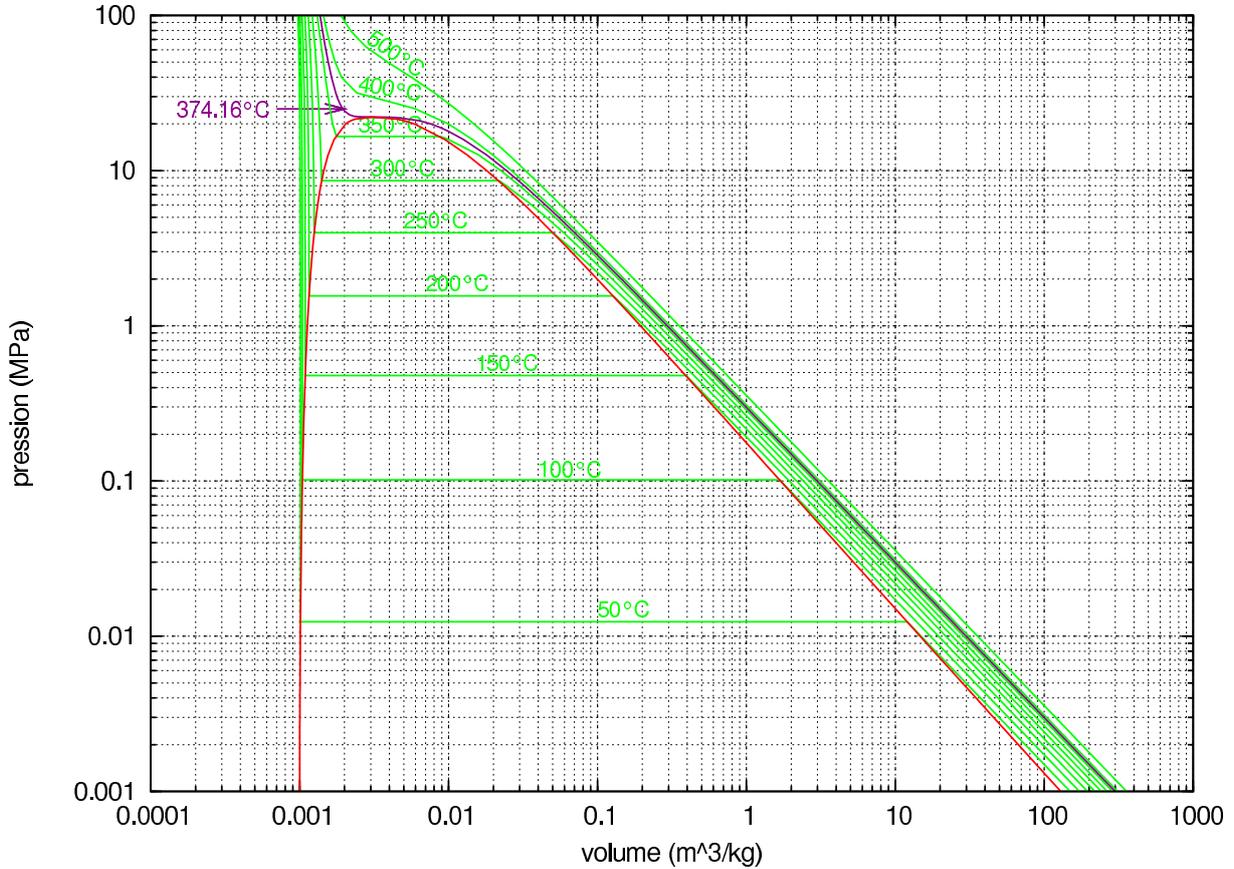


FIGURE 1.21 – Diagramme de Clapeyron de l'eau.

1.3.2 Diagramme $T - s$

L'allure générale du diagramme $T - s$ est donnée sur la Fig. 1.22. L'allure des isobares et isochores est représentée pour la phase vapeur au voisinage de la saturation.

Le titre de vapeur est donné graphiquement par

$$x = \frac{ML}{VL}$$

En supposant que le comportement de la vapeur peut être approché par celui d'un gaz parfait à C_p constant, les principales caractéristiques de ce diagramme sont les suivantes :

- isobares : $T = T_0 \exp\left(\frac{s-s_0}{C_p}\right)$
- isochores : $T = T_0 \exp\left(\frac{s-s_0}{C_v}\right)$

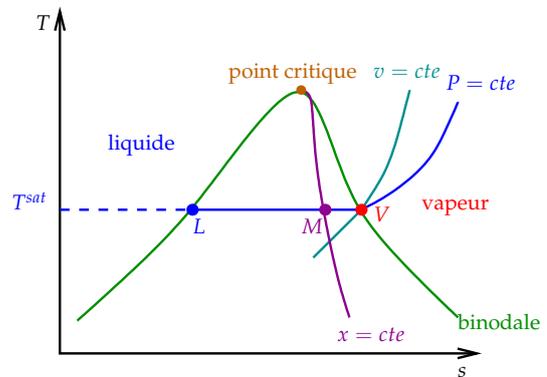


FIGURE 1.22 – Principales caractéristique du diagramme $T - s$.

La Fig. 1.23 donne le diagramme de $T - s$ de l'eau.

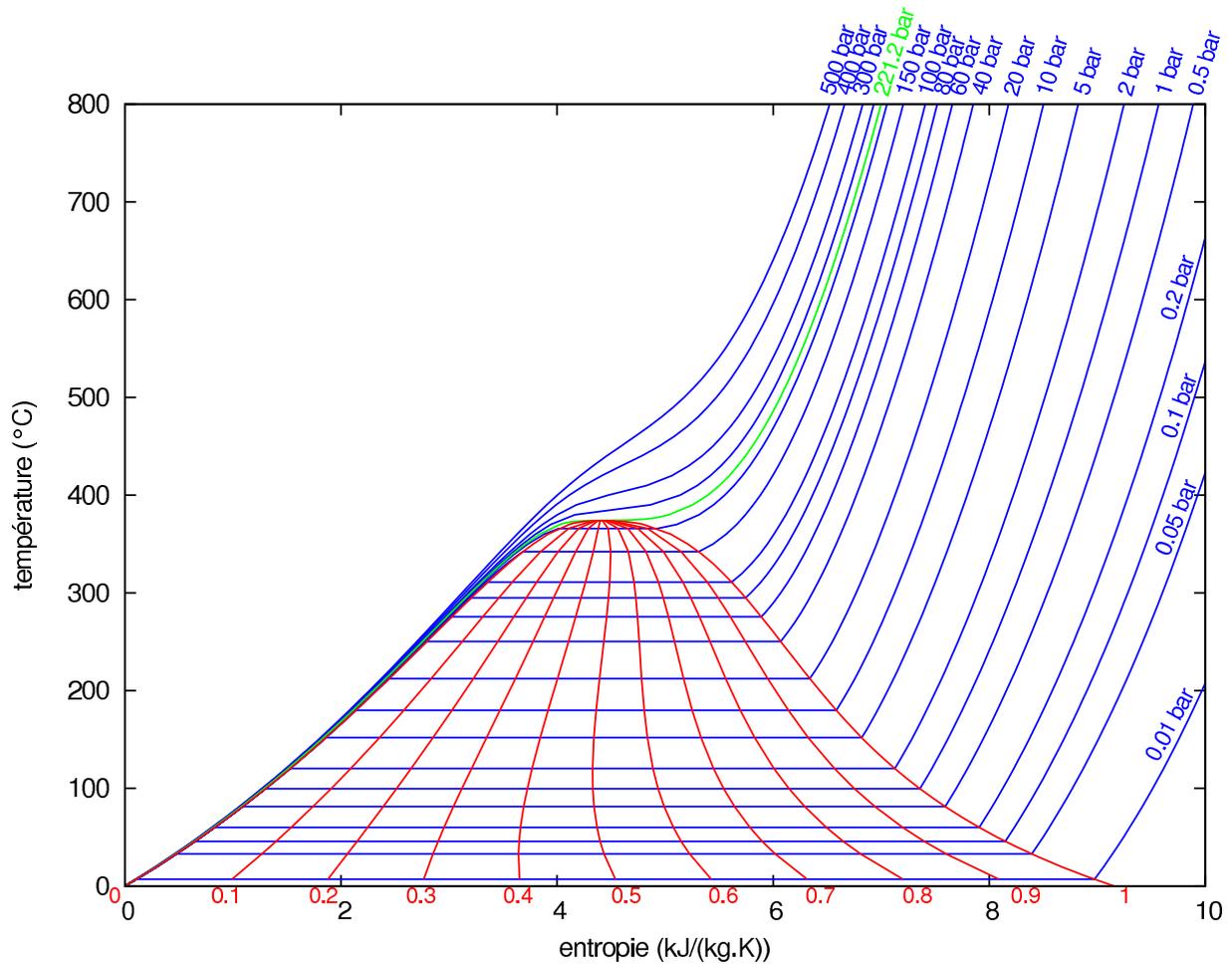


FIGURE 1.23 – Diagramme $T - s$ de l'eau.

1.3.3 Diagramme de Mollier $h - s$

L'allure générale du diagramme $h - s$ est donnée sur la Fig. 1.24. L'allure des isothermes et isobares est représentée pour la phase vapeur au voisinage de la saturation.

Le titre de vapeur est donné graphiquement par

$$x = \frac{ML}{VL}$$

Il faut également noter que la pente d'une isobare dans la zone diphasique (i.e. intérieur de la courbe binodale) est la température (cf. équation (1.7)).

En *supposant* que le comportement de la vapeur peut être approché par celui d'un gaz parfait à C_p constant, les principales caractéristiques de ce diagramme sont les suivantes :

- isobares : $h = h_0 + C_p T_0 \left[\exp \left(\frac{s-s_0}{C_p} \right) - 1 \right]$
- isothermes : $h = h_0$

Le diagramme de Mollier est souvent utilisé pour l'étude des systèmes ouverts (i.e. dans lesquels le fluide circule) car il fait apparaître directement l'enthalpie. Il est cependant utilisé essentiellement pour les cycles à gaz et assez peu pour les cycles avec changement de phase du fait de la complexité de ce diagramme pour la partie diphasique.

La Fig. 1.25 donne le diagramme de Mollier de l'eau.

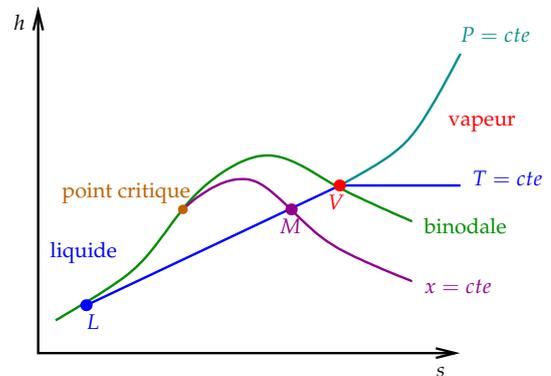


FIGURE 1.24 – Principales caractéristiques du diagramme de Mollier $h - s$.

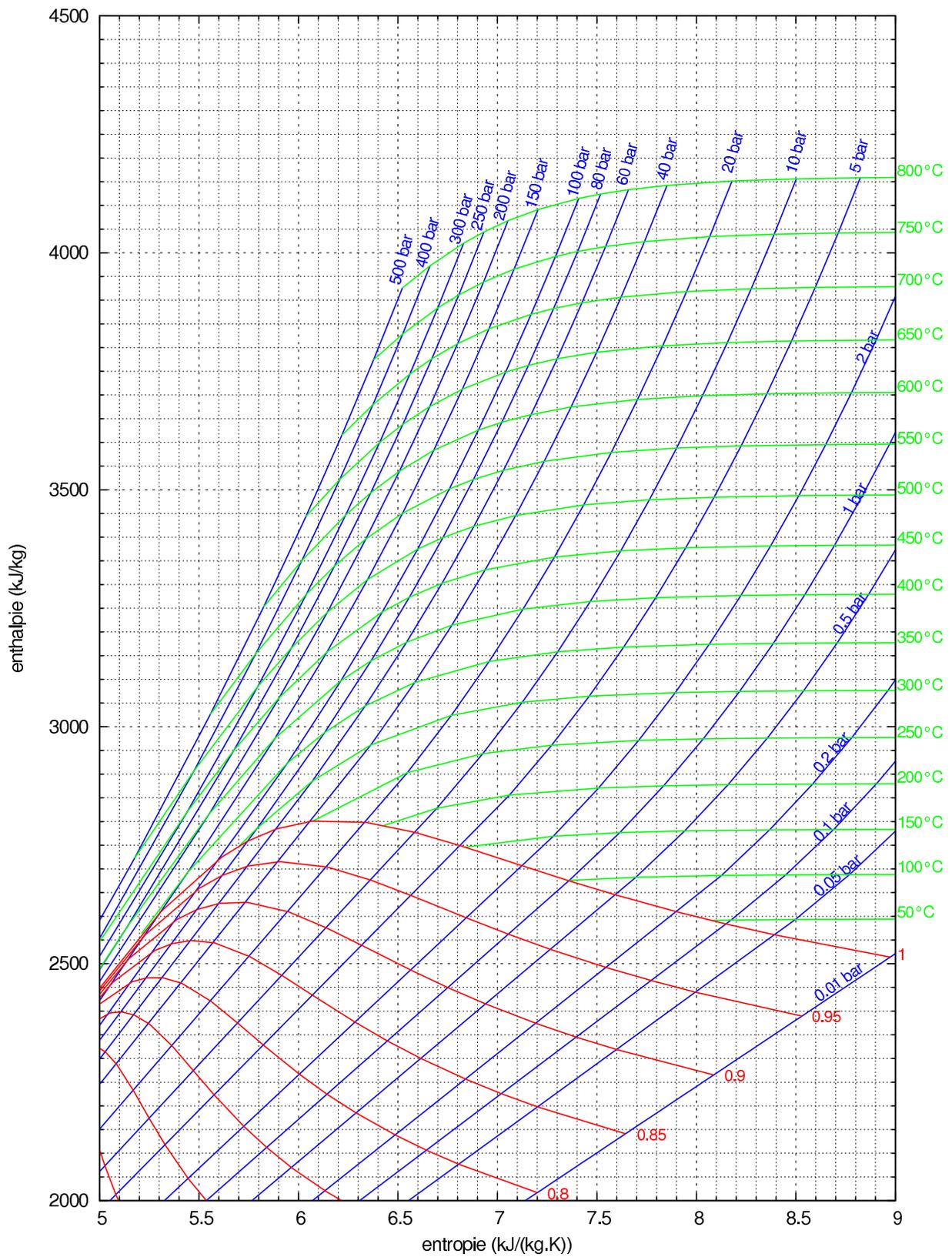


FIGURE 1.25 – Diagramme de Mollier de l'eau.

Chapitre 2

Bilan d'énergie appliqué aux systèmes ouverts

2.1 Différentes formes d'énergie

Bien que difficile à appréhender, l'énergie est un concept fondamental de la physique. C'est une « quantité », c'est-à-dire un scalaire, qui se conserve lors de l'évolution d'un système. Mais encore faut-il savoir comment définir cette grandeur scalaire, c'est-à-dire compter toutes les énergies du système ou encore tenir compte des différentes formes d'énergie du système. Il existe différentes manières de classer ces formes d'énergie et l'on choisit ici de les distinguer suivant deux grandes familles :

- les énergies propres au système ;
- les énergies échangées.

2.1.1 Energies propres au système

Par définition, les énergies propres à un système thermodynamique dépendent de l'état de ce système et sont donc des fonctions d'état. On peut distinguer deux grandes familles d'énergies propres au système : l'énergie externe et l'énergie interne.

Energie externe

L'énergie externe est caractérisée *directement* par des grandeurs observables à l'échelle macroscopique telles que la position ou la vitesse.

Les principales énergies sont l'*énergie cinétique* et l'*énergie potentielle*. L'énergie cinétique est définie par

$$\mathcal{E}_c = \int_{\Omega} \frac{1}{2} \rho v^2 dV$$

où v est le vecteur vitesse local.

On rappelle que l'énergie potentielle \mathcal{E}_p est telle que la force f extérieure au système vérifie

$$f = -\nabla \mathcal{E}_p$$

Son utilisation n'est alors qu'une commodité puisque l'influence de ces forces peut être prise en compte par leur travail, ce qui est équivalent :

$$d\mathcal{E}_p = \nabla \mathcal{E}_p \cdot dl = -f \cdot dl$$

Energie interne

L'énergie interne \mathcal{U} est caractérisée par des grandeurs « observables » à l'échelle microscopique. Cette énergie interne est en effet essentiellement liée à l'agitation thermique et correspond à l'énergie des particules à l'échelle microscopique : énergies de translation, de rotation, de vibration et énergie d'interaction entre particules. Il s'agit donc intrinsèquement d'une grandeur qui ne peut *a priori* pas être décrite à l'échelle macroscopique. Cependant, le premier principe de la thermodynamique permet de relier les variations de cette énergie interne à des grandeurs macroscopiques. Par ailleurs, des modèles permettent de passer d'une description microscopique à une description macroscopique, c'est-à-dire ne faisant appel qu'à des grandeurs observables à l'échelle macroscopique (cf. cours de physique statistique).

Energie totale

L'énergie totale d'un système est la somme de toutes ces énergies :

$$\mathcal{E} = \mathcal{U} + \mathcal{E}_p + \mathcal{E}_c$$

Elle rend compte de l'ensemble des contributions décrites au-dessus et est donc caractéristique de l'énergie stockée par le système sous quelque forme que ce soit.

2.1.2 Energies échangées

Il existe deux principaux modes d'échange d'énergie d'un système avec l'extérieur :

- le travail ;
- la chaleur.

Travail

Le travail rend compte de l'**énergie macroscopique transférée au système**.

Un travail existe dès lors qu'une force agit sur une distance non nulle. Par définition, le travail élémentaire est donné par la relation

$$\delta W = F dl$$

où F est la composante de la force agissant le long du déplacement élémentaire dl (par convention le travail est positif lorsque la force est dirigée dans le sens du déplacement et négatif lorsqu'elle est dirigée en sens inverse).

Dans la majeure partie des systèmes thermodynamiques et en tout cas dans ceux considérés dans ce cours, le travail à considérer est celui des forces de pression. Dans ce cas, le travail élémentaire fourni au fluide est :

$$\delta W = -P dV$$

où P est la pression extérieure appliquée au système et dV est la variation du volume du système.

Notons que δW est le travail des forces extérieures appliquées au système. Ainsi, dans le cas classique d'un gaz contenu dans un cylindre et comprimé par un piston mobile, c'est bien la pression exercée par le piston sur le gaz qu'il convient de considérer dans l'expression de δW , cette pression n'étant égale à la pression du gaz que si l'on peut faire l'hypothèse que la transformation est réversible, c'est-à-dire que la pression du système (le gaz) est constamment égale à la pression sur la paroi du piston.

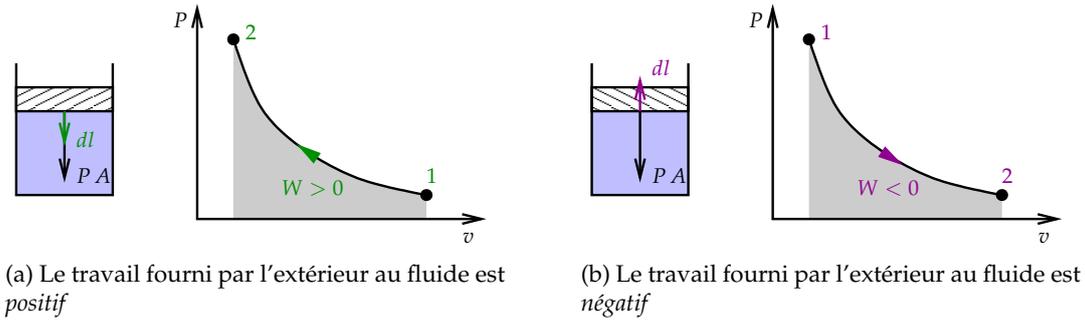


FIGURE 2.1 – Travail des forces de pression.

Par convention, s'il existe des forces dérivant d'un potentiel et que l'énergie potentielle correspondante est prise en compte dans l'énergie totale du système, le travail des autres forces est noté W' .

Chaleur

Tout comme le travail, la chaleur ne peut être qu'échangée entre deux systèmes (l'un des systèmes pouvant être l'extérieur). La chaleur est échangée à une **échelle microscopique**. Par exemple, lorsque deux solides à des températures différentes sont mis en contact l'un avec l'autre, les particules les plus agitées cèdent une partie de leur énergie (interne) au profit des particules les moins agitées *via* des processus d'interaction complexes se produisant à l'échelle microscopique (cf. cours de physique statistique).

2.1.3 Puissance

Par définition, la **puissance est l'énergie échangée (travail ou chaleur) ramenée à l'unité de temps**.

On notera

$$\dot{W} = \frac{\delta W}{\delta t}$$

$$\dot{Q} = \frac{\delta Q}{\delta t}$$

les puissances respectivement mécanique et calorifique.

2.2 Premier principe de la thermodynamique appliqué aux systèmes fermés

Le premier principe de la thermodynamique exprime la **conservation de l'énergie** de l'ensemble constitué du système étudié et du milieu extérieur, le système étudié étant fermé et limité par une surface à travers laquelle peuvent s'effectuer des échanges énergétiques avec l'extérieur.

Énoncé du premier principe de la thermodynamique

Dans un repère galiléen, la variation de l'énergie totale d'un système fermé entre deux états \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 est égale à la somme des travaux et chaleurs reçus par le système pendant son évolution entre ces deux états :

$$\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

Soit, de manière plus condensée :

$$\Delta \mathcal{E} = W + Q \quad (2.1)$$

Si l'on explicite les différentes formes d'énergie et si certaines forces appliquées au système dérivent d'un potentiel, le premier principe s'exprime sous la forme équivalente suivante :

$$\Delta \mathcal{U} + \Delta \mathcal{E}_c + \Delta \mathcal{E}_p = W' + Q$$

En considérant une variation temporelle élémentaire entre les instants t et $(t + dt)$ du système fermé, on en déduit immédiatement le bilan d'énergie de ce système.

Bilan d'énergie appliqué à un système fermé

Dans un repère galiléen, la variation temporelle de l'énergie totale d'un système fermé est égale à la somme des puissances mécanique et calorique reçues par le système :

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \frac{d(\mathcal{U} + \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p)}{dt} = \dot{W}' + \dot{Q} \quad (2.2)$$

2.3 Premier principe de la thermodynamique appliqué aux systèmes ouverts

2.3.1 Position du problème

Dans la plupart des applications courantes, en particulier industrielles, mettant en jeu des échanges de travail et de chaleur, des fluides circulent dans des canalisations ou à travers les différents systèmes d'échange (mécanique ou thermique) d'un circuit, par exemple une pompe ou un échangeur.

Pour prendre un exemple de la vie quotidienne, il suffit de penser à un circuit de chauffage : le fluide caloporteur est mis en mouvement dans une canalisation par l'intermédiaire d'une pompe (fourniture d'un travail), il est chauffé (fourniture de chaleur dans une chaudière) et il cède de l'énergie aux pièces de l'habitation devant être réchauffées (la chaleur « fournie » au fluide caloporteur est négative). Dans ce cas, on va chercher, par exemple, à déterminer la variation de température du fluide caloporteur entre son entrée et sa sortie de l'habitation, en particulier pour dimensionner la chaudière et la pompe de l'installation. Or, comme illustré sur la Fig. 2.2, le système recevant la chaleur (négative dans ce cas) est ouvert : le fluide contenu dans la canalisation entre l'entrée et la sortie ne cesse de se renouveler au cours du temps. Et l'on cherche à déterminer la variation d'énergie du fluide entre l'entrée et la sortie de cette portion de canalisation.

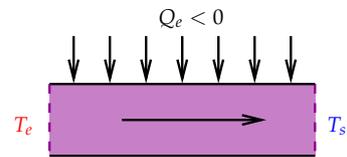


FIGURE 2.2 – Illustration d'un fluide circulant dans une canalisation et chauffée par échange de chaleur avec l'extérieur.

C'est pourquoi il est nécessaire de déterminer une forme du bilan d'énergie adapté aux systèmes ouverts.

Avant cela, on commence par déterminer le bilan de masse d'un système ouvert unidimensionnel.

2.3.2 Bilan de masse d'un système ouvert unidimensionnel

On cherche à déterminer le bilan de masse du système *ouvert* représenté sur la Fig. 2.3.

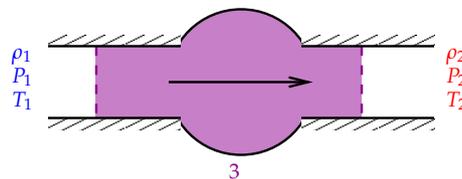


FIGURE 2.3 – Système ouvert.

Pour cela, on considère le système *fermé* à l'instant t représenté sur la Fig. 2.4a que l'on suit dans son mouvement jusqu'à l'instant $(t + dt)$ (cf. Fig. 2.4b). Le système fermé choisi est tel que le système ouvert étudié 3 correspond à l'intersection du système fermé entre les instants t et $(t + dt)$ (cf. Fig. 2.5).

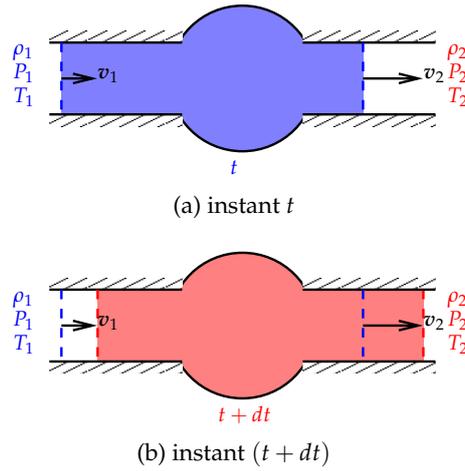


FIGURE 2.4 – Variation temporelle du système fermé.

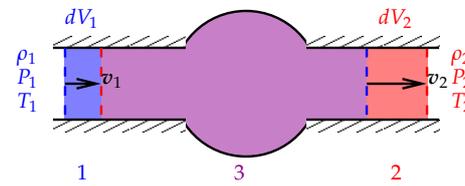


FIGURE 2.5 – Système ouvert et système fermé correspondant.

Le fluide que l'on suit dans son mouvement entre les instants t et $(t + dt)$ est un système *fermé* dont la masse est, par définition, conservée.

Aux instants t et $(t + dt)$, la masse de fluide du système fermé est

$$\mathcal{M}(t) = d\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_3(t) \tag{2.3}$$

$$\mathcal{M}(t + dt) = \mathcal{M}_3(t + dt) + d\mathcal{M}_2 \tag{2.4}$$

où \mathcal{M}_3 est la masse du système ouvert (susceptible de varier dans le temps), $d\mathcal{M}_1$ est la masse qui entre à travers la frontière du système ouvert entre les instants t et $(t + dt)$ et $d\mathcal{M}_2$ est la masse qui en sort (cf. Fig. 2.5).

Déterminons les expressions de $d\mathcal{M}_1$ et $d\mathcal{M}_2$.

Commençons par calculer la masse $d\mathcal{M}_1$. On a :

$$d\mathcal{M}_1 = \rho_1 dV_1 \quad (2.5)$$

où ρ_1 est la masse volumique du fluide et dV_1 est le volume du fluide entrant dans le système ouvert exprimé par (cf. Fig. 2.6)

$$dV_1 = A_1 dx_1 = A_1 (-\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{v}_1) dt \quad (2.6)$$

où A_1 est l'aire de la surface entrante, \mathbf{n}_1 est le vecteur unitaire normal à cette surface et *sortant* du volume du système et \mathbf{v}_1 est le vecteur vitesse du fluide à cette surface.

De même, on a (cf. Fig. 2.6) :

$$d\mathcal{M}_2 = \rho_2 dV_2 \quad (2.7)$$

$$dV_2 = A_2 dx_2 = A_2 (\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{v}_2) dt \quad (2.8)$$

Il faut noter que l'on a fait l'hypothèse que la vitesse du fluide ne varie pas sur les surfaces entrante et sortante et que l'écoulement est donc *unidimensionnel* dans la direction de la canalisation, les variations dans les deux directions orthogonales étant négligées.

En soustrayant les équations (2.4) et (2.3) et en utilisant les relations (2.5) à (2.8), on montre facilement la relation suivante :

$$\frac{d\mathcal{M}}{dt} = \frac{d\mathcal{M}_3}{dt} + [\rho_1 \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{v}_1 A_1 + \rho_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{v}_2 A_2]$$

Or, d'après le principe de *conservation de la masse*, la variation de la masse du système *fermé* est nulle :

$$\frac{d\mathcal{M}}{dt} = 0$$

On en déduit donc immédiatement l'expression suivante de la variation temporelle de la masse du système *ouvert* :

$$\frac{d\mathcal{M}_3}{dt} = -\rho_1 \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{v}_1 A_1 - \rho_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{v}_2 A_2 \quad (2.9)$$

Dans cette expression, le premier terme du membre de droite

$$\dot{m}_1 = -\rho_1 \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{v}_1 A_1 \quad (2.10)$$

représente le *débit de masse entrant* ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$) dans le système ($\dot{m}_1 > 0$) tandis que le deuxième terme

$$\dot{m}_2 = \rho_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{v}_2 A_2 \quad (2.11)$$

représente le *débit de masse sortant* du système ($\dot{m}_2 > 0$).

Le bilan de masse (2.9) peut alors se réécrire

$$\frac{d\mathcal{M}_3}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 \quad (2.12)$$

Cette équation exprime simplement le fait que la variation de la masse du système ouvert est la somme algébrique des débits de masse entrant et sortant : sa masse augmente du fait du

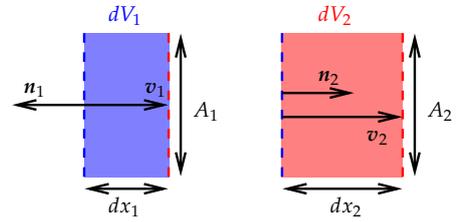


FIGURE 2.6 – Volumes de fluide entrant et sortant du système ouvert entre les instants t et $(t + dt)$.

débit de masse qui y entre et diminue du fait du débit de masse qui en sort.

Le raisonnement suivi au-dessus pour une seule entrée et une seule sortie peut être facilement généralisé à un nombre quelconque d'entrées et de sorties.

Bilan de masse d'un système ouvert

La variation temporelle de la masse \mathcal{M} d'un système ouvert est égale à la somme algébrique des débits de masses \dot{m} entrant (indice e) et sortant (indice s) à travers ses frontières (immobiles) :

$$\frac{d\mathcal{M}}{dt} = \sum_e \dot{m}_e - \sum_s \dot{m}_s = - \sum_{s=e} \dot{m} \tag{2.13}$$

Dans le cas particulier d'un écoulement stationnaire, la variation temporelle de la masse du système ouvert est nulle (par définition de la stationnarité) et l'équation (2.13) dégénère en

$$\sum_s \dot{m}_s = \sum_e \dot{m}_e \tag{2.14}$$

Cela signifie que toute la masse entrant dans le système en ressort. Si tel n'était pas le cas, la masse se conservant, elle s'accumulerait à l'intérieur du système, ce qui conduirait à une variation temporelle non nulle de la masse du système (ouvert).

Dans le cas d'une seule entrée et d'une seule sortie (par ex. canalisation), on a donc

$$\dot{m}_s = \dot{m}_e = cte = \dot{m} \tag{2.15}$$

ce qui signifie que le débit de masse est uniforme.

2.3.3 Bilan d'énergie d'un système ouvert unidimensionnel

On considère le même système et la même transformation que dans le cas de l'établissement du bilan de masse représentés sur les Figs. 2.3 à 2.5 et récapitulés sur la Fig. 2.7.

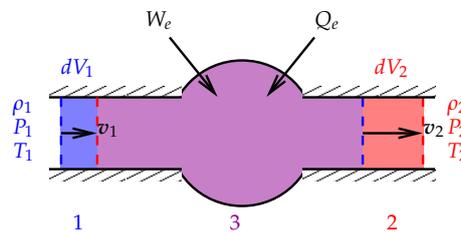


FIGURE 2.7 – Système ouvert et système fermé correspondant recevant de l'extérieur du travail et de la chaleur.

On suit dans son mouvement le système fermé entre les instants t et $(t + dt)$ et on détermine la variation temporelle de l'énergie totale de ce système. Aux instants t et $(t + dt)$, l'énergie du système fermé est donnée respectivement par

$$\mathcal{E}(t) = d\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_3(t) \tag{2.16}$$

$$\mathcal{E}(t + dt) = \mathcal{E}_3(t + dt) + d\mathcal{E}_2 \quad (2.17)$$

L'expression de l'énergie $d\mathcal{E}_1$ est :

$$d\mathcal{E}_1 = (\rho_1 e_1) dV_1$$

où e est l'énergie massique totale du fluide.

En utilisant l'expression (2.6) de dV_1 , on en déduit

$$d\mathcal{E}_1 = (\rho_1 e_1) A_1 (-\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{v}_1) dt \quad (2.18)$$

De même, on a

$$d\mathcal{E}_2 = (\rho_2 e_2) A_2 (\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{v}_2) dt \quad (2.19)$$

En soustrayant les équations (2.17) et (2.16) et en utilisant les relations (2.18) et (2.19), on montre facilement la relation suivante :

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \frac{d\mathcal{E}_3}{dt} + [(\rho_1 e_1) \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{v}_1 A_1 + (\rho_2 e_2) \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{v}_2 A_2]$$

Cette équation relie la variation de l'énergie du système ouvert, que l'on cherche, à celle du système fermé, que l'on connaît. En effet, l'application du bilan d'énergie au système *fermé* (2.2) donne

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \dot{W}' + \dot{Q}$$

et on a donc

$$\frac{d\mathcal{E}_3}{dt} = \dot{W}' + \dot{Q} - [(\rho_1 e_1) \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{v}_1 A_1 + (\rho_2 e_2) \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{v}_2 A_2] \quad (2.20)$$

Dans cette expression \dot{W}' représente la puissance de l'ensemble des forces extérieures appliquées au système fermé (et ne dérivant pas d'un potentiel). Cette puissance doit donc prendre en compte, d'une part, la puissance fournie par l'extérieur \dot{W}'_e mais également la puissance des forces de pression appliquées au fluide en entrée et en sortie \dot{W}_p :

$$\dot{W}' = \dot{W}'_e + \dot{W}_p \quad (2.21)$$

avec¹

$$\dot{W}_p = +P_1 \frac{dV_1}{dt} - P_2 \frac{dV_2}{dt}$$

En utilisant les relations (2.6) et (2.8), cette relation devient :

$$\dot{W}_p = - (P_1 \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{v}_1 A_1 + P_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{v}_2 A_2) \quad (2.22)$$

Par ailleurs, la seule source de chaleur est celle provenant de l'extérieur :

$$\dot{Q} = \dot{Q}_e \quad (2.23)$$

En utilisation les relations (2.21) à (2.23), l'équation (2.20) devient :

$$\frac{d\mathcal{E}_3}{dt} = \dot{W}'_e + \dot{Q}_e - [\rho_1 h_1^t \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{v}_1 A_1 + \rho_2 h_2^t \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{v}_2 A_2] \quad (2.24)$$

où h^t est l'enthalpie massique totale définie par

$$h^t = e + \frac{P}{\rho} = u + \frac{P}{\rho} + e_p + e_c = h + e_p + e_c \quad (2.25)$$

1. Notons que, par convention, on a considéré $dV_1 > 0$ et $dV_2 > 0$ (cf. Fig. 2.6).

En introduisant les débits de masse \dot{m}_1 et \dot{m}_2 (cf. équations (2.10) et (2.11)), l'expression (2.24) devient :

$$\frac{d\mathcal{E}_3}{dt} = \dot{W}'_e + \dot{Q}_e + \dot{m}_1 h_1^t - \dot{m}_2 h_2^t \quad (2.26)$$

Cette équation constitue le bilan d'énergie d'un système ouvert.

Tout comme pour le bilan de masse, le raisonnement qui vient d'être suivi se généralise aisément au cas d'un nombre quelconque d'entrées et de sorties.

Bilan d'énergie d'un système ouvert

La variation temporelle de l'énergie totale $\mathcal{E} (= \mathcal{U} + \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p)$ d'un système ouvert est égale à la somme algébrique des débits d'enthalpie totale $\dot{m} h^t$ entrant (indice e) et sortant (indice s) à travers ses frontières (immobiles) et des puissances mécanique et calorifique reçues par le système :

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = - \sum_{s=e} \dot{m} (h + e_c + e_p) + \dot{W}' + \dot{Q} \quad (2.27)$$

Dans cette équation le premier terme du membre de droite représente les débits d'énergie entrant et sortant du système ouvert induits par les débits de masse : lorsque du fluide entre dans le système (débit de masse entrant), il apporte de l'énergie au système (terme proportionnel à \dot{m}_1) alors que lorsqu'il en sort, il retire de l'énergie au système (terme proportionnel à \dot{m}_2). Ce transfert d'énergie est appelé *transfert convectif* (cf. cours de transferts thermiques).

Il est cependant important de remarquer que les termes convectifs de l'équation (2.27) ne font pas intervenir l'énergie totale mais l'*enthalpie totale*. La raison provient du fait que la puissance des forces de pression en entrée et sortie du système est prise en compte dans ce terme convectif car cette puissance est proportionnelle au débit de masse (plus le débit est important, plus la puissance des forces de pression est importante) ; l'expression (2.22) se met en effet sous la forme :

$$\dot{W}_p = \dot{m}_1 \frac{P_1}{\rho_1} - \dot{m}_2 \frac{P_2}{\rho_2} \quad (2.28)$$

Cette puissance \dot{W}_p est appelée parfois *puissance de transvasement*.

Dans le **cas particulier d'un écoulement stationnaire**, la variation temporelle de l'énergie du système ouvert est nulle et le bilan d'énergie (2.27) dégénère en

$$\sum_{s=e} \dot{m} (h + e_c + e_p) = \dot{W}' + \dot{Q} \quad (2.29)$$

Dans le cas d'une seule entrée et une seule sortie, on obtient (à l'aide de la relation (2.15)) :

$$\dot{m} (h_s^t - h_e^t) = \dot{W}' + \dot{Q} \quad (2.30)$$

Il convient de remarquer que, pour les systèmes ouverts, c'est la variation de l'enthalpie (totale) qui intervient et non pas celle de l'énergie interne (totale). La raison tient au fait que, du

fait de l'existence de l'écoulement, toute l'énergie du fluide, c'est-à-dire son énergie totale, n'est pas disponible pour effectuer des échanges avec l'extérieur, contrairement au cas d'un système fermé : une partie de cette énergie, \dot{W}_P (cf. équation (2.28)), est utilisée pour faire écouler le fluide. La partie de l'énergie qui subsiste pour échanger avec l'extérieur est l'enthalpie totale.

2.3.4 Interprétations graphiques des échanges énergétiques

Pour un système unidimensionnel stationnaire, le bilan d'énergie (2.30) appliqué à une transformation élémentaire donne :

$$\dot{m} dh^t = \delta\dot{W}' + \delta\dot{Q}$$

Si les variations d'énergies cinétique et potentielle sont négligeables, on a alors

$$\dot{m} dh = \delta\dot{W}' + \delta\dot{Q}$$

Or

$$dh = T ds + v dP$$

donc

$$\dot{m} (T ds + v dP) = \delta\dot{W}' + \delta\dot{Q}$$

Si la transformation est en outre supposée être réversible, on a (cf. bilan d'entropie (3.31), page 75)

$$\delta\dot{Q}^{rev} = \dot{m} T ds \quad (2.31)$$

et donc

$$\delta\dot{W}'^{rev} = \dot{m} v dP \quad (2.32)$$

L'interprétation graphique des puissances mécanique et calorifique massiques réversibles est illustrée sur la Fig. 2.8. On remarque en particulier que plus le volume massique v est grand, plus la puissance mécanique est grande (en valeur absolue). Pour la conception des cycles thermodynamiques, cela a pour conséquence que l'on cherche à augmenter le volume massique du fluide à partir duquel on souhaite récupérer de la puissance mécanique ($\dot{W}' < 0$) et à diminuer son volume massique lorsque l'on doit fournir de la puissance mécanique au fluide ($\dot{W}' > 0$).

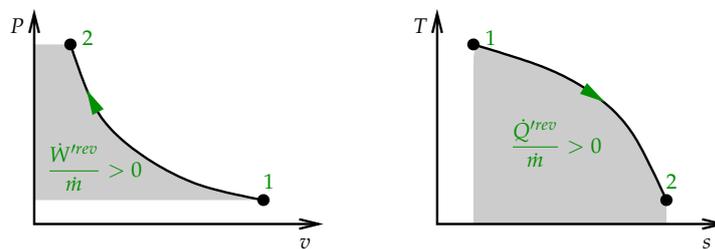


FIGURE 2.8 – Représentation sur les diagrammes $P - v$ et $T - s$ des puissances mécanique et calorifique réversible mises en jeu pour un système ouvert.

Bien que ces interprétations ne soient strictement valables que pour des transformations réversibles, les conclusions principales restent vraies pour des transformations réelles irréversibles.

2.4 Forme générale d'un bilan

Dans cette section, on établit la forme générale de l'équation de bilan d'une grandeur physique quelconque appliqué à un système ouvert de forme quelconque.

On considère un système ouvert immobile de volume \mathcal{V} traversé par un écoulement quelconque de fluide comme illustré sur la Fig. 2.9. Soit \mathcal{R} une grandeur physique *extensive* quelconque (masse, quantité de mouvement, énergie, entropie, *etc.*). L'objectif est de déterminer la variation temporelle de cette grandeur dans le volume \mathcal{V} .

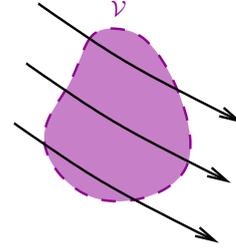


FIGURE 2.9 – Système ouvert immobile de forme quelconque traversé par un écoulement tridimensionnel.

La variation temporelle de \mathcal{R} au sein du système ouvert est due à trois contributions :

- une source volumique notée $\dot{\sigma}_R$ (par ex. une puissance fournie par l'extérieur dans le cas de l'énergie) ;
- l'apport par convection ;
- l'apport par un flux \mathbf{q}_R autre que convectif à travers la surface extérieure du volume.

Mathématiquement, cela s'écrit :

$$\frac{d\mathcal{R}}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} R dV = \dot{\sigma}_R + \text{conv}v_R - \int_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{q}_R \cdot \mathbf{n} dA$$

où \mathcal{V} représente le volume du système ouvert et $\partial\mathcal{V}$ sa frontière.

Chaque volume élémentaire dV entrant (algébriquement) dans le système ouvert pendant dt contient la quantité $(\rho r dV)$ de \mathcal{R} , où r est \mathcal{R} ramenée à l'unité de masse. Or, l'expression de dV est (cf. Fig. 2.10)

$$dV = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{v} dt dA$$

Cette expression n'est autre qu'une généralisation en trois dimensions des relations (2.6) et (2.8) établies dans le cas unidimensionnel. Par conséquent, la quantité de \mathcal{R} entrant dans le système (algébriquement) par convection pendant dt est

$$\text{conv}v_R = - \int_{\partial\mathcal{V}} \rho r \mathbf{n} \cdot \mathbf{v} dt dA$$

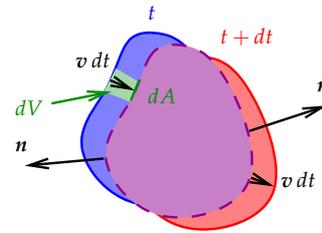


FIGURE 2.10 – Schématisation des volumes de fluide entrant et sortant par convection du système ouvert pendant dt .

Forme générale de l'équation de bilan pour un système ouvert

L'expression du bilan d'une grandeur extensive quelconque \mathcal{R} d'un système ouvert s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\frac{d\mathcal{R}}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} R dV = \dot{\sigma}_R - \int_{\partial\mathcal{V}} \rho r \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA - \int_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{q}_R \cdot \mathbf{n} dA \quad (2.33)$$

On montre facilement que cette expression générale redonne bien les expressions (2.13) et (2.27) dans le cas où \mathcal{R} est la masse et l'énergie respectivement et où l'écoulement est unidimensionnel. La démonstration est laissée au lecteur en guise d'exercice.

2.5 Application à quelques machines élémentaires

Dans cette section, on applique les bilans de masse et d'énergie à quelques machines élémentaires.

2.5.1 Tuyère

Les tuyères sont des dispositifs utilisés pour (en général) accélérer le fluide, permettant ainsi de transformer l'énergie interne d'un fluide en énergie cinétique. C'est ce principe général qui est utilisé sur les moteurs d'avion ou de fusée par exemple (le ballon de baudruche aussi...). L'analyse détaillée du fonctionnement des tuyères dépasse le périmètre de ce cours et nécessite des notions avancées de mécanique des fluides compressibles (cf. cours de mécanique des fluides). On s'intéresse donc ici uniquement au cas très simple (et limité) d'une tuyère convergente subsonique, c'est-à-dire dans laquelle la vitesse du fluide ne dépasse jamais la vitesse du son.

Les principales caractéristiques de l'écoulement sont les suivantes :

- unidimensionnel ;
- stationnaire ;
- variation d'énergie potentielle négligeable ;
- adiabatique ;
- pas d'apport de travail extérieur.

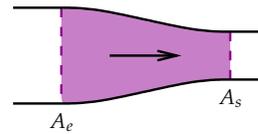


FIGURE 2.11 – Schéma d'une tuyère convergente.

Bilan de masse

L'application du bilan de masse (2.13) donne

$$\frac{d\mathcal{M}}{dt} = - \sum_{s \rightarrow e} \dot{m}$$

soit

$$\dot{m}_s = \dot{m}_e = \dot{m}$$

En utilisant la définition du débit de masse (en 1D) (2.10), on a :

$$\dot{m}_e = \rho_e v_e A_e = \rho_s v_s A_s = \dot{m}_s$$

On en déduit la relation importante suivante

$$\frac{\rho_s v_s}{\rho_e v_e} = \frac{A_e}{A_s}$$

qui montre que la quantité de mouvement augmente en diminuant la section de passage du fluide.

Bilan d'énergie

L'application du bilan d'énergie (2.27) donne

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = - \sum_{s-e} \dot{m} \left(h + e_c + e_p \right) + \dot{W}' + \dot{Q}$$

$$0 = -\dot{m}_s (h_s + e_{cs}) + \dot{m}_e (h_e + e_{ce})$$

soit

$$h_s + e_{cs} = h_e + e_{ce} = h_i$$

où h_i est appelée *enthalpie d'arrêt*.

Cette relation montre que l'enthalpie du fluide diminue lorsque son énergie cinétique augmente. Une tuyère est donc un dispositif permettant de transformer de l'énergie interne microscopique en énergie cinétique macroscopique.

Remarque

Les équations de bilan de masse et d'énergie ne suffisent pas à déterminer l'état du fluide en sortie connaissant son état en entrée. En effet, l'état du fluide est caractérisé par les trois variables (P, T, v) , où v est ici la vitesse, alors que les équations de bilan de masse et d'énergie ne fournissent que deux équations pour déterminer (P_s, T_s, v_s) :

$$\rho(P_s, T_s) v_s = \rho(P_e, T_e) v_e \frac{A_e}{A_s}$$

$$h(P_s, T_s) + \frac{v_s^2}{2} = h(P_e, T_e) + \frac{v_e^2}{2}$$

Classiquement, l'information manquante est fournie en faisant une hypothèse supplémentaire sur la transformation thermodynamique : on suppose en première approximation que la transformation est *isentropique* :

$$s(P_s, T_s) = s(P_e, T_e)$$

On peut alors aisément représenter la transformation sur un diagramme de Mollier (cf. Fig. 2.12) grâce auquel on peut visualiser les différentes contributions énergétiques de la transformation du fluide. On voit en particulier le transfert d'enthalpie en énergie cinétique.

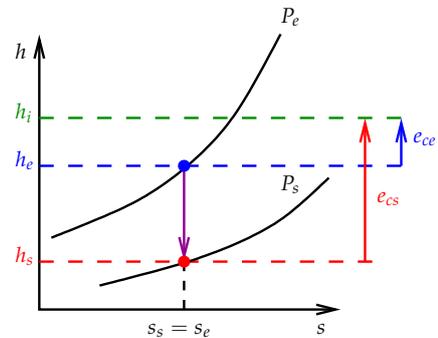


FIGURE 2.12 – Schématisation de la transformation du fluide dans une tuyère sur un diagramme de Mollier.

2.5.2 Turbine

Une turbine est un dispositif permettant de transformer de l'énergie interne du fluide en énergie mécanique par rotation. Cette énergie mécanique peut être directement utilisée ou être transformée en énergie électrique en couplant l'arbre de la turbine à un alternateur.

Un élément fondamental de la constitution d'une turbine est l'aube : les aubes sont des obstacles profilés plongés dans l'écoulement. On appelle grille d'aubes un ensemble d'aubes, soit fixe, soit mobile (les positions des aubes d'une grille se déduisent les unes des autres par une rotation de $(2\pi/N_{aubes})$, où N_{aubes} est le nombre d'aubes d'une grille.). Ces aubes profilées dévient l'écoulement rentrant, ce qui engendre une force radiale faisant tourner la grille d'aubes mobile et créant ainsi une énergie cinétique de rotation de la grille d'aubes mobile. Cette énergie cinétique de rotation transmise par le fluide à la grille tournante engendre une perte d'énergie interne du fluide (plus précisément d'enthalpie) se traduisant en particulier par une baisse de pression (détente).

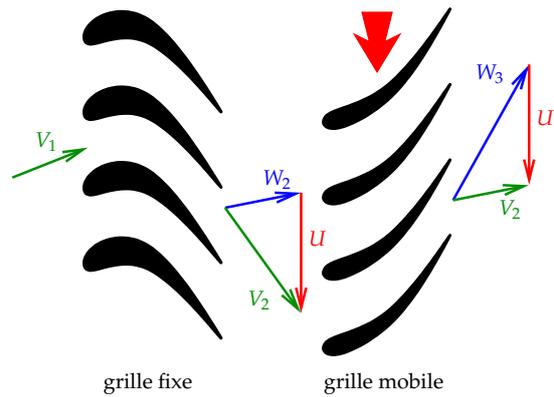


FIGURE 2.13 – Schématisation d'une turbine élémentaire. U est la vitesse de la grille mobile, V est la vitesse du fluide dans le repère fixe et W est la vitesse du fluide dans le repère mobile.

Un étage de turbine (que l'on peut qualifier de turbine élémentaire) est un ensemble de grilles d'aubes capables d'échanger un travail mécanique avec le fluide et est très généralement constitué de la juxtaposition d'une grille mobile (aussi appelée rotor) et d'une grille fixe (aussi appelée stator).

À la sortie de la grille mobile (tournante), le fluide a un mouvement de rotation (dû à la déviation engendrée par les aubes). Afin que cette énergie cinétique de rotation du fluide ne soit pas dissipée par frottement dans la canalisation en aval de la turbine et ne pouvant ainsi pas être valorisée (cf. chapitre 3), il convient de redresser l'écoulement, ce qui est fait par le biais d'une grille fixe.

Une turbine est généralement constituée de la succession de plusieurs étages (ou turbines élémentaires). Les grilles mobiles sont solidaires entre elles et tournent donc toutes à la même vitesse. Les aubes des grilles fixes intermédiaires servent à orienter l'écoulement pour que le fluide ait l'angle attendu en aval, donc en amont de la grille mobile suivante. Les grilles fixes peuvent donc également se situer en amont des grilles, ce qui est d'ailleurs le cas de la majorité des turbines (cf. Fig. 2.13).

Il faut souligner que si le travail mécanique a lieu uniquement dans les grilles mobiles, la variation de pression a généralement lieu dans des deux types de grille : la fixe contribue aussi à la détente et souvent de manière significative.

Ainsi, à travers une turbine, le fluide cède une partie de son enthalpie pour fournir du travail (de rotation) à l'arbre de la turbine.

Les principales caractéristiques de l'écoulement à la traversée d'une turbine sont les suivantes :

- unidimensionnel ;
- stationnaire ;
- variation d'énergies cinétique et potentielle négligeables ;
- adiabatique.

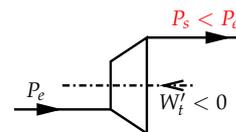


FIGURE 2.14 – Schéma d'une turbine.

Bilan de masse

L'application du bilan de masse (2.13) donne

$$\frac{d\mathcal{M}}{dt} = - \sum_{s-e} \dot{m}$$

soit

$$\dot{m}_s = \dot{m}_e = \dot{m}$$

Bilan d'énergie

L'application du bilan d'énergie (2.27) donne

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = - \sum_{s-e} \dot{m} \left(h + e_c + e_p \right) + \dot{W}'_t + \dot{Q}$$

avec $\dot{W}'_t < 0$ (car la puissance mécanique est fournie à la turbine et la puissance fournie au fluide est donc négative), soit

$$h_s - h_e = \frac{\dot{W}'_t}{\dot{m}}$$

Cette seule relation ne suffit pas à déterminer l'état du fluide en sortie de turbine si l'on connaît son état à l'entrée. Si la transformation peut être supposée *isentropique*, on a alors la relation supplémentaire :

$$s(P_s, T_s) = s(P_e, T_e)$$

Dans le *cas particulier* où le gaz peut être assimilé à un *gaz parfait* à C_p constant, on rappelle que la transformation isentropique est caractérisée par la relation (1.34), page 13 :

$$\left(\frac{T_s}{T_e} \right)^\gamma = \left(\frac{P_s}{P_e} \right)^{\gamma-1}$$

Cette relation permet de déterminer T_s en fonction de l'état d'entrée (P_e, T_e) et de la pression de sortie P_s .

La puissance fournie par la turbine se représente facilement sur un diagramme de Mollier comme le montre la Fig. 2.15 ; remarquons que cette puissance est bien négative.

Au cours de la transformation, la pression chute (on parle de détente) mais également la température. Ainsi, pour un gaz parfait à C_p constant, on peut facilement déduire la variation de l'enthalpie :

$$h_s - h_e = C_p (T_s - T_e)$$

Il faut noter que le travail réversible élémentaire est ($v dP$) et pour augmenter le travail récupéré, pour une même variation de pression, il faut augmenter le volume massique v du fluide et donc augmenter sa température.

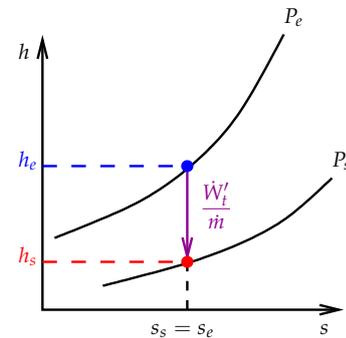


FIGURE 2.15 – Schématisation de la transformation du fluide à la traversée d'une turbine sur un diagramme de Mollier.

2.5.3 Compresseur

Un compresseur a l'effet inverse d'une turbine : une machine tournante fournissant du travail permet d'augmenter la pression du gaz. Tout comme les turbines, les compresseurs à gaz sont constitués de plusieurs étages constitués chacun d'une grille d'aubes tournante et d'une grille d'aubes fixe.

Les principales caractéristiques de l'écoulement à la traversée d'un compresseur sont identiques à celle d'une turbine :

- unidimensionnel ;
- stationnaire ;
- variation d'énergies cinétique et potentielle négligeables ;
- adiabatique.

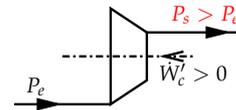


FIGURE 2.16 – Schéma d'un compresseur.

La modélisation est également identique.

Bilan de masse

$$\dot{m}_s = \dot{m}_e = \dot{m}$$

Bilan d'énergie

$$h_s - h_e = \frac{\dot{W}'_c}{\dot{m}}$$

avec $\dot{W}'_c > 0$.

Si la transformation peut être supposée *isentropique*, et dans le *cas particulier* où le gaz peut être assimilé à un *gaz parfait* à C_p constant, on a :

$$\left(\frac{T_s}{T_e}\right)^\gamma = \left(\frac{P_s}{P_e}\right)^{\gamma-1}$$

La température augmente au cours de la compression.

La puissance fournie au fluide par le compresseur se représente facilement sur un diagramme de Mollier comme le montre la Fig. 2.17 ; remarquons que cette puissance est bien positive.

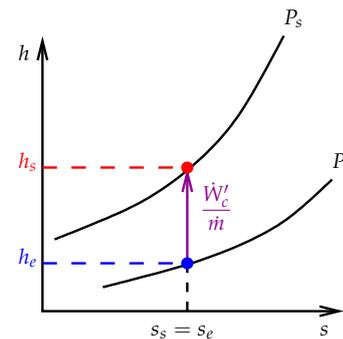


FIGURE 2.17 – Schématisation de la transformation du fluide à la traversée d'un compresseur sur un diagramme de Mollier.

2.5.4 Echangeurs thermiques

Un échangeur est un dispositif permettant de transmettre la chaleur d'un fluide chaud vers un fluide plus froid. Ces dispositifs sont très largement utilisés dans l'industrie et la vie quotidienne. Un radiateur de chauffage central est un échangeur : l'eau chaude cède une partie de son énergie à l'air plus froid de la pièce. Il existe différents types d'échangeurs, le plus connu dans l'industrie étant sans doute l'échangeur à tubes et calandre pour son efficacité et sa compacité. Les échangeurs à plaques sont également utilisés pour leur plus grande compacité.

Il existe deux grandes catégories d'échangeurs : à *co-courant* et à *contre-courant*.

2.5.4.1 Échangeurs à co-courant

Dans les échangeurs à co-courant, les fluides chaud et froid circulent dans le même sens comme illustré sur la Fig. 2.18. Pour l'étude thermodynamique des échangeurs, le système étudié est constitué de l'ensemble des deux fluides (chaud et froid) contenu à l'intérieur de l'échangeur (entre l'entrée 1 et la sortie 2 de la Fig. 2.18).

Les principales caractéristiques de l'écoulement des fluides à la traversée de l'échangeur sont les suivantes :

- unidimensionnel ;
- stationnaire ;
- absence de travail externe ;
- pas de source de chaleur externe (l'échange d'énergie entre les fluides est interne au système) ;
- variation d'énergies cinétique et potentielle négligeables ;
- l'écoulement est isobare.

Dans la suite, on note par les indices c et f les grandeurs relatives aux fluides respectivement chaud et froid.

Bilan de masse

On considère tout d'abord comme système le fluide chaud compris à l'intérieur de l'échangeur. L'application du bilan de masse (2.13) donne

$$\frac{d\mathcal{M}_c}{dt} = - \sum_{2-1} \dot{m}_c$$

soit

$$\dot{m}_{c2} = \dot{m}_{c1} = \dot{m}_c \quad (2.34)$$

De même, l'application du bilan de masse au fluide froid donne

$$\dot{m}_{f2} = \dot{m}_{f1} = \dot{m}_f \quad (2.35)$$

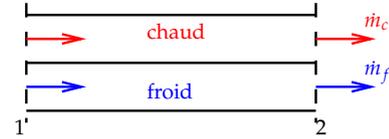


FIGURE 2.18 – Schéma d'un échangeur à co-courant.

Bilan d'énergie

L'application du bilan d'énergie (2.27) au système donne

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = - \sum_{2=1}^0 \dot{m} \left(h + e_c^0 + e_p^0 \right) + \dot{W}^0 + \dot{Q}^0$$

soit

$$0 = -\dot{m}_c h_{c2} - \dot{m}_f h_{f2} + \dot{m}_c h_{c1} + \dot{m}_f h_{f1}$$

soit, en utilisant les bilans de masse (2.34) et (2.35)

$$\dot{m}_f (h_{f2} - h_{f1}) = \dot{m}_c (h_{c1} - h_{c2})$$

Les évolutions de l'état des fluides chaud et froid à travers l'échangeur sont schématisées sur les Figs. 2.19 et 2.20 ci-contre ; on a choisi arbitrairement un cas où $\dot{m}_f < \dot{m}_c$. Ces figures montrent que le fluide chaud perd de l'enthalpie au profit du fluide froid. La variation de ces enthalpies est proportionnelle à la chaleur échangée entre les deux fluides. En effet, si l'on note \dot{Q}_{cf} la puissance calorifique échangée entre le fluide chaud et le fluide froid ($\dot{Q}_{cf} > 0$), l'application du bilan d'énergie aux fluides chaud et froid donne respectivement :

$$\dot{m}_c (h_{c1} - h_{c2}) = \dot{Q}_{cf} = \dot{m}_f (h_{f2} - h_{f1})$$

L'échange de chaleur est généralement proportionnel à la différence de température. Or, dans le cas isobare, les variations d'enthalpie sont quasiment proportionnelles aux variations de température (elles le sont si l'on néglige les variations de C_p). La Fig. 2.20 montre alors que l'échange de chaleur local entre les fluides chaud et froid est maximum à l'entrée de l'échangeur et minimum à sa sortie. La température du fluide chaud est par ailleurs toujours supérieure à celle du fluide froid (et pas seulement localement).

2.5.4.2 Echangeurs à contre-courant

Dans les échangeurs à contre-courant, les fluides chaud et froid circulent en sens inverse l'un de l'autre comme illustré sur la Fig. 2.21 ci-contre. Toutes les autres caractéristiques sont identiques à celles d'un échangeur à co-courant et les hypothèses concernant l'écoulement des fluides chaud et froid sont en particulier identiques.

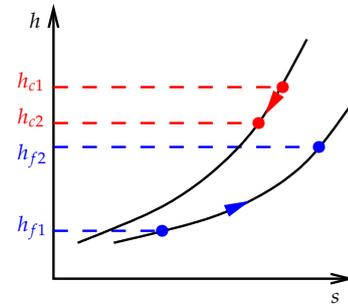


FIGURE 2.19 – Schématisation de la transformation des fluides chaud et froid à la traversée d'un échangeur à co-courant sur un diagramme de Mollier.

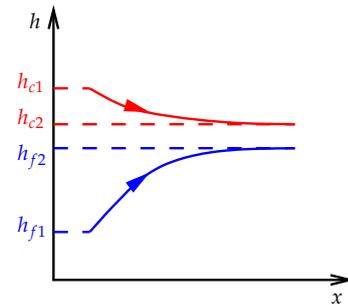


FIGURE 2.20 – Schématisation de la variation spatiale des enthalpies des fluides chaud et froid à la traversée d'un échangeur à co-courant.

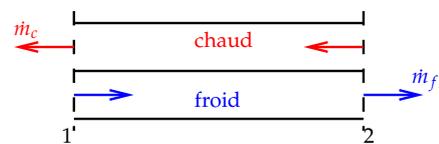


FIGURE 2.21 – Schéma d'un échangeur à contre-courant.

En faisant une analyse similaire à celle d'un échangeur à co-courant, on montre facilement que le bilan d'énergie s'écrit

$$\dot{m}_f (h_{f2} - h_{f1}) = \dot{m}_c (h_{c2} - h_{c1})$$

Dans cette relation, la seule différence par rapport au cas de l'échangeur à co-courant est que le fluide froid est plus chaud en 2 qu'en 1 ($h_{c2} > h_{c1}$ alors que $h_{c2} < h_{c1}$ dans le cas co-courant, cf. Fig. 2.20).

L'évolution des états des fluides chaud et froid est représentée sur la Fig. 2.22 sur un diagramme de Mollier dans le cas particulier où les débits massiques sont égaux ($\dot{m}_f = \dot{m}_c$, ce qui a pour conséquence que $(h_{f2} - h_{f1}) = (h_{c2} - h_{c1})$, cf. relation ci-dessus). Dans ce même cas particulier, la Fig. 2.23 schématise l'évolution des enthalpies des fluides en espace. Elle montre en particulier que si l'enthalpie du fluide chaud est localement toujours supérieure à celle du fluide froid, l'enthalpie la plus faible du fluide chaud h_{c1} peut être inférieure à l'enthalpie la plus élevée du fluide froid h_{f2} . Par ailleurs, cette figure montre que la chaleur échangée entre les deux fluides (en première approximation proportionnelle à la différence d'enthalpie des fluides chaud et froid) est relativement homogène comparée au cas d'un échange à co-courant.

Dans le cas où les débits massiques des deux fluides sont différents, l'analyse est plus complexe mais les principales conclusions demeurent (cf. cours de transferts thermiques).

2.5.5 Générateur de vapeur

Un générateur de vapeur est un composant dans lequel le fluide entre sous forme monophasique liquide et y est vaporisé pour en sortir sous forme monophasique vapeur. C'est un élément important d'un grand nombre de systèmes énergétiques tels que les centrales nucléaires par exemple : la vapeur y est produite pour ensuite faire tourner une turbine à vapeur où l'électricité est produite.

Il peut être schématisé comme représenté sur la Fig. 2.24 ci-dessous. La puissance calorifique fournie au fluide \dot{Q} peut par exemple être fournie par un fluide plus chaud. Le générateur de vapeur est alors un échangeur particulier dans lequel le fluide le plus froid s'évapore. C'est le cas des générateurs de vapeur des centrales nucléaires.

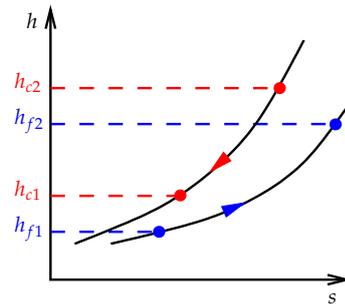


FIGURE 2.22 – Schématisation de la transformation des fluides chaud et froid à la traversée d'un échangeur à contre-courant sur un diagramme de Mollier dans le cas où les débits massiques des deux fluides sont égaux.

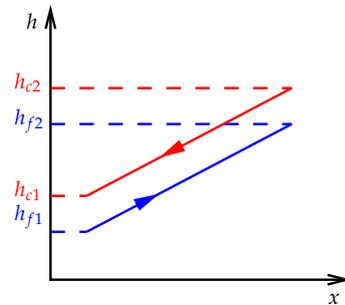


FIGURE 2.23 – Schématisation de la variation spatiale des enthalpies des fluides chaud et froid à la traversée d'un échangeur à contre-courant dans le cas où les débits massiques des deux fluides sont égaux.

Les principales caractéristiques de l'écoulement du fluide à la traversée du générateur de vapeur sont les suivantes :

- unidimensionnel ;
- stationnaire ;
- absence de travail externe ;
- variation d'énergies cinétique et potentielle négligeables ;
- l'écoulement est quasiment isobare.

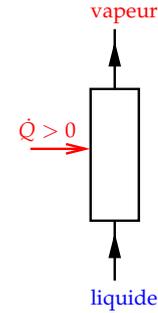


FIGURE 2.24 – Schéma d'un générateur de vapeur.

Bilan de masse

Le bilan de masse s'écrit

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m} \quad (2.36)$$

Bilan d'énergie

Moyennant les hypothèses de modélisation énoncées au-dessus, l'application du bilan d'énergie (2.27) permet de montrer facilement la relation suivante :

$$\dot{m} (h_s - h_e) = \dot{Q} \quad (2.37)$$

Supposons à présent que l'on souhaite connaître la température de sortie T_s du fluide sachant que sa température d'entrée T_e est inférieure à la température de saturation à la pression considérée (supposée constante) T^{sat} . On peut écrire

$$h_s - h_e = (h_s - h_v^{sat}) + (h_v^{sat} - h_l^{sat}) + (h_l^{sat} - h_e)$$

La pression étant supposée constante, et le fluide à l'entrée et à la sortie étant supposée être sous forme monophasique (respectivement liquide et vapeur), on peut écrire

$$h_s - h_v^{sat} = \int_{T^{sat}}^{T_s} C p_v(\tau) d\tau$$

$$h_l^{sat} - h_e = \int_{T_e}^{T^{sat}} C p_l(\tau) d\tau$$

Si l'on peut négliger les variations des capacités calorifiques du liquide et de la vapeur (respectivement $C p_l$ et $C p_v$) sur les plages de températures considérées, on a alors

$$h_s - h_e = C p_v (T_s - T^{sat}) + \mathcal{L}_v + C p_l (T^{sat} - T_e)$$

où \mathcal{L}_v est la chaleur latente de vaporisation à la pression considérée.

La combinaison de cette relation avec le bilan d'énergie (2.37) permet d'obtenir la relation suivante

$$C p_v (T_s - T^{sat}) + \mathcal{L}_v + C p_l (T^{sat} - T_e) = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}}$$

qui permet de déterminer la température de la vapeur en sortie T_s connaissant la température du liquide en entrée T_e (cf. Fig. 2.25).

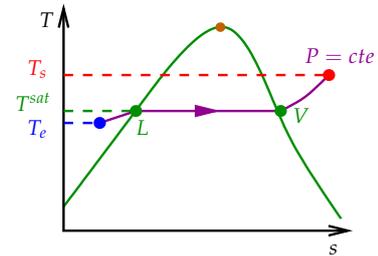


FIGURE 2.25 – Schématisation de la transformation du fluide à la traversée d'un générateur de vapeur sur un diagramme $T - s$.

2.5.6 Condenseur

Un condenseur est « l'inverse » d'un générateur de vapeur : le fluide y entre sous forme vapeur (potentiellement légèrement humide, c'est-à-dire contenant un peu de liquide, i.e. $x \lesssim 1$) et en ressort sous forme monophasique liquide.

Il peut être schématisé comme représenté sur la Fig. 2.26. La puissance calorifique retirée au fluide $\dot{Q} < 0$ peut par exemple être retirée par un fluide plus froid. Le condenseur est alors un échangeur particulier dans lequel le fluide le plus chaud se condense.

Les principales caractéristiques de l'écoulement du fluide à la traversée du condenseur sont les mêmes que celles d'un générateur de vapeur :

- unidimensionnel ;
- stationnaire ;
- absence de travail externe ;
- variation d'énergies cinétique et potentielle négligeables ;
- l'écoulement est quasiment isobare.

L'analyse thermodynamique d'un condenseur est très similaire à celle d'un générateur de vapeur et n'est donc pas détaillée ici ; il suffit de se reporter à la section précédente pour les détails.

On montre alors facilement que l'on a :

$$\dot{m} (h_s - h_e) = \dot{Q} \quad (2.38)$$

Si l'on suppose que le fluide en entrée est sous forme diphasique majoritairement vapeur avec un titre vapeur x et si l'on peut supposer que la capacité calorifique du liquide varie peu sur la plage de température $[T_s; T^{sat}]$, on montre facilement que la température du liquide T_s à la sortie du condenseur s'exprime par la relation suivante (les détails de l'analyse sont laissées à la charge au lecteur à titre d'exercice) :

$$c p_l (T_s - T^{sat}) - x \mathcal{L}_v + = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}}$$

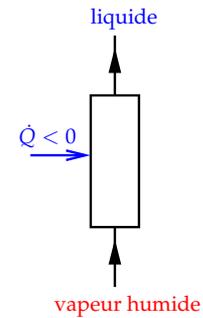


FIGURE 2.26 – Schéma d'un condenseur.

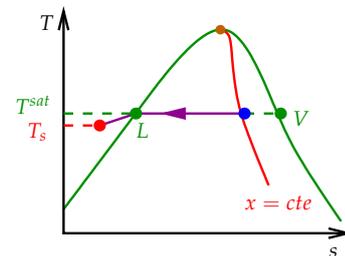


FIGURE 2.27 – Schématisation de la transformation du fluide à la traversée d'un condenseur sur un diagramme $T - s$.

Chapitre 3

Bilan d'entropie appliqué aux systèmes ouverts

Le premier principe de la thermodynamique est un principe fondamental de la physique et constitue un outil d'ingénierie important pour l'analyse des systèmes énergétiques. Il n'est cependant pas suffisant. En effet, le premier principe permet de déterminer les transferts d'énergie se produisant lors d'une transformation, mais il ne donne aucune information quant à la réalité effective de cette transformation ; il ne dit pas si la transformation considérée est possible ou non. Or, la vie quotidienne nous montre que toutes les transformations ne sont pas possibles. Prenons le cas très simple de l'expérience de Joule (1845) schématisée sur la Fig. 3.1. Dans cette expérience, la chute d'un poids fait tourner un axe sur lequel sont fixées des pales immergées dans un fluide. Joule a montré que, dans cette expérience, la température du fluide augmente, ce qui a permis de montrer le transfert de l'énergie mécanique (travail de la force de pesanteur) en énergie thermique (énergie interne du fluide). Si cette transformation est effectivement possible, la transformation inverse ne l'est pas : on ne verra jamais le poids monter avec une baisse simultanée de la température du fluide et ce de manière spontanée. Pourtant, on peut toujours écrire le premier principe de la thermodynamique pour cette transformation même si elle n'est pas possible.

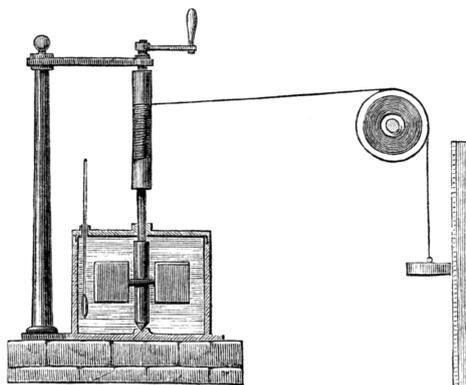


FIGURE 3.1 – Principe de la machine de Joule ayant permis de montrer l'équivalence entre travail et chaleur.

La question qui se pose est alors de savoir quelles transformations thermodynamiques sont possibles et lesquelles sont impossibles. Cette question est à la fois fondamentale et pratique. D'un point de vue fondamental, la question est de savoir *pourquoi* certaines transformations sont possibles et pas d'autres. D'un point de vue pratique, la question est de savoir *si* certaines transformations sont possibles ou non pour pouvoir concevoir des systèmes qui fonctionnent effectivement. Ainsi, il est important de savoir quelle machine concevoir pour pouvoir effectivement transformer de la chaleur en travail : si le dispositif de Joule ne le permet pas, quel dispo-

sitif pourrait le permettre, peut-on l'optimiser et comment ?

La réponse à ces questions repose sur le second principe de la thermodynamique.

3.1 Premiers énoncés du second principe

Il existe plusieurs énoncés du second principe de la thermodynamique. Cependant, les plus simples et intuitifs sont sans doute ceux de Kelvin et de Clausius qui ne font intervenir que des concepts simples et que l'on peut facilement appréhender d'un point de vue intuitif. Ils énoncent en effet une réalité observable et le transforment en un principe général dont on peut étudier les conséquences.

3.1.1 Énoncé de Kelvin

L'énoncé de Kelvin érige en principe général l'observation décrite en introduction selon laquelle une transformation spontanée de l'énergie thermique en énergie mécanique est impossible alors que la transformation inverse est possible.

Énoncé de Kelvin du second principe

Il est impossible de prendre de la chaleur à un système et de la convertir en travail sans quelque autre changement simultané dans le système. En revanche, l'inverse est possible.

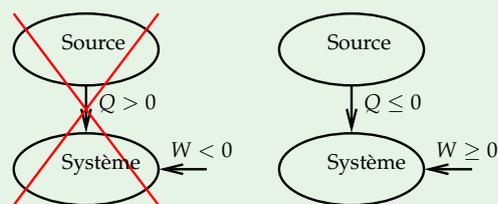


FIGURE 3.2 – Schématisation de l'énoncé de Kelvin.

3.1.2 Énoncé de Clausius

Une autre observation commune est que l'énergie ne se transfère pas spontanément d'une source froide à une source chaude alors que l'inverse est vrai. L'énoncé de Kelvin consiste à ériger cette observation en principe général. Il faut cependant noter qu'un tel transfert est possible à condition d'apporter du travail extérieur au système : c'est ainsi que fonctionne un réfrigérateur.

Énoncé de Clausius du second principe

La chaleur ne passe pas d'elle-même d'une source froide à une source chaude.

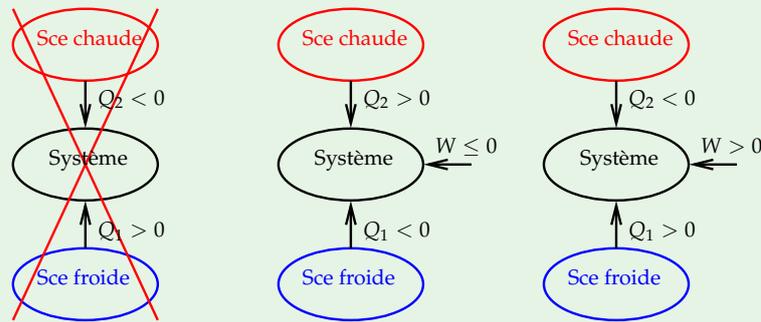


FIGURE 3.3 – Schématisation de l'énoncé de Clausius.

3.1.3 Equivalence des deux énoncés

Les deux énoncés de Kelvin et de Clausius sont en fait équivalents, ce que l'on montre dans cette section.

Commençons par montrer que si l'énoncé de Clausius est faux alors l'énoncé de Kelvin est également faux.

Pour cela, on considère une machine frigorifique en contact avec une source froide et une source chaude qui viole le principe Clausius (cf. Fig. 3.4). On considère alors une machine motrice qui est telle qu'elle restitue à la source froide exactement la chaleur qui est retirée par la machine frigorifique. Un travail négatif $W < 0$ est fourni à cette machine motrice et une quantité de chaleur $Q'_2 > 0$ est transférée de la source chaude à la machine motrice (afin de ne pas violer le principe de Clausius, cf. Fig. 3.3). L'ensemble constitué par les machines frigorifique et motrice est un système thermodynamique. Ce système fournit à l'extérieur un travail $(-W)$ positif en ponctionnant de la chaleur à la source chaude et sans transférer de chaleur à la source froide¹. Il viole donc le principe Kelvin.

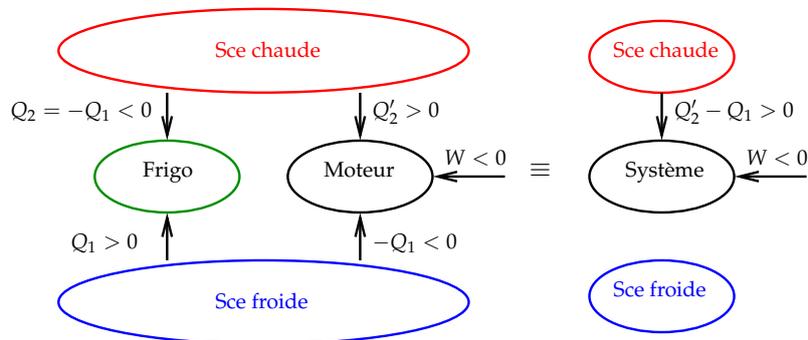


FIGURE 3.4 – Si l'énoncé de Clausius est faux, celui de Kelvin l'est également.

Montrons à présent que si l'énoncé de Kelvin est faux alors l'énoncé de Clausius est également faux.

1. Se montre par un bilan d'énergie sur le système : $W = -(Q'_2 - Q_1)$; or $W < 0$.

Pour cela, on considère une machine motrice en contact avec une source chaude qui viole le principe de Kelvin (cf. Fig. 3.5), c'est-à-dire qu'elle fournit du travail $W > 0$ en prélevant une énergie sous forme de chaleur $Q'_2 > 0$ à la source chaude sans transférer de chaleur à une source froide. On utilise alors ce travail W pour faire fonctionner une machine frigorifique prélevant une quantité de chaleur $Q_1 > 0$ à une source froide. Par application du premier principe à la machine motrice puis à la machine frigorifique, on montre facilement que la quantité de chaleur Q_2 transférée de la source chaude à la machine frigorifique est

$$Q_2 = -(Q'_2 + Q_1) < 0$$

On peut alors considérer comme système thermodynamique les machines motrice et frigorifique couplées, le transfert de travail entre les deux étant un processus interne. Ce système n'échange pas de travail avec l'extérieur, une quantité de chaleur $Q_1 > 0$ provient de la source froide et est transférée à la source chaude. Ce système viole alors l'énoncé de Clausius.

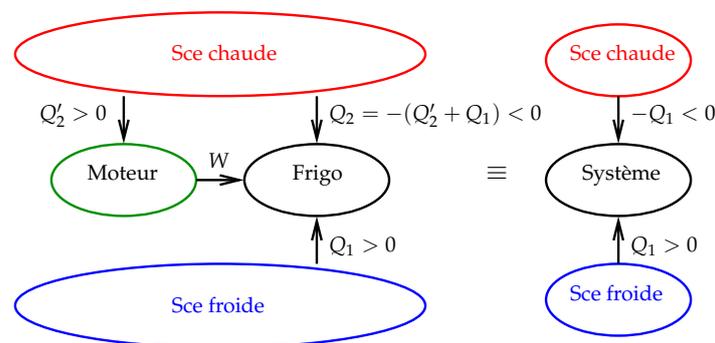


FIGURE 3.5 – Si l'énoncé de Kelvin est faux, celui de Clausius l'est également.

On vient de montrer l'équivalence de ces deux principes qui sont assez intuitifs et cohérents avec l'observation de processus physiques communs. Dans la suite de ce chapitre, on montre toutes les conséquences fondamentales et pratiques de ces principes. On montre en particulier qu'ils permettent de montrer l'existence d'une nouvelle grandeur thermodynamique fondamentale : l'entropie.

3.2 Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot joue un rôle fondamental en thermodynamique et c'est pourquoi il convient de le décrire. Il joue également un rôle central dans la démonstration de l'existence de l'entropie. Comme on le verra dans la suite de ce cours, c'est le cycle thermodynamique limite de tout autre cycle réel.

3.2.1 Transformations réversibles et irréversibles

Par définition, une transformation réversible est une transformation thermodynamique au cours de laquelle à tout instant, on peut effectuer la transformation inverse en repassant exactement par les mêmes états du système thermodynamique. La réversibilité est une notion très théorique car la vie quotidienne nous montre que les transformations sont rarement réversibles.

3.2.2 Description du cycle de Carnot

Le cycle de Carnot est constitué de deux isothermes et de deux adiabatiques comme représenté sur la Fig. 3.6. Les transferts de chaleur avec les sources froide et chaude se font le long des isothermes respectivement froide et chaude aux températures T_1 et T_2 respectivement.

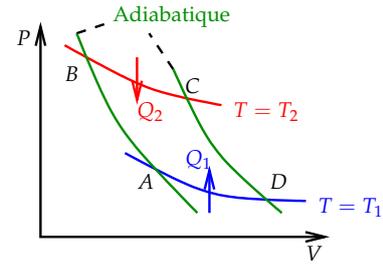


FIGURE 3.6 – Description du cycle de Carnot.

3.2.3 Machine de Carnot pour un gaz parfait

Dans cette section, on étudie analytiquement le cycle de Carnot d'un gaz parfait dont les capacités calorifiques sont constantes. On considère donc une unité de masse de ce gaz parfait qui subit les transformations *réversibles* successives caractéristiques du cycle de Carnot dans le sens moteur $ABCD$ (cf. Fig. 3.6).

Transformation $B \rightarrow C$

L'application du premier principe au système fermé s'écrit :

$$du = \delta q + \delta w$$

Le gaz étant parfait, son énergie interne ne dépend que de la température qui est constante sur l'isotherme T_2 ; on a donc $du = 0$. La transformation étant réversible, le travail des forces de pression s'écrit $\delta w = -P dv$. Le gaz étant parfait, on a $Pv = r T_2$. On a finalement :

$$\delta q = r T_2 \frac{dv}{v}$$

Par intégration le long de l'isotherme $B \rightarrow C$, on a :

$$Q_2 = r T_2 \ln \left(\frac{v_C}{v_B} \right) \quad (3.1)$$

Transformation $D \rightarrow A$

De la même manière, on montre facilement que, pour la transformation isotherme à la température T_1 , on a :

$$Q_1 = r T_1 \ln \left(\frac{v_A}{v_D} \right) \quad (3.2)$$

Les relations (3.1) et (3.2) montrent que le rapport Q_1/Q_2 est donné par

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\ln(v_A/v_D)}{\ln(v_C/v_B)} \quad (3.3)$$

Transformation $A \rightarrow B$

Cette transformation étant adiabatique réversible et appliquée à un gaz parfait dont les capacités calorifiques sont constantes, on peut appliquer la relation (1.33), page 13² :

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_B}{v_A} \right)^{\gamma-1} \quad (3.4)$$

Transformation $C \rightarrow D$

De même, on montre que

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_D}{v_C} \right)^{\gamma-1} \quad (3.5)$$

Les relations (3.4) et (3.5) montrent alors que

$$\frac{v_A}{v_D} = \frac{v_B}{v_C} \quad (3.6)$$

La combinaison des relations (3.3) et (3.6) permet de montrer la relation suivante :

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0} \quad (3.7)$$

Travail fourni au gaz parfait au cours du cycle

Par application du bilan d'énergie (2.1), page 41, au système fermé constitué par le fluide au cours du cycle complet, on a

$$\Delta u = 0 = W + Q_1 + Q_2$$

où W est le travail extérieur fourni au fluide.

En utilisant la relation (3.7), la relation précédente peut se mettre sous la forme suivante :

$$\boxed{W = -Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)} \quad (3.8)$$

Cette relation exprime le travail fourni par l'extérieur en fonction de la quantité de chaleur fournie par la source chaude $Q_2 > 0$. Elle montre en particulier que le travail est proportionnel à la chaleur transmise par la source chaude. Elle montre également que toute la chaleur transmise par la source chaude n'est pas convertie en travail : seule la portion $(1 - T_1/T_2)$ de la chaleur transmise par la source chaude est transformée en travail, la portion complémentaire (T_1/T_2) étant transférée à la source froide (cf. relation (3.7)). Ce résultat est conforme au principe de Kelvin du second principe et la relation (3.8) le précise quantitativement dans le cas particulier d'une machine de Carnot réversible fonctionnant avec un gaz parfait.

Il est important de remarquer que plus le rapport des températures des sources chaude et froide est élevé, plus le travail créé est élevé pour une même valeur de la chaleur fournie par la source froide. D'un point de vue pratique, cela signifie que si la température de la source froide est une constante (par exemple l'air ambiant), pour maximiser le travail fourni par la machine, on a intérêt à ce que le transfert de chaleur avec la source chaude se fasse à température élevée.

2. A noter que bien que cette relation ait été démontrée au chapitre 1 en utilisant l'entropie (non encore introduite à ce stade de la présentation du second principe), elle peut être démontrée en ne faisant appel qu'à la notion de travail réversible des forces de pression ($-P dv$). La démonstration est laissée au lecteur en guise d'exercice.

Machine frigorifique

L'analyse présentée au-dessus concerne une machine motrice. Cependant, la machine étant réversible, elle peut fonctionner dans le sens inverse en suivant *exactement* le même cycle. On montre alors facilement que **les relations (3.7) et (3.8) restent valables ; seuls les signes de Q_1 , Q_2 et W sont différents** : dans le cas d'une machine frigorifique, on a $W > 0$, $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$.

Là encore, les résultats sont cohérents avec l'énoncé de Clausius du second principe et le précisent quantitativement. Ils montrent en particulier que la chaleur transmise à la source chaude est supérieure à la chaleur soutirée à la source froide, le complément correspondant au travail fourni à la machine. En d'autres termes, une machine frigorifique réchauffe plus la source chaude qu'elle ne refroidit la source froide. Ou encore, le coût énergétique à payer sous forme de travail pour soutirer l'énergie Q_1 à la source froide est $W = Q_1 (T_2/T_1 - 1)$. Cette relation montre en particulier que plus le rapport (T_2/T_1) est élevé, plus le travail à fournir est élevé ; le coût énergétique est donc d'autant plus élevé que la température de la source froide est faible par rapport à celle de la source chaude.

3.2.4 Suite de portions de « cycles » de Carnot

On peut considérer un cycle suivant une succession de transformations réversibles isotherme puis adiabatique comme illustré sur la Fig. 3.7 avec trois portions. En appliquant la même analyse que celle de la section précédente, on montre que la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$$

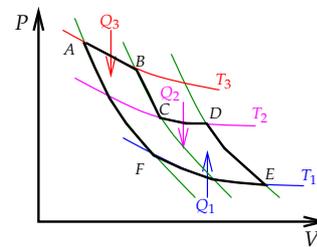


FIGURE 3.7 – Schématisation d'un cycle suivant des portions de cycle de Carnot.

Cette relation peut être généralisée à un nombre n quelconque de successions d'isothermes réversibles et d'adiabatiques réversibles et on montre que le cycle est alors caractérisé par la relation suivante :

$$\boxed{\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0} \quad (3.9)$$

3.2.5 Machine de Carnot pour un fluide quelconque

On montre dans cette section que **les échanges d'énergie dans une machine de Carnot sont indépendants de la nature du système et qu'ils dépendent uniquement de la température des sources chaude et froide.**

La démonstration de ce résultat repose sur le couplage d'une machine de Carnot réversible fonctionnant avec un gaz parfait avec une deuxième machine de Carnot réversible également mais fonctionnant avec un fluide quelconque. On considère tout d'abord une machine de Carnot motrice telle que schématisée sur la Fig. 3.8. Les chaleurs Q'_1 et Q'_2 sont fournies (alégalement) à cette machine par les sources froide et chaude respectivement. Le travail de cette machine motrice est fourni à une machine de Carnot à gaz parfait (cf. Fig. 3.8). Le système constitué par l'ensemble des deux machines de Carnot constitue un système couplé qui n'échange pas de travail avec l'extérieur. Ce système doit donc respecter le principe de Clausius et on a donc les inégalités suivantes :

$$Q'_2 - Q_2 \geq 0$$

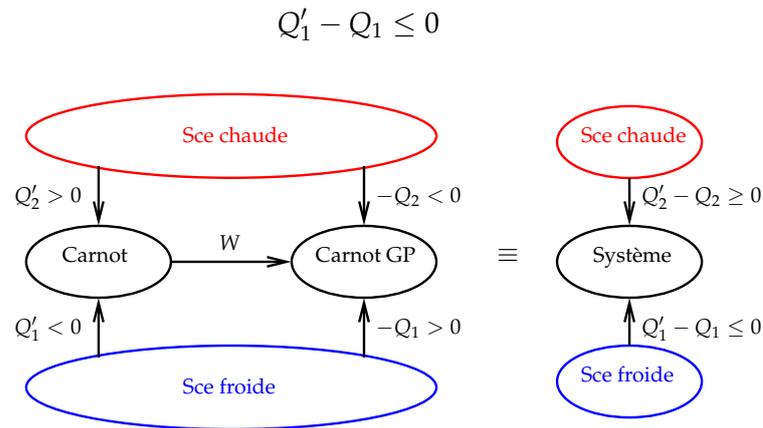


FIGURE 3.8 – Machine de Carnot réversible motrice couplée à une machine de Carnot réversible à gaz parfait.

Les deux machines de Carnot étant réversibles, on peut inverser le sens des échanges entre ces deux machines ; la machine de Carnot à gaz parfait devient alors motrice (cf. Fig. 3.9). Le système couplé doit également respecter le principe de Clausius et on a donc

$$-Q'_2 + Q_2 \geq 0$$

$$-Q'_1 + Q_1 \leq 0$$

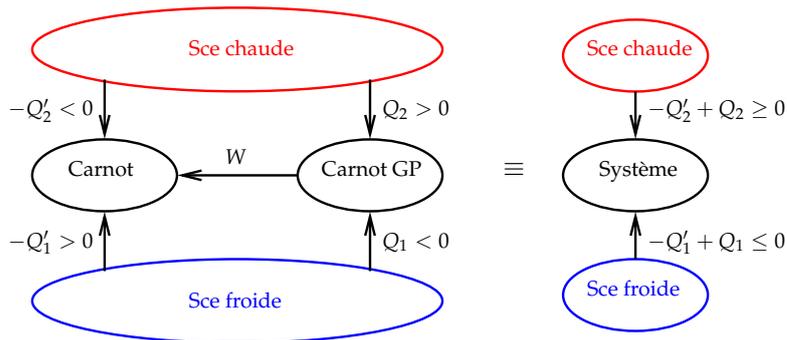


FIGURE 3.9 – Machine de Carnot réversible réceptrice couplée à une machine de Carnot réversible à gaz parfait.

Les deux machines étant réversibles, les deux couplages sont possibles et on a par conséquent

$$Q'_1 = Q_1$$

$$Q'_2 = Q_2$$

Or la machine de Carnot réversible à gaz parfait vérifiant la relation (3.7), la machine de Carnot réversible fonctionnant avec un fluide quelconque vérifie donc la relation suivante :

$$\boxed{\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = 0} \tag{3.10}$$

L'expression (3.8) est donc valable pour une machine de Carnot réversible fonctionnant avec un fluide quelconque.

3.2.6 Performances d'une machine de Carnot

Rendement d'une machine motrice

Une machine motrice fournit du travail, ce qui signifie que $W < 0$, en consommant la chaleur $Q_2 > 0$ provenant de la source chaude. Le rendement énergétique est alors

$$\eta = \frac{|W|}{Q_2} = -\frac{W}{Q_2}$$

Les relations (3.7) et (3.8) étant valables pour toute machine de Carnot, le rendement d'un moteur de Carnot est donné par

Rendement d'un moteur de Carnot

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3.11)$$

Cette relation montre que le rendement d'un moteur de Carnot dépend uniquement des températures des sources froide et chaude avec lesquelles se font les transferts de chaleur. Ce résultat montre que le rendement énergétique est d'autant plus élevé que la température de la source chaude est élevée.

Performance d'une machine frigorifique

Une machine frigorifique retire la chaleur $Q_1 > 0$ à la source froide en fournissant le travail $W > 0$. La performance énergétique est alors

$$\omega = \frac{Q_1}{W}$$

Les relations (3.7) et (3.8) étant valables pour toute machine de Carnot, la performance d'une machine frigorifique de Carnot est donnée par

Performance d'une machine frigorifique de Carnot

$$\omega_{Carnot} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (3.12)$$

Il faut remarquer que, contrairement au cas du rendement d'une machine motrice, la performance d'une machine frigorifique peut être supérieure à 1 ; c'est pourquoi on ne l'appelle pas rendement mais performance.

3.2.7 Théorème de Carnot

On considère une machine réelle quelconque *non réversible* et une machine de Carnot fonctionnant toutes deux entre les deux mêmes sources et fournissant le même travail. Sur un cycle, on a donc pour les machines de Carnot et réelle respectivement :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$W + Q'_1 + Q'_2 = 0$$

et les rendements énergétiques suivants :

$$\eta_{Carnot} = -\frac{W}{Q_2}$$

$$\eta_{réel} = -\frac{W}{Q'_2}$$

soit

$$\eta_{réel} = \eta_{Carnot} \frac{Q_2}{Q'_2} \tag{3.13}$$

On inverse alors la machine de Carnot (réversible) et on la couple à la machine réelle tel que schématisé sur la Fig. 3.10. Le système couplé doit alors vérifier le principe de Clausius et les inégalités suivantes doivent donc être satisfaites :

$$Q'_2 - Q_2 \geq 0$$

$$Q'_1 - Q_1 \leq 0$$

La première inégalité montre donc que

$$\frac{Q_2}{Q'_2} \leq 1 \tag{3.14}$$

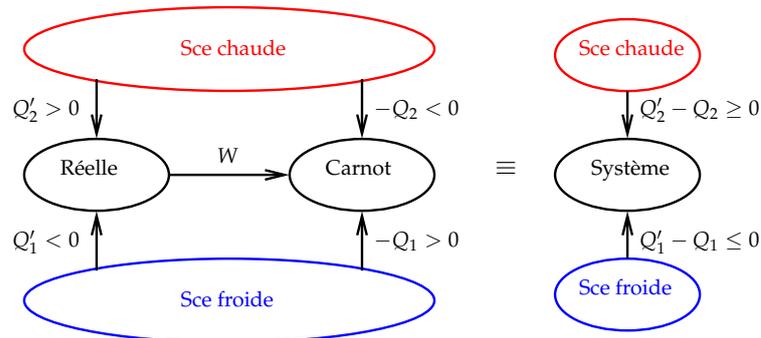


FIGURE 3.10 – Machine réelle irréversible couplée à une machine de Carnot.

Les relations (3.13) et (3.14) montrent alors

Théorème de Carnot

$$\eta_{réel} \leq \eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \tag{3.15}$$

Cette inégalité montre qu'aucune machine motrice ne peut être aussi efficace énergétiquement qu'un moteur de Carnot.

3.3 Entropie

3.3.1 Inégalité de Clausius

Pour une machine motrice ditherme, le théorème de Carnot (3.15) s'écrit

$$\eta_{réel} = \frac{Q'_1 + Q'_2}{Q'_2} \leq \eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

qui peut se réécrire

$$\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} \leq 0$$

On peut vérifier que la même relation est vérifiée dans le cas d'une machine frigorifique.

Le même raisonnement peut être généralisé au cas de n transformations isothermes et adiabatiques successives et l'on obtient alors l'inégalité suivante :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q'_i}{T_i} \leq 0 \tag{3.16}$$

Cette relation est appelée **inégalité de Clausius**.

3.3.2 Machines thermiques quelconques

Tout cycle thermodynamique peut être approché par un cycle s'appuyant sur une succession de portions d'isothermes réversibles et d'adiabatiques réversibles comme représenté sur la Fig. 3.11 ci-contre. Pour un nombre fini n de telles portions, on peut appliquer l'inégalité de Clausius (3.16). En passant à la limite infinie, on obtient, **pour un cycle quelconque** :

$$\oint_{rev} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \tag{3.17}$$

L'égalité est vérifiée pour un cycle réversible et l'inégalité stricte est vérifiée pour un cycle irréversible.

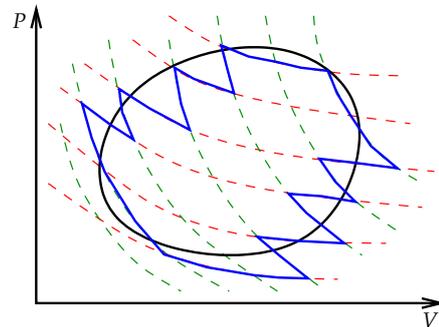


FIGURE 3.11 – Cycle quelconque approché par des portions de cycle de Carnot.

3.3.3 Introduction d'une fonction d'état

On considère deux états \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 reliés par deux transformations réversibles Γ et Γ' telles que représentées sur la Fig. 3.12.

Ces deux chemins forment un cycle réversible sur lequel on a

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

L'intégrale peut être scindée :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\Gamma_{12}} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\Gamma'_{21}} \frac{\delta Q}{T}$$

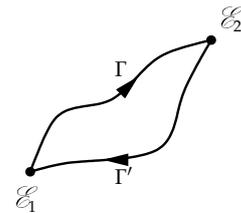


FIGURE 3.12 – Transformations réversibles reliant deux états.

La transformation Γ'_{21} étant réversible, si on inverse cette transformation, on a

$$\int_{\Gamma'_{21}} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{\Gamma'_{12}} \frac{\delta Q}{T}$$

On a par conséquent

$$\int_{\Gamma_{12}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\Gamma'_{12}} \frac{\delta Q}{T}$$

Cette relation montre que, **pour une transformation réversible, l'intégrale de $(\delta Q/T)$ est indépendante de la transformation considérée** (à condition qu'elle soit réversible). Ce résultat amène donc à introduire une nouvelle grandeur thermodynamique ne dépendant que de l'état du système, appelée **entropie** et notée \mathcal{S} , et telle que

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{rev} = \mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1$$

soit encore, pour une transformation élémentaire réversible

$$d\mathcal{S} = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

3.3.4 Transformation irréversible

On considère à présent deux transformations, l'une Γ_{rev} réversible et l'autre Γ'_{irrev} irréversible, reliant les états \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 telles que représentées sur la Fig. 3.13. Le cycle étant globalement irréversible, d'après l'inégalité de Clausius (3.17), on a

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

soit

$$\int_{\Gamma'_{12}} \frac{\delta Q}{T} < - \int_{\Gamma_{21}} \frac{\delta Q}{T}$$

La transformation Γ_{21} étant réversible, on a

$$\int_{\Gamma_{21}} \frac{\delta Q}{T} = \mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_2$$

et donc

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{irrev} < \mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1$$

soit encore, pour une transformation élémentaire réversible

$$d\mathcal{S} > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev}$$

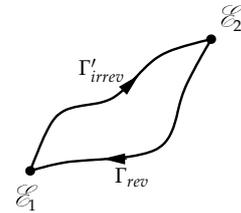


FIGURE 3.13 – Transformations réversible et irréversible reliant deux états.

Ces résultats permettent alors d'exprimer le second principe de la thermodynamique avec l'entropie.

Entropie et second principe

Il existe une fonction d'état S appelée entropie telle que, pour toute transformation infinitésimale d'un système fermé, on a

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i \quad (3.18)$$

avec

$$\delta S_i \geq 0 \quad (3.19)$$

et $\delta S_i = 0$ pour une transformation réversible.

Une conséquence directe du second principe est que l'entropie d'un système fermé isolé ($\delta Q = 0$) ne peut que croître ($dS = \delta S_i \geq 0$).

3.3.5 Sources d'irréversibilités

Il existe principalement deux sources d'irréversibilités : externes et internes.

3.3.5.1 Irréversibilités externes

Les irréversibilités externes caractérisent les irréversibilités des échanges énergétiques entre le système considéré et l'extérieur. Elles ont lieu lorsque deux systèmes, ou un système et le milieu extérieur, sont mis en relation alors qu'ils sont à des potentiels différents. Cette différence de potentiel engendre non seulement un échange mais est aussi à l'origine d'irréversibilités. Ces irréversibilités sont appelées externes car elles sont dues à un déséquilibre avec le milieu extérieur (le déséquilibre étant dû au fait que les deux potentiels sont différents).

A titre d'exemple, on considère le cas d'un échange thermique entre un système à une température T_f plus basse que le milieu extérieur à une température $T_c > T_f$. Du fait de cette différence de température, un échange d'énergie sous forme de chaleur aura lieu du milieu extérieur chaud vers le système froid. L'échange de chaleur δQ s'accompagne de variations d'entropie.



FIGURE 3.14 – Irréversibilité externe.

Les variations d'entropie du système et de l'extérieur sont respectivement

$$dS_f = \frac{\delta Q}{T_f}$$

$$dS_c = \frac{-\delta Q}{T_c}$$

Par conséquent, la variation d'entropie totale est

$$dS = dS_f + dS_c = \delta Q \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right) \quad (3.20)$$

Cette variation d'entropie est strictement positive dès lors que $T_c > T_f$, c'est-à-dire dès que les températures sont différentes.

On peut montrer qu'il existe une telle source d'irréversibilité externe pour d'autres potentiels. Par exemple si la pression externe est différente de la pression du fluide pour le travail des forces de pression.

3.3.5.2 Irréversibilités internes

Les irréversibilités internes sont dues à des déséquilibres internes au système.

Par exemple, dans le cas d'un fluide circulant à travers les différents composants d'un cycle thermodynamique (y compris les canalisations), le champ de température de ce fluide n'est pas uniforme en espace et présente des fluctuations spatiales. Ces déséquilibres internes de température conduisent à des **échanges d'énergie internes locaux** qui sont à l'origine d'irréversibilités. Ces irréversibilités internes se traduisant par une source d'entropie locale positive. Dans le cas considéré, les échanges thermiques locaux se font par conduction : un gradient de température local engendre un flux local d'énergie opposé à ce gradient. On a donc

$$\mathbf{q} = -k \nabla T \quad (3.21)$$

où k [W/(K.m)] est un coefficient positif appelé conductivité thermique (cf. cours de transferts thermiques). On peut montrer que ces échanges internes locaux (traduits par le gradient local de température) conduisent à une source volumique d'entropie par unité de temps se mettant sous la forme suivante :

$$\dot{\sigma}_{cond} = \frac{k (\nabla T)^2}{T^2} \quad (3.22)$$

On remarque que $\dot{\sigma}_{cond} \geq 0$ et que cette formule est cohérente avec celle correspondant aux échanges externes : un développement limité de la relation (3.20) dans le cas où $T_f \simeq T_c$ redonne bien une source d'entropie cohérente avec la formule (3.22).

Outre le déséquilibre local de température, une autre source importante d'irréversibilité interne provient du déséquilibre local en vitesse. En effet, même au sein d'une canalisation, le champ de vitesse local n'est pas uniforme mais présente des variations locales (cf. cours de mécanique des fluides). Ces variations locales du champ de vitesse engendrent des **frottements locaux** : un filet fluide allant plus vite qu'un filet fluide voisin engendre un frottement local. Lorsqu'il existe un gradient local du champ de vitesse \mathbf{v} , cela engendre un tenseur de force de frottement local $\boldsymbol{\tau}$ qui, pour un fluide Newtonien incompressible, se met sous la forme (cf. cours de mécanique des fluides)

$$\boldsymbol{\tau} = \mu (\nabla \mathbf{v} + \nabla^t \mathbf{v}) \quad (3.23)$$

où μ [kg/(m.s)] est un coefficient positif appelé viscosité dynamique. On peut montrer que ces frottements internes locaux conduisent à une source volumique d'entropie par unité de temps se mettant sous la forme suivante :

$$\dot{\sigma}_{visc} = \frac{\mu (\nabla \mathbf{v} : \nabla \mathbf{v})}{T} \quad (3.24)$$

On peut montrer que le numérateur est toujours positif (cf. cours de mécanique des fluides).

Une autre source d'irréversibilité interne est liée aux **transferts de masse** et aux **réactions chimiques**. Là encore, on peut montrer que la source volumique d'entropie est strictement positive et liée à des processus locaux.

A l'annexe B.1, on montre sur un exemple particulier qu'il est possible de relier les sources d'entropie dues aux irréversibilités externes à des processus de transferts locaux, eux-mêmes irréversibles.

3.4 Bilan d'entropie appliqué à un système ouvert

Le bilan d'entropie d'un système ouvert s'obtient en appliquant l'expression générale (2.33), page 49, d'un bilan sur un système ouvert avec les substitutions suivantes :

- la grandeur R est l'entropie S : $R = S$;
- la source volumique d'entropie n'est autre que la source irréversible d'entropie qui est positive ou nulle suivant que la transformation est irréversible ou réversible : $\dot{\sigma}_{Si} \geq 0$;
- le flux surfacique d'entropie \mathbf{q}_S s'exprime à partir de la puissance calorifique locale $\delta\dot{q}$ transférée à travers la paroi à la température locale du système T_p échangeant de la chaleur avec une source extérieure et suivant la normale \mathbf{n} à cette paroi : $\mathbf{q}_S = -\delta\dot{q}/T_p \mathbf{n}$.

L'application de l'expression (2.33) donne alors

Bilan d'entropie appliqué à un système ouvert quelconque

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} S dV = \dot{\sigma}_{Si} - \int_{\partial\mathcal{V}} \rho s \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA + \int_{\partial\mathcal{V}} \frac{\delta\dot{q}}{T_p} dA \quad (3.25)$$

où

$$\dot{\sigma}_{Si} \geq 0 \quad (3.26)$$

est la source d'entropie due aux irréversibilités internes.

Il est important de noter que, dans la relation (3.25), la température T_p est la température du système (par ex. du fluide) en contact avec la paroi où se produit l'échange de puissance calorifique $\delta\dot{q}$. Cette température étant locale et interne au système, il est généralement difficile de la connaître. C'est pourquoi il peut être plus aisé d'utiliser la température d'échange du milieu extérieure, T_{ech} , qui peut être plus simple à déterminer. On a alors

$$\frac{\delta\dot{q}}{T_p} = \frac{\delta\dot{q}}{T_{ech}} + \delta\dot{q} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{ech}} \right)$$

Or, le dernier terme de cette équation est toujours positif ou nul et correspond à la source d'entropie externe (cf. § 3.3.5.1). C'est pourquoi le bilan d'entropie (3.25) peut se mettre sous la forme équivalente suivante.

Autre forme du bilan d'entropie

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} S dV = - \int_{\partial\mathcal{V}} \rho s \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA + \int_{\partial\mathcal{V}} \frac{\delta\dot{q}}{T_{ech}} dA + \dot{\sigma}_S + \dot{\sigma}_{Se} \quad (3.27)$$

avec

$$\dot{\sigma}_S = \dot{\sigma}_{Si} + \dot{\sigma}_{Se} \quad (3.28)$$

où

$$\dot{\sigma}_{Si} \geq 0 \quad (3.29)$$

$$\dot{\sigma}_{Se} \geq 0 \quad (3.30)$$

sont les sources d'entropie dues aux irréversibilités respectivement internes et externe.

Considérons à présent le cas particulier d'écoulements unidimensionnels. Dans ce cas, le flux convectif d'entropie à travers une surface A_i est donné par

$$\int_{A_i} \rho s \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA = \rho_i s_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}_i A_i = \dot{m}_i s_i$$

Notons que $\dot{m}_i > 0$ lorsque le fluide est *sortant*. Par ailleurs, si les échanges de chaleur avec l'extérieur se font avec une température extérieure d'échange unique, on a

$$\int_{\partial V} \frac{\delta \dot{q}}{T_{ech}} dA = \frac{\dot{Q}}{T_{ech}}$$

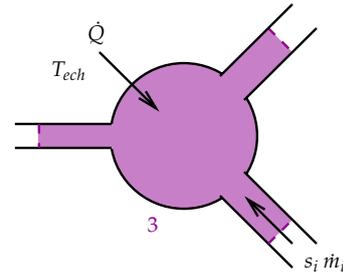


FIGURE 3.15 – Bilan d'entropie d'un système ouvert.

Bilan d'entropie appliqué à un système ouvert unidimensionnel

$$\frac{dS}{dt} = - \sum_{s=e} \dot{m} s + \frac{\dot{Q}}{T_{ech}} + \dot{\sigma}_S \tag{3.31}$$

où

$$\dot{\sigma}_S \geq 0 \tag{3.32}$$

est la source d'entropie due aux irréversibilités internes et externe.

3.5 Réversibilité et efficacité d'une machine

Dans cette section, on montre l'intérêt de l'entropie du point de vue de l'ingénieur et plus particulièrement l'intérêt de rechercher à minimiser les sources d'entropie liées aux irréversibilités pour optimiser un système énergétique.

3.5.1 Travail maximum

On considère un système unidimensionnel stationnaire schématisé sur la Fig. 3.16 dans lequel le fluide qui y circule subit une transformation infinitésimale dans laquelle l'enthalpie et l'entropie du fluide varient respectivement de dh et ds (pour simplifier, on néglige les variations d'énergies potentielle et cinétique).

L'application du bilan d'énergie (2.27), page 47, donne

$$\dot{m} dh = \delta \dot{w} + \delta \dot{q}$$

L'application du bilan d'entropie (3.31) donne

$$\dot{m} ds = \frac{\delta \dot{q}}{T} + \delta \dot{\sigma}_S$$

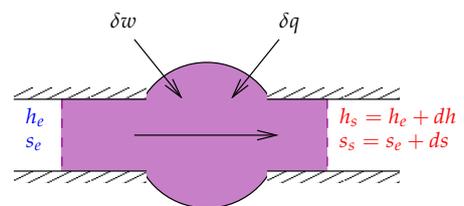


FIGURE 3.16 – Système unidimensionnel élémentaire.

On montre alors facilement que

$$\delta\dot{w} = \dot{m} (dh - T ds) + T \delta\dot{s}_S$$

Si la transformation est réversible, cette relation montre que le travail fourni par l'extérieur est

$$\delta\dot{w}_{rev} = \dot{m} (dh + T ds)$$

Ces deux relations montrent donc que pour une transformation irréversible ($\delta\dot{s}_S > 0$), le travail fourni par l'extérieur $\delta\dot{w}_{irrev}$ est tel que

$$\delta\dot{w}_{irrev} > \delta\dot{w}_{rev} \quad (3.33)$$

Cette relation signifie que **les irréversibilités augmentent la puissance mécanique à fournir au système**. Suivant le signe de la puissance mécanique fournie $\delta\dot{w}$, c'est-à-dire que la machine soit motrice ($\delta\dot{w} < 0$) ou réceptrice ($\delta\dot{w} > 0$), on montre que cette inégalité va toujours dans le « mauvais sens » pour l'ingénieur : on récupère moins de puissance ou on doit fournir plus de puissance qu'il ne le souhaiterait.

3.5.2 Rendement isentropique

Pour l'étude des compressions et détente *adiabatiques*, on utilise souvent la notion de **rendement isentropique** pour caractériser leur *efficacité énergétique*.

3.5.2.1 Compression adiabatique

On considère une compression adiabatique permettant de porter la pression du fluide de P_e à l'entrée à une pression de sortie $P_s > P_e$. On considère en fait deux compressions, la première réversible et la seconde irréversible. Ces deux transformations sont schématisées sur la Fig. 3.17 sur un diagramme de Mollier. La transformation réversible est isentropique (car adiabatique réversible) alors que, pour la transformation irréversible, l'entropie du fluide augmente (cf. application des relations (3.31) et (3.32)).

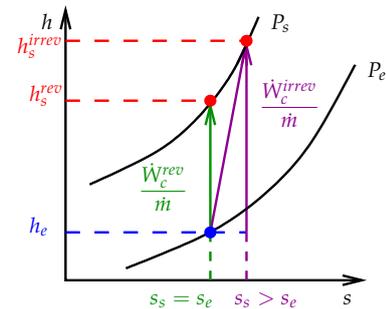


FIGURE 3.17 – Compression adiabatique.

La Fig. 3.17 et l'application du bilan d'énergie montrent alors que

$$h_s^{irrev} > h_s^{rev}$$

$$\dot{W}_c^{irrev} > \dot{W}_c^{rev}$$

En d'autres termes, plus la transformation est irréversible, plus le travail à fournir ($\dot{W}_c > 0$) pour augmenter la pression du fluide est important, le *travail minimum* étant obtenu pour une transformation *réversible*.

L'efficacité d'une compression peut alors être caractérisé par le rendement isentropique de compression.

Rendement isentropique de compression

$$\eta_{comp}^{is} = \frac{h_s^{rev} - h_e}{h_s^{irrev} - h_e} = \frac{\dot{W}_c^{rev}}{\dot{W}_c^{irrev}} \leq 1 \quad (3.34)$$

3.5.2.2 Détente adiabatique

Un raisonnement similaire peut être suivi dans le cas d'une détente amenant le fluide d'une pression d'entrée P_e à une pression de sortie $P_s < P_e$. Les transformations réversible et irréversible sont schématisées sur la Fig. 3.18 sur un diagramme de Mollier.

Cette figure montre que

$$h_s^{irrev} < h_s^{rev}$$

$$\dot{W}_d^{irrev} < \dot{W}_d^{rev}$$

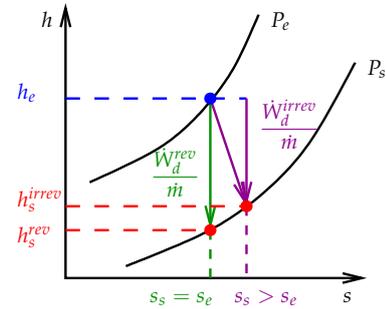


FIGURE 3.18 – Détente adiabatique.

Cela signifie que, plus la transformation est irréversible, plus le travail récupéré ($\dot{W}_d < 0$) par la détente du fluide est faible, le *travail maximum* récupéré étant obtenu pour une transformation *réversible*.

L'efficacité d'une détente peut alors être caractérisé par le rendement isentropique de détente.

Rendement isentropique de détente

$$\eta_{det}^{is} = \frac{h_e - h_s^{irrev}}{h_e - h_s^{rev}} = \frac{\dot{W}_d^{irrev}}{\dot{W}_d^{rev}} \leq 1 \quad (3.35)$$

3.6 Notion d'exergie

L'exergie est introduite essentiellement pour pouvoir traduire les sources d'entropie (en W/K) en perte directe de puissance (en W) qui est d'un intérêt pour l'ingénieur, en particulier pour chercher à optimiser les systèmes énergétiques.

3.6.1 Puissance mécanique maximale récupérable

Comme on l'a vu précédemment (cf. relation (3.33)), les irréversibilités se traduisent par le fait de devoir fournir (au sens algébrique) plus de puissance mécanique et donc par des pertes nettes d'énergie. Avec l'exergie, on cherche à généraliser cette notion en introduisant la notion de puissance mécanique maximale récupérable.

3.6.1.1 Transformation infinitésimale

Considérons une transformation élémentaire *réversible* telle que schématisée sur la Fig. 3.19. Le fluide échange avec l'extérieur la puissance mécanique élémentaire $\delta\dot{w}_t$ et la puissance calorifique élémentaire $\delta\dot{q}$. La transformation étant réversible, $\delta\dot{w}_t$ est la puissance mécanique maximale récupérable.

On cherche alors à optimiser le système en valorisant la puissance calorifique $\delta\dot{q}$ sous forme de puissance mécanique. Le théorème de Carnot (3.15) nous indique que la puissance mécanique maximale récupérable à partir de cette puissance calorifique est obtenue avec une machine de Carnot. Cette machine de Carnot doit cependant échanger de la puissance calorifique avec une source froide.

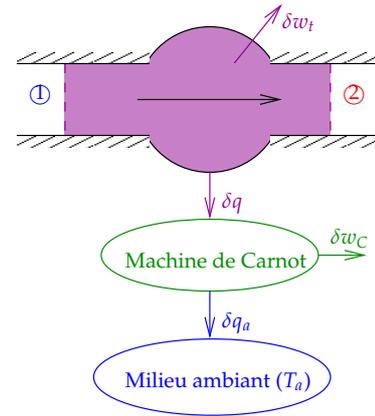


FIGURE 3.19 – Travail maximum récupérable.

On introduit alors comme source froide le *milieu ambiant* à température T_a . Ce milieu ambiant est introduit car il ne « coûte rien » (d'un point de vue énergétique). La puissance mécanique maximale récupérable à partir de la puissance calorifique $\delta\dot{q}$ est (cf. relation (3.11)) :

$$\delta\dot{w}_C = \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) \delta\dot{q}$$

La puissance mécanique totale maximale récupérable est donc

$$\delta\dot{w}^{max} = \delta\dot{w}_t + \delta\dot{w}_C = \delta\dot{w}_t + \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) \delta\dot{q}$$

Par ailleurs, le bilan d'énergie appliqué au système fluide donne :

$$\dot{m} d(h + e_c + e_p) = \dot{m} dh_t = \delta\dot{w}_t + \delta\dot{q}$$

et le bilan d'entropie donne (on rappelle que la transformation est supposée être réversible) :

$$\dot{m} ds = \frac{\delta\dot{q}}{T}$$

On montre alors facilement que

$$\boxed{\delta\dot{w}^{max} = \dot{m} (dh_t - T_a ds)} \quad (3.36)$$

Cette relation montre que la puissance maximale récupérable s'exprime simplement à partir de l'enthalpie totale, de l'entropie et de la température ambiante.

3.6.1.2 Transformation finie

Soit un fluide dans un état donné quelconque. On cherche à déterminer la puissance maximale que l'on peut récupérer à partir de ce fluide. Pour cela, on considère une transformation amenant le fluide de cet état à un état en équilibre avec le milieu ambiant à la température T_a et à la pression P_a ; toutes les autres grandeurs thermodynamiques à cette température et à cette pression sont notées par l'indice *a* (par ex. $h_a = h(P_a; T_a)$).

Pour cela, il suffit de considérer une succession de transformations élémentaires telles que décrites dans la section précédente. On a donc

$$\dot{W}^{max} = \int_{courant}^{ambient} \delta\dot{w}^{max} = \int_{(P,T)}^{(P_a,T_a)} \dot{m} (dh_t - T_a ds)$$

$$\dot{W}^{max} = \dot{m} [h_{ta} - h_t - T_a (s_a - s)] \quad (3.37)$$

Il faut noter que, dans le raisonnement suivi, on a considéré que la puissance mécanique est *positive* si le fluide *reçoit* cette puissance (conformément à la convention de signe). Or, comme on est intéressé par la puissance *recupérable*, cette puissance doit être *positive* si la puissance mécanique fournie au fluide est *negative* : le fluide fournit alors effectivement de la puissance mécanique à l'extérieur. C'est pourquoi on considère l'opposé de l'expression (3.37) qui définit l'**exergie**.

Exergie

L'exergie massique d'un fluide dans un état quelconque est définie par

$$ex = h_t - T_a s \quad (3.38)$$

où T_a est la température du milieu ambiant.

C'est une fonction d'état (dépendant également de la température ambiante).

L'énergie massique maximale sous forme de travail que l'on peut retirer d'un fluide qui évolue d'un état quelconque vers son état en équilibre avec le milieu ambiant à la pression P_a et la température T_a est donnée par la variation de son exergie massique :

$$w^{max} = ex - ex_a \quad (3.39)$$

La puissance mécanique maximale récupérable est donnée par :

$$\dot{W}^{max} = \dot{m} (ex - ex_a) \quad (3.40)$$

L'**anergie** an est définie comme la part *minimale* de l'énergie massique qui ne pourra *jamais* être valorisée sous forme de travail mécanique :

$$an = h_t - ex \quad (3.41)$$

3.6.2 Contenu exergetique de différentes formes d'énergie

Du point de vue de l'ingénieur, toutes les énergies ne se valent pas ; elles n'ont pas toutes la même « valeur » dans le sens où elles ne peuvent pas toutes être valorisées sous forme de travail mécanique avec la même efficacité. Le théorème de Carnot (3.15) nous indique que plus un échange thermique se fait à température élevée, plus le rendement énergétique maximum est grand. En d'autres termes, un Joule échangé à haute température ou un Joule échangé à basse température ne sont pas « équivalents » du point de vue de l'énergie valorisable sous forme de travail mécanique.

Energie mécanique

L'énergie mécanique est de l'exergie pure (par définition). De même, l'énergie potentielle est de l'exergie pure.

Energie thermique

L'énergie thermique n'est pas de l'exergie pure mais un « mélange » d'exergie (valorisable mécaniquement) et d'anergie (non valorisable mécaniquement). La machine de Carnot étant celle qui permet de valoriser le mieux l'énergie thermique en énergie mécanique, le contenu exergétique de l'énergie calorifique δq est

$$\delta w = \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) \delta q$$

Cette relation montre que plus la température T du fluide est élevée, plus son contenu exergétique est grand. En d'autres termes, **plus la température du fluide est élevée, plus son énergie peut être valorisée sous forme de travail.**

3.6.3 Interprétation de l'exergie

3.6.3.1 Représentation graphique de l'exergie

Le diagramme de Mollier $h - s$ est assez commode pour interpréter graphiquement l'exergie. Pour une raison de simplicité de représentation graphique, on considère ici le cas de transformations dans le domaine gazeux.

Soit un état du fluide quelconque représenté sur un diagramme $h - s$ par le point e de la Fig. 3.20. Sur cette même figure, le point a représente l'état du fluide en équilibre avec l'état ambiant.

Par définition de l'exergie (cf. relation (3.38)), on a :

$$ex - ex_a = (h_t - h_a) - T_a (s - s_a)$$

Si, pour simplifier l'interprétation graphique, on suppose que les énergies cinétique et potentielle de l'état du fluide sont négligeables, alors $h_t = h$ et donc

$$ex - ex_a = (h - h_a) - T_a (s - s_a)$$

dont l'interprétation graphique est donnée sur la Fig. 3.20.

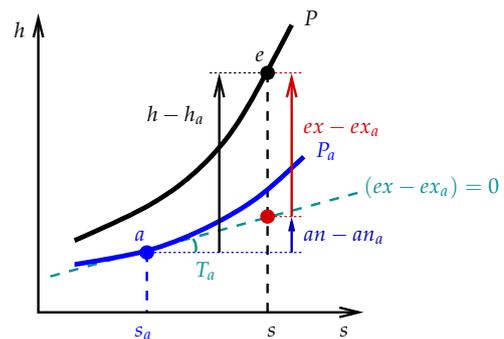


FIGURE 3.20 – Interprétation graphique de $(ex - ex_a)$.

Il faut noter que le long de la tangente à l'isobare $P = P_a$ passant par le point a , l'exergie du fluide est constante et égale à ex_a . Cette droite est parfois appelée « **droite d'exergie nulle** » dans le sens où, le long de cette droite $(ex - ex_a) = 0$.

On considère un fluide dans un état \mathcal{E} (représenté par le point e sur la Fig. 3.20). Ce fluide traverse un ensemble de composants à travers lesquels il échange de l'énergie avec l'extérieur. Il ressort dans un état \mathcal{E}_a en équilibre avec le milieu ambiant (état représenté par le point a sur la Fig. 3.20). *Quels que soient les composants traversés et les échanges d'énergie effectués à travers ces composants, entre l'entrée et la sortie le bilan d'énergie s'écrit (le système est supposé unidimensionnel et les variations d'énergies potentielle et cinétique sont négligeables) :*

$$\dot{m}(h_a - h) = \dot{W}' + \dot{Q}$$

$(h - h_a)$ représente donc l'énergie massique échangée que l'échange se fasse sous forme de travail ou de chaleur. Cependant, suivant les composants et échanges considérés, les parts relatives de la puissance mécanique \dot{W}' et de la puissance calorifique \dot{Q} dans l'échange global sont différentes. La part $(ex - ex_a)$ est la part *maximale* de l'énergie totale *pouvant* être échangée sous

forme de travail. La part $(an - an_a)$ représente la part *minimale* de l'énergie totale *devant* être échangée sous forme de chaleur.

3.6.3.2 Analyse physique de l'exergie

Dans cette section, on exhibe un ensemble de transformations permettant d'interpréter l'exergie et donc la manière dont on peut récupérer le maximum de puissance mécanique en amenant le fluide d'un état quelconque \mathcal{E} à l'état \mathcal{E}_a en équilibre avec le milieu ambiant.

On considère la succession suivante de transformations schématisée sur la Fig. 3.21 :

- détente adiabatique réversible permettant de faire passer la pression du fluide de P à la pression ambiante P_a ; la température passe de la température initiale T à la température T_1 ; on a montré que pour une détente adiabatique, c'est la transformation réversible qui maximise la puissance mécanique récupérable ;
- succession d'échangeurs thermiques élémentaires isobares permettant de faire passer progressivement la température du fluide de T_1 à T_a ; chaque échangeur thermique élémentaire est couplé à une machine de Carnot élémentaire permettant de maximiser la puissance mécanique récupérée à partir de la chaleur extraite de l'échangeur.

Il faut noter que l'on considère une succession d'échangeurs élémentaires et non pas un unique échangeur pour minimiser la source d'entropie externe en supposant que le fluide est à une température quasiment constante au cours de la transformation.

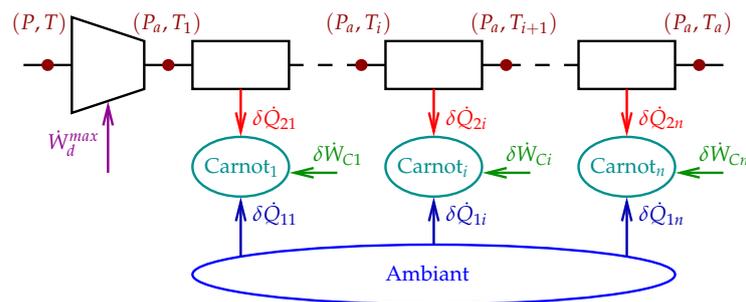


FIGURE 3.21 – Travail maximum récupérable.

La représentation de ces transformations sur un diagramme de Mollier est donnée sur la Fig. 3.21.

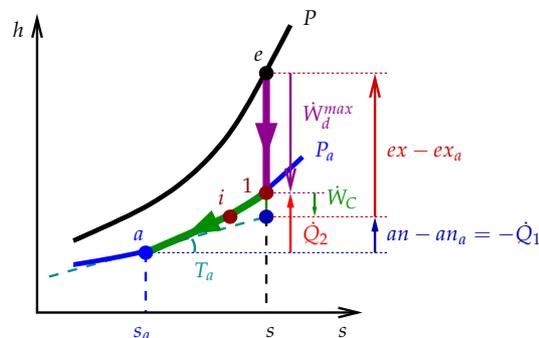


FIGURE 3.22 – Interprétation graphique des différentes contributions des échanges d'énergie correspondant aux transformations de la Fig. 3.21 ; pour simplifier le graphique, on suppose que $\dot{m} = 1$. La détente adiabatique réversible est représentée par le segment reliant les points e et 1 ; la succession d'échangeurs élémentaires est représentée par la portion de courbe reliant les points 1 et a (un état intermédiaire i étant représenté sur cette courbe).

Dans la suite, on étudie ces transformations.

Détente adiabatique réversible

Les bilans d'énergie et d'entropie s'écrivent :

$$\dot{m} (h_1^t - h^t) = \dot{W}_d^{max}$$

$$\dot{m} (s_1 - s) = 0$$

La puissance mécanique \dot{W}_d^{max} est représentée sur la Fig. 3.22.

Echangeur élémentaire couplé à une machine de Carnot

Les bilans d'énergie et d'entropie s'écrivent :

$$\dot{m} dh_i^t = -\delta\dot{Q}_{2i}$$

$$\dot{m} ds_i = -\frac{\delta\dot{Q}_{2i}}{T_i}$$

Pour chaque machine de Carnot élémentaire, la puissance mécanique fournie à la machine de Carnot est donnée par

$$\delta\dot{W}_{Ci} = -\left(1 - \frac{T_a}{T_i}\right) \delta\dot{Q}_{2i} = -\delta\dot{Q}_{2i} - \dot{m} T_a ds_i$$

Ensemble d'échangeurs

Par intégration des bilans d'énergie élémentaires sur l'ensemble des échangeurs élémentaires, on obtient l'expression suivante de la puissance calorifique totale transmise par l'ensemble de ces échangeurs élémentaires :

$$\dot{Q}_2 = -\dot{m} (h_a^t - h_1^t)$$

La puissance calorifique \dot{Q}_2 est représentée sur la Fig. 3.22.

Par intégration des puissances mécaniques élémentaires reçues par les machines de Carnot, on obtient la puissance mécanique totale *maximale* reçue par l'ensemble des machines de Carnot :

$$\dot{W}_C = \int_{(P_a, T_1)}^{(P_a, T_a)} \delta\dot{W}_{Ci} = -\dot{Q}_2 - \dot{m} T_a (s_a - s_1) = -\dot{Q}_2 - \dot{m} T_a (s_a - s)$$

Cette puissance mécanique est représentée sur la Fig. 3.22 et correspond effectivement à une fraction de la puissance calorifique \dot{Q}_2 .

La puissance calorifique totale fournie par le milieu ambiant est

$$\dot{Q}_1 = \dot{m} T_a (s_a - s)$$

Transformation totale

La puissance mécanique totale fournie par l'extérieur est

$$\dot{W}^{max} = \dot{W}_d^{max} + \dot{W}_C$$

soit

$$\dot{W}^{max} = \dot{W}_d^{max} - \dot{Q}_2 - \dot{m} T_a (s_a - s)$$

$$\dot{W}^{max} = \dot{m} [(h_1^t - h^t) + (h_a^t - h_1^t) - T_a (s_a - s)]$$

On obtient finalement :

$$\dot{W}^{max} = \dot{m} [(h_a^t - h^t) - T_a (s_a - s)] = \dot{m} (ex_a - ex) \quad (3.42)$$

Or, cette puissance mécanique est celle *fournie* par l'extérieur, alors que l'ingénieur est plus intéressé par la puissance mécanique qui peut être *recupérée* et qui correspond donc à l'opposé de l'expression ci-dessus. La puissance mécanique maximale pouvant être récupérée (c'est-à-dire fournie à l'extérieur) est donc :

$$\boxed{\dot{W}_{recup}^{max} = -\dot{W}^{max} = \dot{m} [(h^t - h_a^t) - T_a (s - s_a)] = \dot{m} (ex - ex_a)} \quad (3.43)$$

On retrouve bien l'expression (3.40) dont l'interprétation graphique est donnée sur la Fig. 3.22.

Il faut remarquer que si la puissance mécanique \dot{W}_d^{max} provient directement du fluide considéré, récupérer la puissance mécanique \dot{W}_C nécessite la transformation d'autres fluides : ceux utilisés dans les différentes machines de Carnot.

Notons enfin que la part de la puissance disponible $\dot{m} (h^t - h_a^t)$ ne pouvant pas être récupérée sous forme mécanique est la puissance calorifique échangée avec la sources froide \dot{Q}_1 dont l'interprétation graphique est également donnée sur la Fig. 3.22 ; cette part correspond à l'anergie.

3.6.3.3 Quelques conséquences**Augmentation d'enthalpie et d'exergie**

La Fig. 3.19 montre que si l'entropie du fluide est différente de son entropie correspondant aux conditions ambiantes (c'est-à-dire si $s \neq s_a$), alors toute l'énergie du fluide ne peut pas être récupérée sous forme de travail. Cela correspond au fait que pour ramener l'entropie du fluide à l'entropie ambiante, il est nécessaire d'effectuer des échanges sous forme de chaleur (dans le cas où les transformations sont réversibles, ce qui est nécessaire pour espérer pouvoir récupérer de l'énergie sous forme de travail) et que, d'après le théorème de Carnot, toute la chaleur ne peut pas être transformée en travail.

Cela a pour conséquence que ce n'est pas parce que l'enthalpie du fluide augmente que la puissance mécanique maximale récupérable augmente nécessairement ; tout dépend de la « qualité » (au sens de l'exergie) du surcroît d'enthalpie.

La Fig. 3.23 illustre un cas où, entre les états \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 représentés respectivement par les points 1 et 2, l'enthalpie du fluide augmente mais son exergie diminue. Ceci est dû au fait que l'anergie augmente plus que l'enthalpie.

Si l'on revient aux transformations considérées à la section précédente, la diminution de la puissance mécanique récupérée à la détente n'est pas compensée par l'augmentation de la puissance mécanique récupérée par les machines de Carnot.

La Fig. 3.23 montre que le critère pour que l'augmentation d'enthalpie s'accompagne d'une augmentation d'exergie est

$$\frac{\Delta h}{\Delta s} > T_a$$

Cette condition peut bien entendu se montrer directement à partir des relations (3.38) et (3.40).

Enthalpie inférieure à l'enthalpie de l'état ambiant

On montre ici que l'enthalpie peut être inférieure à celle de l'état en équilibre avec le milieu ambiant et l'exergie pourtant supérieure.

En effet, si l'on considère l'état \mathcal{E} représenté par le point e sur la Fig. 3.24, son enthalpie est inférieure à celle de son état \mathcal{E}_a en équilibre avec le milieu ambiant ($h < h_a$), ce qui signifie que pour se transformer de l'état \mathcal{E} à l'état \mathcal{E}_a , le fluide doit recevoir de l'énergie de l'extérieur. Et pourtant, son exergie est supérieure à celle de l'état \mathcal{E}_a , ce qui signifie que le fluide peut fournir du travail à l'extérieur.

Pour comprendre cette apparente contradiction, il suffit de se reporter à l'interprétation de la Fig. 3.21. A l'issue de la détente isentropique qui fournit effectivement du travail à l'extérieur, le fluide se trouve dans l'état représenté par le point 1 de la Fig. 3.24 dont la température T_1 est inférieure à celle de l'état ambiant.

Dans ce cas, le milieu ambiant joue le rôle de source chaude des machines de Carnot élémentaires et les échangeurs jouent le rôle de source froide comme représenté sur la Fig. 3.25.

Une analyse de ces transformations montre les relations suivantes qui sont facilement interprétables sur la Fig. 3.24 (cf. Fig. 3.22) :

$$\dot{W}_d^{max} = \dot{m} (h_1 - h) < 0$$

$$\dot{Q}_1 = \dot{m} T_a (s_a - s_1) = \dot{m} T_a (s_a - s) = -\dot{m} (an - an_a) > 0$$

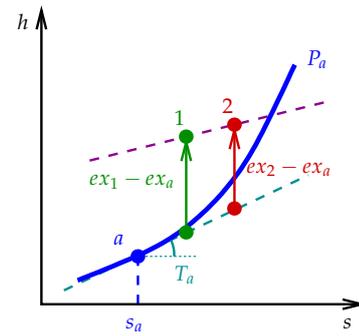


FIGURE 3.23 – Diminution de l'exergie malgré l'augmentation de l'enthalpie.

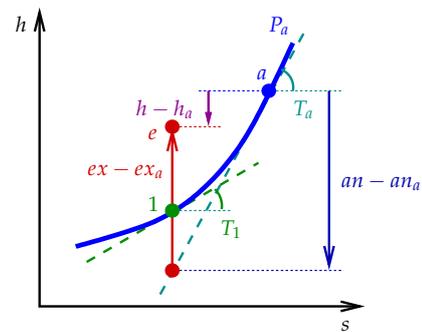


FIGURE 3.24 – Enthalpie inférieure à celle de l'état en équilibre avec le milieu ambiant et exergie positive.

$$\dot{Q}_2 = -\dot{m} (h_a - h_1) < 0$$

$$\dot{W}_C = \dot{m} (h_a - h_1) - \dot{m} T_a (s_a - s_1) < 0$$

Par conséquent, la puissance mécanique totale fournie à l'extérieur est bien positive et correspond bien à la variation d'exergie telle que représentée sur la Fig. 3.24 :

$$\dot{W}_{recup} = -\dot{W}_d^{max} - \dot{W}_C = \dot{m} (ex - ex_a) > 0$$

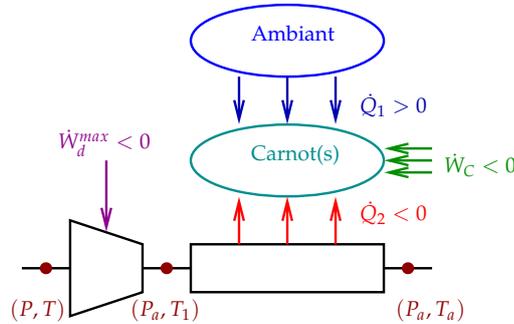


FIGURE 3.25 – Pour simplifier, l'ensemble des échangeurs élémentaires est représenté par un seul échangeur « moyen » et l'ensemble des machines de Carnot élémentaires a été remplacé par une seule machine de Carnot.

3.6.4 Bilan d'exergie

Les bilans d'énergie et d'entropie d'un système ouvert unidimensionnel sont donnés respectivement par les relations (2.27), page 47 et (3.31), page 75. En multipliant la seconde équation par T_a et en soustrayant l'équation ainsi obtenue de la première équation, on obtient le bilan d'exergie.

Bilan d'exergie d'un système ouvert

$$\frac{d(\mathcal{U} + \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p - T_a S)}{dt} = - \sum_{s-e} \dot{m} ex + \dot{W}' + \dot{Q} \left(1 - \frac{T_a}{T_{ech}} \right) - \dot{D}^* \quad (3.44)$$

où

$$\dot{D}^* = T_a \dot{\sigma}_S \quad (3.45)$$

est la dissipation d'exergie due aux irréversibilités.

Il faut remarquer que le bilan d'exergie n'est autre qu'une combinaison linéaire des bilans d'énergie et d'entropie, ce qui signifie donc qu'il apporte une information équivalente à celle du bilan d'entropie. Il présente cependant l'avantage, par rapport au bilan d'entropie, de mesurer les irréversibilités dans la même unité que l'énergie et qu'elle est donc directement utilisable par l'ingénieur : en calculant la dissipation d'exergie, on sait directement la puissance mécanique perdue du fait des irréversibilités du système thermodynamique étudié.

Le terme apparaissant dans le membre de gauche de l'équation (3.44) est également appelé exergie. On peut montrer qu'elle représente le travail mécanique maximum pouvant être produit dans une transformation amenant le fluide de l'état courant à l'état en équilibre avec le milieu ambiant lorsque le système est fermé (cf. annexe B.2, page 125).

Pour un écoulement *stationnaire* avec *une seule entrée et une seule sortie*, le bilan d'exergie (3.44) devient :

$$\dot{m} (ex_s - ex_e) = \dot{W}' + \dot{Q} \left(1 - \frac{T_a}{T_{ech}} \right) - \dot{D}^*$$

Dans cette relation, le deuxième terme du membre de droite représente la puissance mécanique maximale valorisable à partir des puissances calorifiques échangées. Le dernier terme représente la puissance qui ne pourra pas être valorisée sous forme de puissance mécanique du fait des irréversibilités. L'optimisation des systèmes énergétiques passe par la minimisation de \dot{D}^* . On cherche en particulier à améliorer en priorité les composants ayant une dissipation exergetique élevée.

3.6.5 Rendement exergetique

3.6.5.1 Définitions

Le rendement exergetique est le rapport entre le produit exergetique (c'est-à-dire l'exergie produite par le système) et la ressource exergetique (c'est-à-dire l'exergie disponible).

Rendement exergetique

$$\eta_{ex} = \frac{\text{produit (exergetique)}}{\text{ressource (exergetique)}} \quad (3.46)$$

On a montré qu'une partie de l'énergie disponible ne peut plus être valorisée sous forme de puissance mécanique à partir du moment où des irréversibilités existent. Pour mesurer cette part d'exergie perdue du fait des irréversibilités, on définit le *facteur dissipatif* ζ par

$$\zeta = \frac{\text{irréversibilités}}{\text{ressource (exergetique)}} \quad (3.47)$$

Le rendement énergétique d'un système permet de déterminer la part de puissance effectivement utilisée (pour une utilisation donnée) à partir de la puissance disponible. Cependant, le théorème de Carnot nous indique que ce rendement ne peut pas être de 100% et qu'il est limité par le rendement de Carnot. Ainsi, il n'est pas possible de savoir si un rendement énergétique de 30% est un bon rendement ou pas : tout dépend de la limite maximale possible. C'est pourquoi il est intéressant de déterminer la part de la puissance qui est perdue alors qu'elle pourrait être valorisée. C'est en cela que le rendement exergetique et le facteur dissipatif sont intéressants. Ils permettent de mesurer la part de puissance qui pourraient effectivement être valorisée, ce qui n'est pas le cas du rendement énergétique car une part de la puissance ne peut jamais être valorisée ; c'est ce que nous indique le second principe *via* le théorème de Carnot.

Nous illustrons cela dans la section suivante.

3.6.5.2 Machine motrice ditherme

On considère une machine ditherme telle que représentée sur la Fig. 3.26. Cette machine peut être complexe avec plusieurs composants et un fluide circulant en circuit fermé qui permet d'effectuer les différents échanges d'énergie avec l'extérieur. Mais on ne s'intéresse pas ici aux détails de fonctionnement de cette machine mais uniquement à son fonctionnement général.

Le système thermodynamique est *fermé* et *stationnaire*. Le bilan d'exergie (3.44) s'écrit alors :

$$0 = 0 + \dot{W}' + \dot{Q}_C \left(1 - \frac{T_a}{T_C}\right) + \dot{Q}_F \left(1 - \frac{T_a}{T_F}\right) - \dot{D}^*$$

La perte d'exergie due aux irréversibilités est donc

$$\dot{D}^* = \dot{W}' + \dot{Q}_C \left(1 - \frac{T_a}{T_C}\right) + \dot{Q}_F \left(1 - \frac{T_a}{T_F}\right)$$

Pour ce système thermodynamique, la ressource d'exergie est apportée par la puissance calorifique provenant de la source chaude et est donc

$$\mathcal{R}_{ex} = \left(1 - \frac{T_a}{T_C}\right) \dot{Q}_C$$

Le produit exergétique est quant à lui lié à la puissance mécanique fournie par le système soit

$$\mathcal{P}_{ex} = -\dot{W}'$$

Par conséquent, le rendement exergétique et le facteur dissipatif sont donnés par

$$\begin{aligned} \eta_{ex} &= \frac{-\dot{W}'}{\left(1 - \frac{T_a}{T_C}\right) \dot{Q}_C} \\ \zeta &= \frac{\dot{D}^*}{\left(1 - \frac{T_a}{T_C}\right) \dot{Q}_C} \end{aligned} \quad (3.48)$$

On a donc

$$\eta_{ex} = 1 - \zeta + \frac{\dot{Q}_F \left(1 - \frac{T_a}{T_F}\right)}{\dot{Q}_C \left(1 - \frac{T_a}{T_C}\right)} \quad (3.49)$$

Dans le cas où la source froide est à la température du milieu ambiant, c'est-à-dire si $T_F = T_a$, la relation ci-dessus devient

$$\eta_{ex} = 1 - \zeta \quad (3.50)$$

ce qui montre bien que le rendement exergétique est maximum lorsque les irréversibilités sont nulles. En d'autres termes, on a

$$\eta_{ex} = \frac{-\dot{W}'}{-\dot{W}'_{max}}$$

Par ailleurs, les relations (3.48) et (3.50) montrent que l'exergie permet bien de transformer la dissipation d'entropie (relativement abstraite) en une grandeur directement utile à l'ingénieur, c'est-à-dire un rendement.

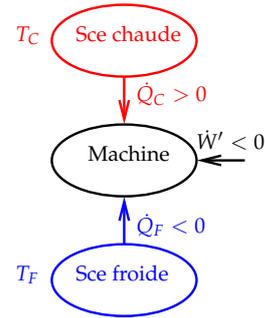


FIGURE 3.26 – Machine motrice ditherme.

Toujours dans la cas où $T_F = T_a$, il est également possible de relier le rendement exergetique au rendement énergétique ; on a en effet :

$$\eta_{en} = \frac{-\dot{W}'}{\dot{Q}_C}$$

alors que le rendement énergétique maximum est donné par

$$\eta_{en}^{max} = 1 - \frac{T_a}{T_C} = \frac{-\dot{W}'^{max}}{\dot{Q}_C}$$

On a par conséquent

$$\eta_{ex} = \frac{\eta_{en}}{\eta_{en}^{max}}$$

Cette relation montre explicitement que le rendement exergetique exprime le rendement effectif d'un système thermodynamique, c'est-à-dire qu'il exprime bien un rendement par rapport au maximum que l'on peut obtenir d'un point de vue thermodynamique.

3.6.6 Analyse exergetique de quelques machines élémentaires

3.6.6.1 Compresseur adiabatique

On considère un compresseur adiabatique schématisé sur la Fig. 3.27 permettant d'augmenter la pression du fluide le traversant de P_e à $P_s > P_e$, ce qui requiert de fournir une puissance mécanique $\dot{W}'_c > 0$.

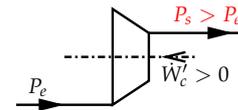


FIGURE 3.27 – Compresseur adiabatique.

Les caractéristiques de la transformation sont les suivantes :

- écoulement unidimensionnel ;
- écoulement stationnaire ;
- variations d'énergies cinétique et potentielle négligeables ;
- adiabatique.

Etant données ces caractéristiques, on montre facilement que le bilan d'exergie (3.44) devient :

$$\dot{m} (ex_s - ex_e) = \dot{W}'_c - \dot{D}^*$$

Le rendement exergetique et le facteur dissipatif sont donnés par :

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{m} (ex_s - ex_e)}{\dot{W}'_c}$$

$$\zeta = \frac{\dot{D}^*}{\dot{W}'_c}$$

ce qui montre que

$$\eta_{ex} = 1 - \zeta$$

3.6.6.2 Turbine adiabatique

On considère une turbine adiabatique schématisée sur la Fig. 3.28 permettant de diminuer la pression du fluide le traversant de P_e à $P_s < P_e$, ce qui permet ainsi de récupérer de la puissance mécanique : $\dot{W}'_t < 0$.

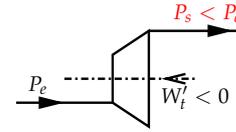


FIGURE 3.28 – Détente adiabatique.

Les caractéristiques de la transformation sont les suivantes :

- écoulement unidimensionnel ;
- écoulement stationnaire ;
- variations d'énergies cinétique et potentielle négligeables ;
- adiabatique.

Etant données ces caractéristiques, on montre facilement que le bilan d'exergie (3.44) devient :

$$\dot{m} (ex_s - ex_e) = \dot{W}'_t - \dot{D}^*$$

Le rendement exergetique et le facteur dissipatif sont donnés par :

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}'_t}{\dot{m} (ex_s - ex_e)}$$

$$\zeta = \frac{\dot{D}^*}{|\dot{m} (ex_s - ex_e)|}$$

ce qui montre que

$$\eta_{ex} = 1 - \zeta$$

3.6.6.3 Echangeur de chaleur

On considère un échangeur à contre-courant schématisé sur la Fig. 3.29 qui est globalement adiabatique : les échanges thermiques sont internes à l'échangeur et ont lieu uniquement du fluide chaud vers le fluide froid mais pas vers l'extérieur.

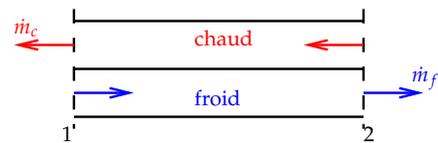


FIGURE 3.29 – Echangeur à contre-courant.

Les caractéristiques de la transformation sont les suivantes :

- écoulement unidimensionnel ;
- écoulement stationnaire ;
- variations d'énergies cinétique et potentielle négligeables ;
- adiabatique ;
- pas d'échange de puissance mécanique avec l'extérieur.

Avec ces caractéristiques, le bilan d'exergie (3.44) devient :

$$\dot{m}_f (ex_{f2} - ex_{f1}) - \dot{m}_c (ex_{c2} - ex_{c1}) = -\dot{D}^*$$

Dans le cas de cet échangeur, la source d'exergie est celle provenant du fluide chaud. Par conséquent, le facteur dissipatif est

$$\zeta = \frac{\dot{D}^*}{\dot{m}_c (ex_{f2} - ex_{f1})}$$

et le rendement exergetique est donné par

$$\eta_{ex} = 1 - \zeta = \frac{\dot{m}_f (ex_{f2} - ex_{f1})}{\dot{m}_c (ex_{c2} - ex_{c1})}$$

Chapitre 4

Cycles thermodynamiques

On rappelle que, par définition, un cycle thermodynamique est un ensemble de transformations d'un système qui passe par un certain nombre d'états avant de revenir à son état initial.

Dans ce chapitre, on présente les principaux cycles thermodynamiques. Ces cycles sont le plus souvent idéaux et servent de base théorique à l'étude de cycles plus complexes et à la modélisation de cycles réels.

4.1 Quelques hypothèses de modélisation

4.1.1 Idéalisation des cycles thermodynamiques

L'étude des cycles thermodynamiques réels est difficile car les phénomènes physiques que le système subit sont nombreux et complexes. Ainsi les écoulements sont généralement turbulents et l'homogénéité des grandeurs physiques n'est pour ainsi dire jamais atteinte : vitesse, pression et température sont ainsi généralement variables dans une section droite de canalisation par exemple. Par ailleurs, le comportement thermodynamique des fluides est souvent complexe (par ex., l'hypothèse de gaz parfait n'est pas nécessairement une approximation suffisante de modélisation) et sont irréversibles. Or, les irréversibilités proviennent de phénomènes physiques locaux qu'il est très difficile de modéliser à l'échelle macroscopique qui est celle de l'étude des cycles.

Mais on souhaite néanmoins pouvoir étudier les caractéristiques principales d'un cycle réel. Pour cela, il est nécessaire d'en faire une *idéalisation*. Cette idéalisation consiste à approcher au mieux le cycle réel pour en garder les caractéristiques principales tout en le simplifiant pour pouvoir l'étudier analytiquement. Une illustration d'une telle idéalisation est présentée sur la Fig. 4.1. Dans ce cas, le cycle réel est idéalisé par deux isochores et deux isentropes. Ce cycle idéal est le cycle d'Otto dont on peut facilement déterminer les caractéristiques (cf. § 4.2.2, page 95). Les caractéristiques du cycle idéal d'Otto pourront alors être considérées comme ayant les caractéristiques principales du cycle réel et certaines conclusions tirées de l'étude du cycle idéal pourront s'appliquer au cycle réel.

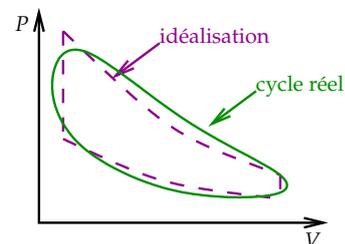


FIGURE 4.1 – Idéalisation d'un cycle thermodynamique réel.

Il faut cependant garder à l'esprit que l'on ne pourra tirer de l'analyse du cycle idéal que de grandes tendances sur le cycle réel car cette idéalisation ne reste qu'une *approximation* du cycle

réel.

Néanmoins, la caractérisation analytique du cycle idéal doit permettre de déterminer les caractéristiques principales du cycle réel. Par exemple, dans le cas illustré sur la Fig. 4.1, l'idéalisation du cycle réel doit permettre de connaître l'effet de l'augmentation du volume maximum sur le rendement du cycle réel.

4.1.2 Quelques hypothèses générales

On peut distinguer deux grandes classes de cycles :

- les cycles sans circulation de fluide ;
- les cycles avec circulation de fluide.

Les cycles sans circulation de fluide sont tels que c'est toujours le même système (même matière) qui subit les différentes transformations thermodynamiques au cours du cycle ; on effectue alors des bilans sur un système fermé. A chaque instant, l'ensemble du fluide subit une seule transformation.

Dans les cycles avec circulation, le fluide circule à travers différents composants (compresseur, échangeur, etc.) séparés par des canalisations. Le fluide circule donc à travers chaque composant pris séparément ; on effectue alors des bilans sur des systèmes ouverts (un système pour chaque composant du circuit). Si l'on considère le fluide de l'ensemble du circuit, toutes les transformations ont lieu en même temps mais à différents endroits : une partie est comprimée dans un compresseur et une autre partie est chauffée dans un échangeur par exemple.

Pour l'étude des cycles et leur idéalisation, les hypothèses suivantes sont généralement faites :

- on néglige les déséquilibres internes au système : on suppose par exemple que la masse volumique est constante dans tout le volume lors de processus d'expansion ou de compression ;
- les irréversibilités sont négligés ;
- la combustion interne est remplacée par une source de chaleur externe ; dans ce cas, on peut être amené à négliger l'effet de la modification de la nature du fluide lié à la combustion ;
- pour les cycles à gaz, le gaz est supposé avoir un comportement de gaz parfait, ce qui permet de simplifier grandement les calculs analytiques ;
- les capacités calorifiques sont souvent supposées constantes, ce qui permet aussi de simplifier les calculs.

Par ailleurs, pour les cycles avec circulation de fluide, un certain nombre d'hypothèses supplémentaires sont généralement faites :

- les canalisations sont supposées être parfaitement adiabatiques : pas de perte de chaleur ;
- les frottements sont généralement négligés : pas de perte de pression par frottement dans les canalisations et les échangeurs de chaleur ;
- l'écoulement est stationnaire ;
- les variations d'énergies potentielle et cinétique sont généralement négligées ; si cette hypothèse est généralement raisonnable, dans certains cas, elle peut ne pas l'être du tout ;
- certaines transformations ne suivent pas un véritable cycle (réacteur d'avion par exemple) et on peut être amené à fermer le cycle « artificiellement » (cela fait en fait partie du processus de modélisation) et la fermeture « artificielle » du cycle est modélisée comme un processus de simple échange de chaleur permettant de ramener le fluide (modèle) à son état initial pour fermer le cycle idéal.

4.2 Cycles sans circulation de fluide

4.2.1 Cycle de Carnot

Comme on l'a montré au chapitre 3, le cycle de Carnot revêt une importance capitale en thermodynamique, y compris pour les applications, en particulier *via* le théorème de Carnot (cf. § 3.2.7, page 68).

Dans cette section, on présente l'analyse complète de ce cycle.

4.2.1.1 Rappels

Le cycle de Carnot est constitué de deux isothermes réversibles et de deux adiabatiques réversibles telles que représentées sur la Fig. 4.2.

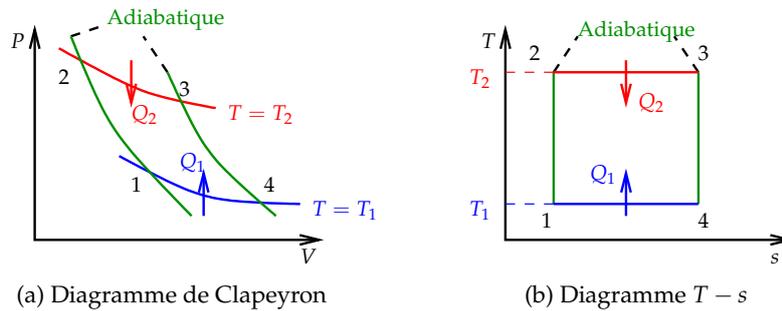


FIGURE 4.2 – Cycle de Carnot.

4.2.1.2 Bilan énergétique

Le système étant fermé, pour chaque étape du cycle, entre les états i et j , on a

$$u_j - u_i = W_{ji} + Q_{ji}$$

En considérant les différentes caractéristiques des étapes du cycle, on a

$$\begin{aligned} u_2 - u_1 &= W_{21} \\ u_3 - u_2 &= W_{32} + Q_2 \\ u_4 - u_3 &= W_{43} \\ u_1 - u_4 &= W_{14} + Q_1 \end{aligned}$$

Sur le cycle complet, on a donc

$$0 = Q_2 + Q_1 + W$$

4.2.1.3 Bilan entropique

Le système étant fermé et les transformations étant réversibles, pour chaque étape du cycle, entre les états i et j , on a

$$S_j - S_i = \frac{Q_{ji}}{T_k}$$

En considérant les différentes caractéristiques des étapes du cycle, on a

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1 &= 0 \\ \mathcal{S}_3 - \mathcal{S}_2 &= \frac{Q_2}{T_2} \\ \mathcal{S}_4 - \mathcal{S}_3 &= 0 \\ \mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_4 &= \frac{Q_1}{T_1} \end{aligned}$$

Sur le cycle complet, on a donc

$$0 = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1}$$

4.2.1.4 Bilan exergetique

Le système étant fermé, pour chaque étape du cycle, entre les états i et j , on a

$$D_{ji}^* = T_a (\mathcal{S}_j - \mathcal{S}_i) - Q_{ji} \frac{T_a}{T_k}$$

En considérant les différentes caractéristiques des étapes du cycle, on a

$$\begin{aligned} D_{21}^* &= T_a (\mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1) = 0 \\ D_{32}^* &= T_a (\mathcal{S}_3 - \mathcal{S}_2) - Q_2 \frac{T_a}{T_2} = 0 \\ D_{43}^* &= T_a (\mathcal{S}_4 - \mathcal{S}_3) = 0 \\ D_{14}^* &= T_a (\mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_4) - Q_1 \frac{T_a}{T_1} = 0 \end{aligned}$$

Sur le cycle complet, on a donc

$$D^* = D_{21}^* + D_{32}^* + D_{43}^* + D_{14}^* = 0$$

Cette relation montre que le cycle est effectivement réversible.

4.2.1.5 Rendements

Rendement énergétique

Dans le sens 1234, le cycle est moteur et le rendement énergétique est donc

$$\eta_{en} = \frac{|W|}{Q_2}$$

Les résultats précédents permettent de montrer que l'on peut exprimer ce rendement par

$$\eta_{en} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (4.1)$$

Rendement exergetique

Le rendement exergetique (3.46) s'écrit ici

$$\eta_{ex} = \frac{|W|}{Q_2 \left(1 - \frac{T_a}{T_2}\right)}$$

Les résultats précédents permettent de montrer que l'on peut exprimer ce rendement par

$$\eta_{ex} = \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_a}$$

Cette relation montre en particulier que si la source froide (à la température T_1) est en équilibre avec le milieu ambiant (à la température T_a), alors le rendement exergetique vaut 1. Ceci est bien cohérent avec le théorème de Carnot.

4.2.2 Cycle d'Otto

4.2.2.1 Description

Cycle du moteur à essence

Le cycle d'Otto est une idéalisation du moteur à essence dont on décrit brièvement le principe schématisé sur la Fig. 4.3.

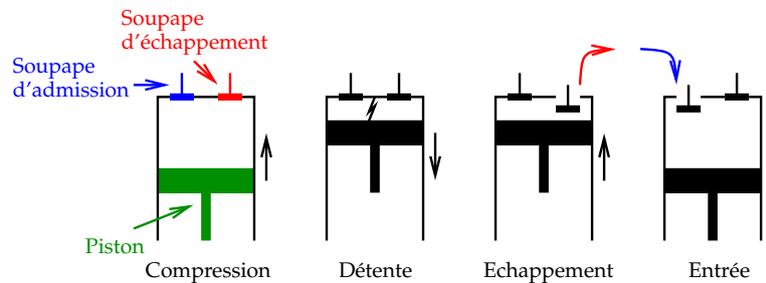


FIGURE 4.3 – Principe de fonctionnement d'un cycle de moteur à essence.

Dans la phase de compression, les deux soupapes sont fermées, le piston monte et le fluide est comprimé. Ce fluide est constitué d'un mélange d'air et d'essence. Lorsque le piston est en fin de course, une étincelle est créée, ce qui fait brûler le carburant et provoque l'échauffement du fluide constitué ainsi que l'augmentation de sa pression. Le fluide est alors constitué des gaz de combustion. Le piston est alors poussé vers le bas, ce qui provoque la détente du gaz. Lorsque le piston arrive en bout de course vers le bas, la soupape d'échappement s'ouvre laissant ainsi les gaz de combustion s'échapper. Arrivé en bout de course vers le haut, la soupape d'échappement se ferme et la soupape d'admission s'ouvre pour laisser entrer les gaz frais pendant la course du piston vers le bas où la soupape d'admission se ferme. Le cycle peut alors recommencer.

Une représentation réaliste de ce cycle sur un diagramme de Clapeyron est donnée sur la Fig. 4.4.

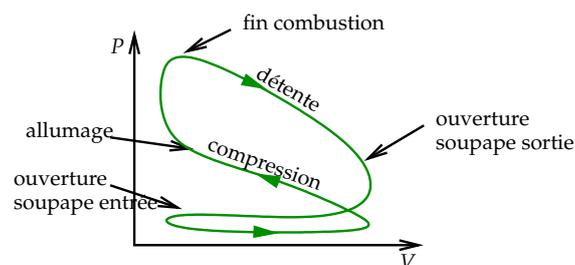


FIGURE 4.4 – Représentation d'un cycle de moteur à essence sur un diagramme de Clapeyron.

Cycle d'Otto

Le cycle d'Otto est une idéalisation du cycle du moteur à essence. Il est constitué de deux isochores réversibles et de deux adiabatiques réversibles telles que représentées sur la Fig. 4.5. Notons que, dans cette idéalisation, les phases d'échappement et d'admission sont modélisées par un échange de chaleur isochore ; le travail de pression est négligé (l'aire de cette partie du cycle sur le diagramme de Clapeyron de la Fig. 4.4 est négligeable).

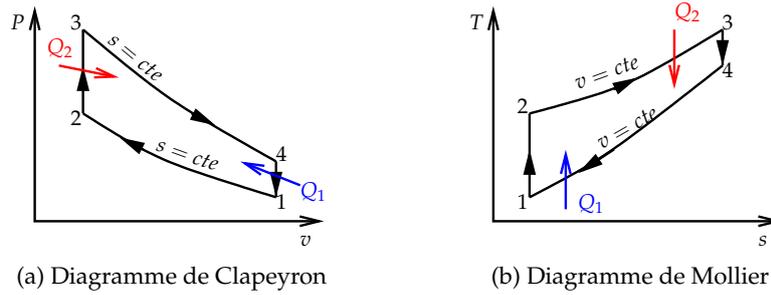


FIGURE 4.5 – Cycle d’Otto.

La phase 1-2 est une compression adiabatique réversible et modélise la phase de compression. La phase de combustion 2-3 est modélisée par un apport de chaleur isochore. La phase 3-4 est une détente adiabatique réversible et modélise la détente des gaz de combustion. La phase 4-1 est un échange de chaleur isochore modélisant les phases d’échappement et d’admission du cycle du moteur à essence.

On suppose par ailleurs que la nature du gaz ne varie pas au cours du cycle et que ce gaz constitue donc un système thermodynamique fermé.

4.2.2.2 Bilan énergétique

Le système thermodynamique est constitué du gaz compris dans le cylindre. Ce gaz est modélisé comme un gaz parfait dont les capacités calorifiques sont constantes. Etant un système fermé, au cours de chaque phase du cycle, le bilan d’énergie s’écrit

$$\Delta U = \mathcal{M} C_v \Delta T = Q + W$$

où \mathcal{M} est la masse de gaz.

En considérant les différentes caractéristiques des étapes du cycle, on a

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_2 - \mathcal{U}_1 &= \mathcal{M} C_v (T_2 - T_1) = W_{21} \\ \mathcal{U}_3 - \mathcal{U}_2 &= \mathcal{M} C_v (T_3 - T_2) = Q_2 \\ \mathcal{U}_4 - \mathcal{U}_3 &= \mathcal{M} C_v (T_4 - T_3) = W_{43} \\ \mathcal{U}_1 - \mathcal{U}_4 &= \mathcal{M} C_v (T_1 - T_4) = Q_1 \end{aligned}$$

Sur le cycle complet, on a donc

$$0 = W + Q_2 + Q_1$$

4.2.2.3 Bilan entropique

Les compression et détente étant adiabatiques réversibles, elles sont isentropiques. On a donc

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= 0 \\ S_4 - S_3 &= 0 \end{aligned}$$

Le gaz étant parfait à C_v constant, on a

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

soit

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{T_1}{T_2}$$

4.2.2.4 Rendement énergétique

Le cycle étant moteur, le rendement énergétique est donné par

$$\eta_{en} = \frac{-W}{Q_2}$$

D'après les résultats précédents, on a

$$\eta_{en} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1}$$

soit

Rendement énergétique du cycle d'Otto

$$\eta_{en} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}} \quad (4.2)$$

Ce résultat montre que le rendement énergétique du cycle d'Otto dépend uniquement du rapport de compression (V_1/V_2) et du rapport des capacités calorifiques du gaz γ : **le rendement énergétique augmente lorsque le rapport de compression augmente**. Or, le rapport de compression est une donnée *directement accessible technologiquement* : il suffit d'augmenter la hauteur de la course du piston pour augmenter le rapport de compression. Il faut noter que ce résultat, obtenu sur le cycle d'Otto est vérifié sur les moteurs à essence réels.

Il faut cependant noter que le rapport de compression ne peut pas être augmenté fortement. En effet, plus ce rapport est grand, plus la température atteinte en fin de compression (au point 2) est grande. Or, au-delà d'une certaine température, la combustion se produit spontanément sans besoin de l'apport de chaleur extérieure par l'intermédiaire d'une étincelle. Ce phénomène d'auto-allumage est alors néfaste au bon fonctionnement du moteur.

4.2.3 Cycle de Diesel

4.2.3.1 Description

Le cycle d'un moteur Diesel est très similaire à celui d'un moteur à essence : la différence provient du mode d'injection du carburant et de combustion. Dans un moteur Diesel, le carburant est injecté en fin de phase de compression alors que le gaz est très chaud. Il est si chaud que le mélange de carburant et d'air s'enflamme spontanément, c'est-à-dire sans nécessiter le recours à une étincelle ; c'est ce que l'on appelle l'auto-allumage. L'injection et la combustion durent alors plus longtemps et la combustion ne peut plus être modélisée comme une isochore mais plutôt comme une isobare.

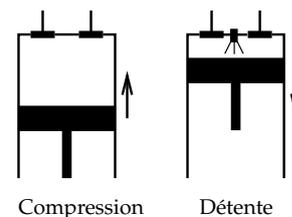


FIGURE 4.6 – Schématisation de l'injection dans un cycle de moteur Diesel.

L'idéalisation de ce cycle est le cycle de Diesel constitué de deux adiabatiques réversibles, d'une isochore et d'une isobare, cette dernière remplaçant l'isochore à haute température du cycle d'Otto. Le cycle de Diesel est représenté sur la Fig. 4.7.

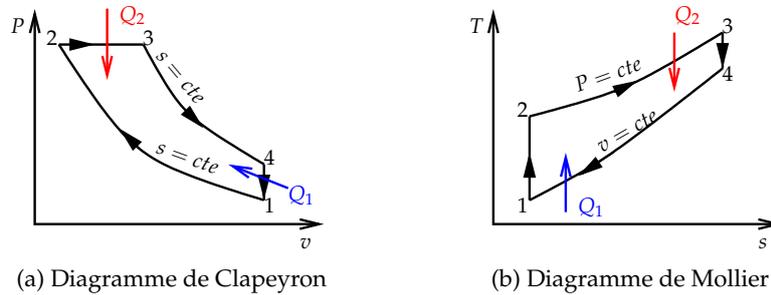


FIGURE 4.7 – Cycle de Diesel.

4.2.3.2 Bilan énergétique

Le système thermodynamique est le gaz compris dans le cylindre. Les mêmes hypothèses que celles faites pour l'étude du cycle d'Otto sont faites.

En considérant les différentes caractéristiques des étapes du cycle, on a

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_2 - \mathcal{U}_1 &= \mathcal{M} C_v (T_2 - T_1) = W_{21} \\ \mathcal{U}_3 - \mathcal{U}_2 &= \mathcal{M} C_v (T_3 - T_2) = Q_2 + W_{32} \\ \mathcal{U}_4 - \mathcal{U}_3 &= \mathcal{M} C_v (T_4 - T_3) = W_{43} \\ \mathcal{U}_1 - \mathcal{U}_4 &= \mathcal{M} C_v (T_1 - T_4) = Q_1 \end{aligned}$$

La différence principale avec le cycle d'Otto provient de l'étape de chauffage 2-3. A cette étape, le travail est non nul et, la transformation étant isobare et réversible, on a

$$W_{32} = -P_2 (\mathcal{V}_3 - \mathcal{V}_2)$$

Par conséquent :

$$Q_2 = \mathcal{M} (u_3 - u_2) + P_2 \mathcal{M} (v_3 - v_2) = \mathcal{M} [(u_3 + P_3 v_3) - (u_2 + P_2 v_2)]$$

soit

$$Q_2 = \mathcal{M} (h_3 - h_2) = \mathcal{M} C_p (T_3 - T_2)$$

Sur l'ensemble du cycle, on a

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

4.2.3.3 Bilan entropique

On a

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1 &= 0 \\ \mathcal{S}_3 - \mathcal{S}_2 &= \mathcal{M} C_p \ln \left(\frac{T_3}{T_2} \right) \\ \mathcal{S}_4 - \mathcal{S}_3 &= 0 \\ \mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_4 &= \mathcal{M} C_v \ln \left(\frac{T_1}{T_4} \right) \end{aligned}$$

On a alors

$$S_1 - S_4 = \mathcal{M} C_v \ln \left(\frac{T_1}{T_4} \right) = -\mathcal{M} C_p \ln \left(\frac{T_3}{T_2} \right)$$

d'où

$$\left(\frac{T_3}{T_2} \right)^\gamma = \frac{T_4}{T_1}$$

On a par ailleurs

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\mathcal{V}_1}{\mathcal{V}_2} \right)^{\gamma-1}$$

4.2.3.4 Rendement énergétique

Le cycle étant moteur, le rendement énergétique est

$$\eta_{en} = \frac{-W}{Q_2}$$

Avec les relations précédentes, on a

$$\eta_{en} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1}{\gamma T_2} \frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1}$$

soit

$$\eta_{en} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{\mathcal{V}_1}{\mathcal{V}_2} \right)^{\gamma-1}} \frac{1}{\gamma} \frac{\left(\frac{T_3}{T_2} \right)^\gamma - 1}{\left(\frac{T_3}{T_2} \right) - 1}$$

Or

$$P_3 = P_2$$

d'où (le gaz est parfait)

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{\mathcal{V}_3}{\mathcal{V}_2}$$

Finalement :

Rendement énergétique du cycle de Diesel

$$\eta_{en} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{\mathcal{V}_1}{\mathcal{V}_2} \right)^{\gamma-1}} \left[\frac{1}{\gamma} \frac{\left(\frac{\mathcal{V}_3}{\mathcal{V}_2} \right)^\gamma - 1}{\left(\frac{\mathcal{V}_3}{\mathcal{V}_2} \right) - 1} \right] \quad (4.3)$$

On montre facilement que le terme entre crochets est toujours supérieur à 1. Par conséquent

$$\eta_{en}^{Diesel} < \eta_{en}^{Otto}$$

Le rendement du cycle de Diesel est donc inférieur à celui du cycle d'Otto pour un même rapport de compression ($\mathcal{V}_1/\mathcal{V}_2$). Mais le rapport de compression du moteur Diesel peut être plus grand que celui du moteur à essence (limité par le phénomène d'auto-allumage). Le rapport de compression du moteur Diesel étant supérieur à celui du moteur essence, le rendement du moteur Diesel est *in fine* supérieur à celui du moteur essence.

4.3 Cycles avec circulation de fluide

On rappelle que, dans ces cycles, le fluide circule à travers les différents composants qui composent la machine thermodynamique et à travers les canalisations qui relient ces composants.

4.3.1 Cycle d'Ericsson

4.3.1.1 Présentation

Le cycle (idéal) d'Ericsson est schématisé sur la Fig. 4.8.

A partir du point 1, le fluide est comprimé de manière isotherme et réversible. Pour maintenir le fluide isotherme à la température T_1 , il est nécessaire de soustraire de la puissance calorifique \dot{Q}_{21} au fluide.

Le fluide passe ensuite dans un échangeur de chaleur appelé régénérateur où il reçoit la puissance calorifique \dot{Q}_{32} . Le fluide est maintenu à pression constante.

Le fluide est ensuite détendu de manière isotherme et réversible. Pour maintenir le fluide isotherme à la température T_2 , il est nécessaire de fournir une puissance calorifique \dot{Q}_{43} depuis l'extérieur. La puissance mécanique produite par la turbine lors de cette détente est utilisée en partie pour faire fonctionner le compresseur, le complément \dot{W}' étant fournie à l'extérieur.

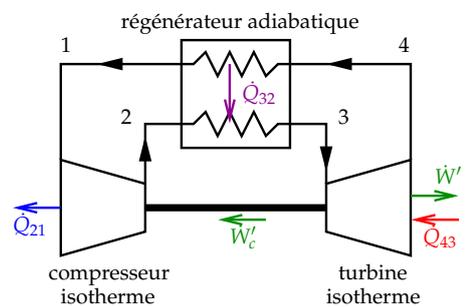


FIGURE 4.8 – Schématisation du cycle d'Ericsson.

Le fluide passe enfin dans le régénérateur adiabatique réversible où il cède la puissance calorifique \dot{Q}_{32} au fluide entre les points 2 et 3. Le régénérateur est supposé être parfaitement adiabatique.

Il est important de noter que l'échange de puissance calorifique \dot{Q}_{32} et la puissance mécanique transmise par la turbine au compresseur sont des processus d'échange internes à la machine thermodynamique.

La représentation du cycle d'Ericsson sur les diagrammes thermodynamiques de Mollier et de Clapeyron sont schématisées sur la Fig. 4.9. Le diagramme de Clapeyron montre en particulier que, dans le sens décrit, ce cycle est moteur.

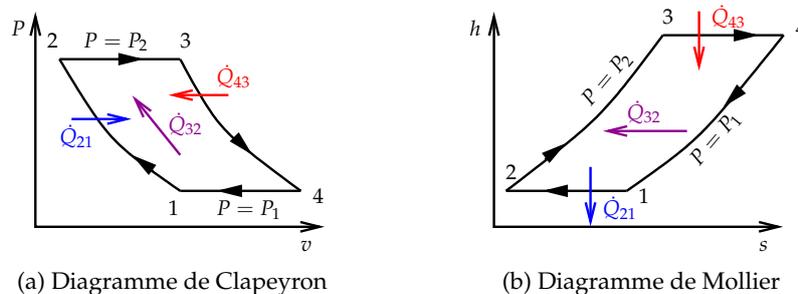


FIGURE 4.9 – Représentations du cycle d'Ericsson sur des diagrammes thermodynamiques.

4.3.1.2 Bilan énergétique

Le fluide circulant à travers chaque composant du cycle, on applique le bilan d'énergie à un système ouvert unidimensionnel stationnaire (2.30), page 47. Par ailleurs, les variations d'énergies potentielle et cinétique pouvant être négligées, à travers chaque composant, le bilan d'énergie s'écrit

$$\dot{m} (h_j - h_i) = \dot{W}'_{ji} + \dot{Q}_{ji}$$

En considérant les caractéristiques des différentes transformations, on a

$$\begin{aligned} \dot{m} (h_2 - h_1) &= \dot{W}'_c + \dot{Q}_{21} \\ \dot{m} (h_3 - h_2) &= \dot{Q}_{32} \\ \dot{m} (h_4 - h_3) &= \dot{W}'_t + \dot{Q}_{43} \\ \dot{m} (h_1 - h_4) &= -\dot{Q}_{32} \end{aligned}$$

Sur le cycle complet, on a donc

$$\dot{W}'_c + \dot{W}'_t + \dot{Q}_{21} + \dot{Q}_{43} = 0$$

Il faut noter que $\dot{W}'_t < 0$ est la puissance mécanique *totale* fournie au fluide dans la turbine et que \dot{W}'_c est la puissance mécanique fournie au fluide dans le compresseur. Or, la puissance \dot{W}'_c fournie au fluide par le compresseur provient de la turbine, si bien que la somme $(\dot{W}'_t + \dot{W}'_c) < 0$ (pour que le cycle soit moteur) est la puissance mécanique nette « reçue » (algébriquement) par le fluide de la part de l'ensemble compresseur - turbine. Cette puissance nette $\dot{W}' = (\dot{W}'_t + \dot{W}'_c)$ est « reçue » de l'extérieur au niveau de la turbine. Le cycle étant moteur, $\dot{W}' < 0$ et, d'un point de vue pratique, la puissance mécanique $(-\dot{W}')$ est fournie par la turbine à l'extérieur pour, par exemple, être fournie à un alternateur produisant de l'électricité.

4.3.1.3 Bilan entropique

Les compression et détente étant isothermes et réversibles, le bilan d'entropie appliqué au fluide au sein, d'une part, du compresseur et, d'autre part, de la turbine s'écrit :

$$\begin{aligned} \dot{m} (s_2 - s_1) &= \frac{\dot{Q}_{21}}{T_2} \\ \dot{m} (s_4 - s_3) &= \frac{\dot{Q}_{43}}{T_3} \end{aligned}$$

Par ailleurs, le fluide étant supposé être un gaz parfait à C_p constant, on a :

$$s_2 - s_1 = -r \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = s_3 - s_4$$

On a par conséquent :

$$\dot{Q}_{21} = -\dot{Q}_{43} \frac{T_2}{T_3}$$

4.3.1.4 Rendement énergétique

Ce cycle est moteur, ce qui signifie que la puissance nette reçue par le fluide au sein de cette machine thermodynamique est négative : $\dot{W}' < 0$. Le fluide reçoit une puissance calorifique $\dot{Q}_{43} > 0$. Le rendement énergétique est donc

$$\eta_{en} = \frac{-\dot{W}'}{\dot{Q}_{43}}$$

Or

$$\dot{W}' = \dot{W}'_t + \dot{W}'_c$$

Les analyses énergétique et entropique permettent alors de montrer facilement que

$$\dot{W}' = -\dot{Q}_{43} \left(1 - \frac{T_2}{T_3} \right)$$

Par conséquent :

Rendement énergétique du cycle d'Ericsson

$$\eta_{en} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{4.4}$$

Ce résultat montre que le rendement du cycle d'Ericsson est égal au rendement du cycle de Carnot. C'est là son intérêt principal.

4.3.2 Cycle de Brayton

4.3.2.1 Présentation

Le cycle (idéal) de Brayton est schématisé sur la Fig. 4.10.

A partir du point 1, le fluide est comprimé de manière adiabatique et réversible.

Le fluide passe ensuite dans un échangeur de chaleur isobare où il reçoit (de manière réversible) une puissance calorifique positive : $\dot{Q}_2 > 0$.

Le fluide est ensuite détendu de manière adiabatique et réversible. La puissance mécanique produite par la turbine lors de cette détente est utilisée en partie pour faire fonctionner le compresseur, le complément $|\dot{W}'|$ étant fournie à l'extérieur : $\dot{W}' < 0$.

Le fluide cède alors de la chaleur *via* un second échangeur isobare réversible : $\dot{Q}_1 < 0$.

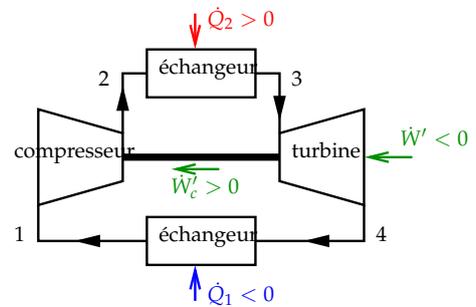


FIGURE 4.10 – Schématisation du cycle de Brayton.

La représentation du cycle de Brayton sur les diagrammes thermodynamiques de Mollier et de Clapeyron sont schématisées sur la Fig. 4.11. Le diagramme de Clapeyron montre en particulier que, dans le sens décrit, ce cycle est moteur (et donc $\dot{W}' < 0$).

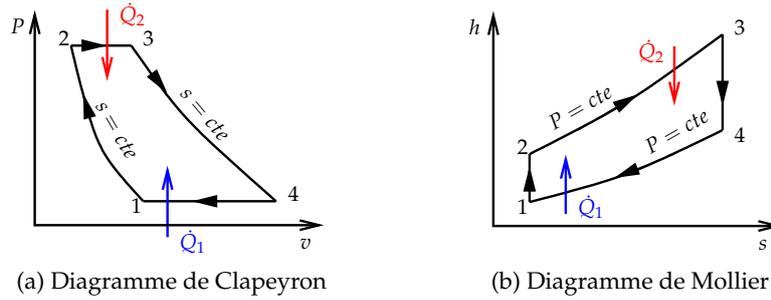


FIGURE 4.11 – Représentations du cycle de Brayton sur des diagrammes thermodynamiques.

4.3.2.2 Bilan énergétique

Pour chaque composant du cycle, on a :

$$\dot{m} \Delta h = \dot{W}' + \dot{Q}$$

Le gaz étant parfait (h ne dépend que de T) à C_p constant, on a

$$\dot{m} C_p \Delta T = \dot{W}' + \dot{Q}$$

En considérant les caractéristiques des différentes transformations, on a

$$\begin{aligned} \dot{m} C_p (T_2 - T_1) &= \dot{W}'_c \\ \dot{m} C_p (T_3 - T_2) &= \dot{Q}_2 \\ \dot{m} C_p (T_4 - T_3) &= \dot{W}'_t \\ \dot{m} C_p (T_1 - T_4) &= \dot{Q}_1 \end{aligned}$$

Sur le cycle, on a donc :

$$\dot{W}'_c + \dot{W}'_t + \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = 0$$

Tout comme pour le cycle d'Ericsson, une partie de la puissance mécanique de la turbine est fournie au compresseur, si bien que le complément provenant de l'extérieur du système thermodynamique complet est

$$\dot{W}' = \dot{W}'_c + \dot{W}'_t$$

Sur le cycle complet, on a donc :

$$\dot{W}' + \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = 0$$

4.3.2.3 Bilan entropique

Les compression et détente étant adiabatiques réversibles, elles sont isentropiques. Le gaz étant parfait à C_p constant, on a :

$$\begin{aligned} \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \\ \frac{T_4}{T_3} &= \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \end{aligned}$$

Les échangeurs étant isobares, on a $P_4 = P_1$ et $P_3 = P_2$. Par conséquent :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4}$$

4.3.2.4 Rendement énergétique

Le rendement énergétique de ce cycle est

$$\eta_{en} = \frac{-\dot{W}'}{\dot{Q}_2}$$

En utilisant les relations précédentes, on montre facilement que

$$\eta_{en} = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1}$$

soit

Rendement énergétique du cycle de Brayton

$$\eta_{en} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \tag{4.5}$$

Cette relation montre que le rendement d'un cycle de Brayton augmente avec le rapport de pression de la turbine et avec γ (si le fluide est différent de l'air). Ce résultat, obtenu sur ce cycle idéal théorique est effectivement observé sur les cycles thermodynamiques réels basés sur le principe du cycle de Brayton.

4.3.2.5 Optimisation du cycle de Brayton

Régénération

Dans le cycle de Brayton, le coût énergétique est la puissance calorifique fournie \dot{Q}_2 : plus \dot{Q}_2 est faible, plus le rendement énergétique est grand (à \dot{W}' constant). Par ailleurs, la puissance calorifique \dot{Q}_1 est perdue. Plutôt que de la perdre intégralement, l'idée principale de la régénération est d'en utiliser une partie pour la fournir au gaz à la sortie du compresseur et économiser ainsi une partie de la puissance calorifique à fournir de l'extérieur. En d'autres termes, une partie de la chaleur normalement cédée à l'extérieur est utilisée pour préchauffer le gaz et ainsi économiser une partie de la chaleur normalement utilisée pour chauffer ce gaz. Ce principe est schématisé sur la Fig. 4.12.

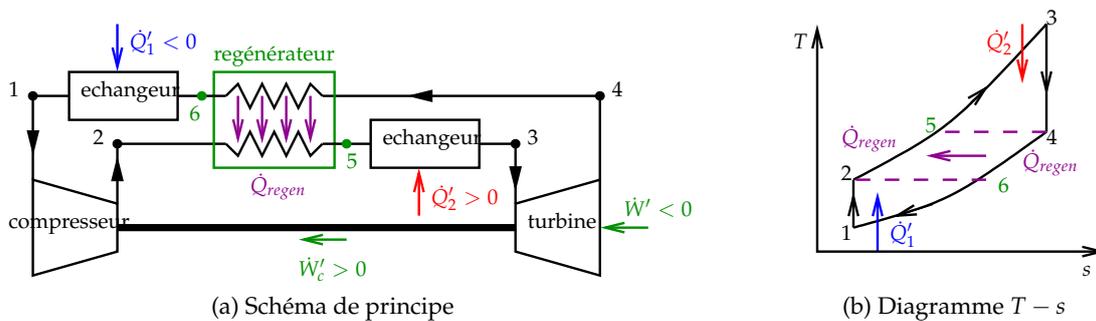


FIGURE 4.12 – Représentation du cycle de Brayton avec régénération.

Le schéma de la Fig. 4.12a montre que l'on se rapproche ainsi du cycle d'Ericsson. Pour que l'échangeur du régénérateur puisse fonctionner, il est nécessaire que l'échange de chaleur se fasse du fluide chaud vers le fluide froid. Il faut donc que $T_4 \geq T_5$ et que $T_6 \geq T_2$, l'égalité étant vérifiée pour un régénérateur (échangeur) réversible. Cette condition explique pourquoi, contrairement au cas du cycle d'Ericsson, toute la puissance calorifique transmise au fluide entre le compresseur et la turbine ne peut pas provenir intégralement de la puissance cédée par le fluide entre la turbine et le compresseur ; c'est ce qui est illustré sur la Fig. 4.12b.

Refroidissement intermédiaire

L'idée principale est de remplacer la compression adiabatique réversible par deux compressions adiabatiques réversibles successives. Entre les deux compressions, le fluide est refroidi en passant dans un échangeur intermédiaire. Cette double compression avec refroidissement intermédiaire est schématisée sur la Fig. 4.13a.

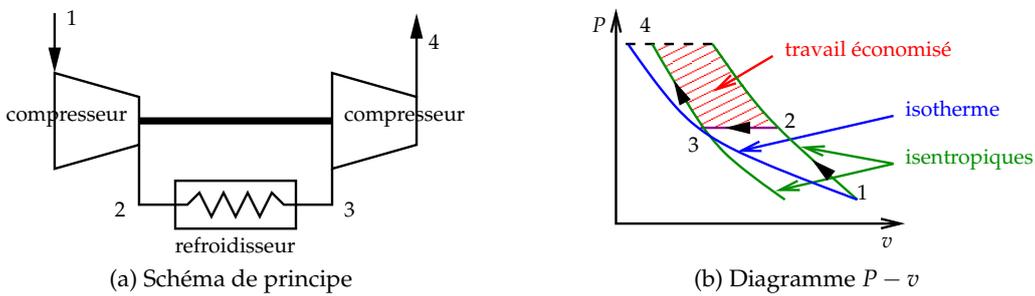


FIGURE 4.13 – Schématisation d'une double compression avec refroidissement intermédiaire.

Cette double compression avec refroidissement intermédiaire permet de diminuer la puissance mécanique nécessaire pour augmenter la pression du fluide de P_1 à P_4 (cf. Fig. 4.13). En effet, pour comprendre le principe, on considère que toutes les transformations sont réversibles et que les compressions sont adiabatiques. Par ailleurs, le refroidisseur intermédiaire est tel que les températures du fluide à l'entrée des deux compresseurs sont égales ($T_3 = T_1$). L'évolution de l'état du fluide est représentée sur la Fig. 4.13b. Les transformations étant réversibles, le travail élémentaire fourni au fluide est

$$\delta w = v dP$$

La Fig. 4.13b illustre alors le travail mécanique économisé grâce à l'utilisation de deux compressions avec refroidissement intermédiaire au lieu d'une seule compression.

La puissance de compression étant plus faible, la puissance mécanique pouvant être transmise à l'extérieur par la turbine est plus élevée, ce qui augmente le rendement du cycle.

Il faut remarquer que le même principe peut être appliqué au niveau de la détente. On peut remplacer la détente par deux détentes successives avec réchauffe intermédiaire.

Si l'on utilise l'ensemble des optimisations présentées ci-dessus, on obtient le cycle représenté sur le diagramme $T - s$ de la Fig. 4.14. Il faut remarquer que l'on s'approche ainsi du cycle d'Ericsson dont on rappelle que le rendement est égal au rendement de Carnot. Plus on augmente les étages de compression et de détente et avec refroidissements et réchauffes intermédiaires, plus les étapes de compression et de détente s'approche d'une isotherme.

4.3.3.2 Bilan énergétique

Pour chaque composant du cycle, le bilan d'énergie donne

$$\dot{m} \Delta h = \dot{Q} + \dot{W}'$$

En considérant les caractéristiques des différentes transformations, on a

$$\begin{aligned} \dot{m} (h_2 - h_1) &= \dot{W}'_2 \\ \dot{m} (h_3 - h_2) &= \dot{Q}_2 \\ \dot{m} (h_4 - h_3) &= \dot{W}'_1 \\ \dot{m} (h_1 - h_4) &= \dot{Q}_1 \end{aligned}$$

Sur le cycle, on a donc :

$$\dot{W}'_1 + \dot{W}'_2 + \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = 0 \quad (4.6)$$

Les calculs analytiques sont beaucoup moins simples que pour les cycles à gaz du fait de la complexité des modèles thermodynamiques du fluide pour ses phases liquide et vapeur. Le recours aux tables thermodynamiques (ou aux diagrammes thermodynamiques) est alors souvent nécessaire. Dans la suite, on donne uniquement quelques éléments d'analyse.

Remarque sur le travail de la pompe

La transformation étant adiabatique réversible, on a

$$\Delta h = \int_1^2 v dP$$

Mais on peut considérer que le liquide est quasiment incompressible et que son volume massique est donc quasiment invariable ; on a donc

$$h_2 - h_1 \simeq v (P_2 - P_1)$$

Le volume massique du liquide étant faible (comparativement à celui de la vapeur), la puissance mécanique fournie à la pompe est généralement relativement faible.

Remarque sur l'état du fluide en sortie de turbine

Cet état est généralement diphasique liquide-vapeur et le titre de vapeur est noté x . On rappelle que l'on a alors

$$\begin{aligned} h_4 &= x h_v^{sat} + (1 - x) h_l^{sat} = h_l^{sat} + x \mathcal{L}_v \\ s_4 &= x s_v^{sat} + (1 - x) s_l^{sat} = s_l^{sat} + x \mathcal{L}_v / T^{sat} \end{aligned}$$

4.3.3.3 Améliorations possibles de l'efficacité du cycle de Rankine

Dans le cas d'un cycle moteur tel que décrit précédemment, le rendement énergétique du cycle peut être défini par

$$\eta_{en} = \frac{-\dot{W}'_2 - \dot{W}'_1}{\dot{Q}_2} \quad (4.7)$$

En effet, la puissance mécanique récupérée (donc positive) à la turbine est $(-\dot{W}'_2)$ mais il est nécessaire de fournir la puissance mécanique (positive) \dot{W}'_1 au moteur.

Les transformations étant supposées *réversibles*, on a

$$Q = \int T ds$$

qui est donc représenté graphiquement par l'aire de la surface sous la courbe représentative de la transformation sur un diagramme $T - s$. Les différentes contributions sont représentées sur la Fig. 4.16. Le bilan d'énergie sur le cycle (4.6) montre que l'aire du cycle correspond à la puissance nette fournie à l'extérieur. Insistons sur le fait que cela n'est vrai que si les transformations sont *réversibles*.

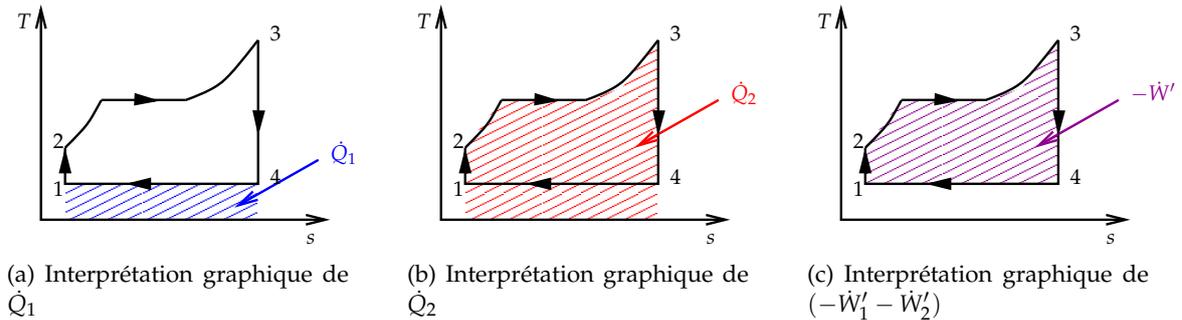


FIGURE 4.16 – Interprétation graphique des échanges sur un diagramme $T - s$

Graphiquement, pour augmenter le rendement énergétique η_{en} , on peut chercher à augmenter l'aire du cycle ($-\dot{W}'$) ou à diminuer l'aire sous le cycle (\dot{Q}_2).

Une première manière consiste à baisser la pression au condenseur et donc à la sortie de la turbine. Cela revient à diminuer la température à l'échangeur avec la source froide.

La représentation graphique de la Fig. 4.17 montre que l'aire du cycle est effectivement augmentée au prix d'une augmentation bien moindre de \dot{Q}_2 (aire sous la courbe 2'-2).

Ce graphique montre également que l'état du fluide en sortie de turbine est plus diphasique (4' par rapport à 4). Or, plus cet état est diphasique, plus les déséquilibres internes sont importants (déséquilibres de vitesse et de température entre les deux phases), ce qui induit des irréversibilités internes et donc une perte de rendement de la turbine. Par ailleurs, l'impact du liquide sur les pales des derniers étages de la turbine peut provoquer des dégradations mécaniques.

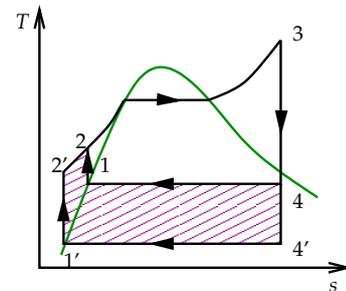


FIGURE 4.17 – Optimisation du cycle de Rankine par baisse de la pression au condenseur.

C'est pourquoi la pression dans le condenseur ne peut pas être trop abaissée.

Une deuxième manière d'augmenter le rendement énergétique du cycle de Rankine consiste à augmenter la température en sortie du bouilleur tel que représenté sur la Fig. 4.18. Cela s'accompagne d'une augmentation de la puissance mécanique fournie (zone achurée) mais également d'une augmentation de la puissance calorifique fournie de l'extérieur. L'effet net est cependant une augmentation du rendement énergétique.

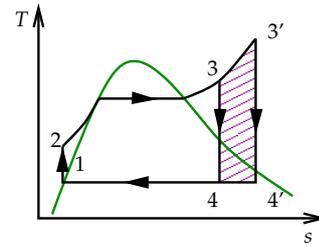


FIGURE 4.18 – Optimisation du cycle de Rankine par augmentation de la température en sortie de bouilleur.

Si l'on augmente la pression à l'évaporateur, la température moyenne à laquelle se fera l'échange à la source chaude est augmentée comme illustré sur la Fig. 4.19.

Il faut remarquer que si l'on maintient la température de sortie constante (point 3'), la quantité de liquide en sortie de turbine est plus importante (point 4' comparé au point 4). Cela induit également une perte de travail lié au mouvement vers la gauche de la détente et également une perte de rendement de la turbine par augmentation des irréversibilités internes.

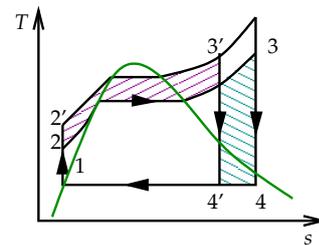


FIGURE 4.19 – Effet de l'augmentation de la pression à l'évaporateur.

Pour éviter cette perte de puissance mécanique tout en limitant la température en entrée de turbine (pour des raisons de tenue mécanique), on peut remplacer l'unique détente par une double détente avec réchauffe intermédiaire comme illustré sur la Fig. 4.20.

Cela permet également d'augmenter le titre de vapeur en sortie de turbine (point 6) et d'améliorer ainsi son rendement.

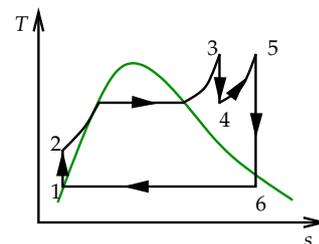


FIGURE 4.20 – Effet d'une détente avec réchauffe intermédiaire.

Annexes

Annexe A

Compléments sur les rappels de thermodynamique

A.1 Fonctions homogènes

Soit \mathcal{R} une fonction d'état extensive fonction de n variables intensives I_i et de m variables extensives \mathcal{E}_j :

$$\mathcal{R}(I_1; \dots; I_n; \mathcal{E}_1; \dots; \mathcal{E}_m)$$

Si l'extension du système est multipliée d'un facteur $\lambda > 0$ quelconque, on a donc

$$\mathcal{R}(I_1; \dots; I_n; \lambda \mathcal{E}_1; \dots; \lambda \mathcal{E}_m) = \lambda \mathcal{R}(I_1; \dots; I_n; \mathcal{E}_1; \dots; \mathcal{E}_m)$$

En différenciant cette relation par rapport à λ , on obtient

$$\sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \mathcal{E}_j} \right) \mathcal{E}_j = \mathcal{R}(I_1; \dots; I_n; \mathcal{E}_1; \dots; \mathcal{E}_m)$$

Application à l'énergie interne \mathcal{U} :

$$\mathcal{U}(\mathcal{S}, \mathcal{V}, \mathcal{M}) = \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathcal{S}} \right) \mathcal{S} + \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathcal{V}} \right) \mathcal{V} + \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathcal{M}} \right) \mathcal{M}$$

$$\mathcal{U}(\mathcal{S}, \mathcal{V}, \mathcal{M}) = T \mathcal{S} - P \mathcal{V} + g \mathcal{M}$$

A.2 Principales fonctions thermodynamiques et leurs différentielles

A.2.1 Energie interne \mathcal{U}

Par l'application du théorème des fonctions homogènes (cf. § A.1), on montre facilement que l'expression de $\mathcal{U}(\mathcal{S}, \mathcal{V}, \mathcal{M})$ est la suivante :

$$\mathcal{U}(\mathcal{S}, \mathcal{V}, \mathcal{M}) = T \mathcal{S} - P \mathcal{V} + g \mathcal{M} \tag{A.1}$$

où \mathcal{S} est l'entropie du système, \mathcal{M} sa masse et g son enthalpie libre massique.

La différentielle de \mathcal{U} est donnée par

$$d\mathcal{U} = T d\mathcal{S} - P d\mathcal{V} + g d\mathcal{M} \tag{A.2}$$

$$U = T S - P + g \rho \tag{A.3}$$

$$dU = T dS + g d\rho \quad (\text{A.4})$$

$$u = T s - P v + g \quad (\text{A.5})$$

$$du = T ds - P dv \quad (\text{A.6})$$

On considère un fluide dont l'état est caractérisé par la valeur s_0 de son entropie massique et la valeur v_0 de son volume massique. Son énergie interne massique est alors donnée par $u_0 = u(s_0, v_0)$. Sur un diagramme $(u - s)$, on peut représenter l'isochore $v = v_0$ comme sur la Fig. A.1 et le point caractéristique de l'état du fluide est alors représenté par le point représenté sur cette figure. Il faut remarquer que l'isochore a bien l'allure représentée car, d'une part,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T > 0$$

et, d'autre part,

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{Cv} > 0$$

La pente de la tangente à l'isochore en ce point est la température T_0 du fluide. Cette tangente a pour équation

$$u = u_0 + T_0 (s - s_0)$$

et l'ordonnée à l'origine de cette tangente est donc $(u_0 - T_0 s_0)$ qui n'est autre que l'énergie libre massique f_0 du fluide dans l'état considéré.

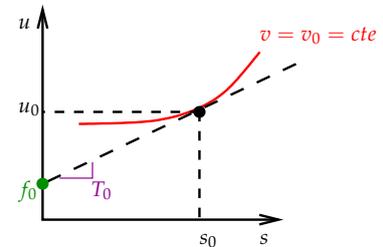


FIGURE A.1 – Interprétation graphique de T et f sur un diagramme $u - s$.

A.2.2 Enthalpie \mathcal{H}

$$\mathcal{H} = \mathcal{U} + P \mathcal{V} = T \mathcal{S} + g \mathcal{M} \quad (\text{A.7})$$

$$d\mathcal{H} = T d\mathcal{S} + \mathcal{V} dP + g d\mathcal{M} \quad (\text{A.8})$$

$$H = U + P = T S + g \rho \quad (\text{A.9})$$

$$dH = T dS + dP + g d\rho \quad (\text{A.10})$$

$$h = u + P v = T s + g \quad (\text{A.11})$$

$$dh = T ds + v dP \quad (\text{A.12})$$

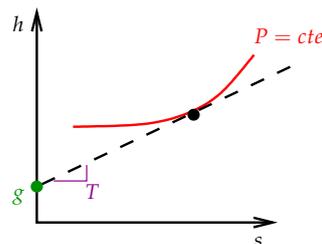


FIGURE A.2 – Interprétation graphique de T et g sur un diagramme $h - s$.

A.2.3 Energie libre \mathcal{F}

$$\mathcal{F} = \mathcal{U} - T\mathcal{S} = -P\mathcal{V} + g\mathcal{M} \quad (\text{A.13})$$

$$d\mathcal{F} = -S dT - P d\mathcal{V} + g d\mathcal{M} \quad (\text{A.14})$$

$$F = U - TS = -P + g\rho \quad (\text{A.15})$$

$$dF = -S dT + g d\rho \quad (\text{A.16})$$

$$f = u - Ts = -Pv + g \quad (\text{A.17})$$

$$df = -s dT - P dv \quad (\text{A.18})$$

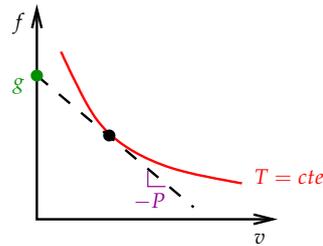


FIGURE A.3 – Interprétation graphique de P et g sur un diagramme $f - v$.

A.2.4 Enthalpie libre \mathcal{G}

$$\mathcal{G} = \mathcal{U} + P\mathcal{V} - T\mathcal{S} = g\mathcal{M} \quad (\text{A.19})$$

$$d\mathcal{G} = -S dT + \mathcal{V} dP + g d\mathcal{M} \quad (\text{A.20})$$

$$G = U + P - TS = g\rho \quad (\text{A.21})$$

$$dG = -S dT + dP + g d\rho \quad (\text{A.22})$$

$$g = u + Pv - Ts = g \quad (\text{A.23})$$

$$dg = -s dT + v dP \quad (\text{A.24})$$

La Fig. A.4 montre la représentation graphique d'une isotherme sur un diagramme ($g - P$). La forme de cette courbe est justifiée par le fait que

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T < 0$$

(à température constante, le volume diminue lorsque la pression augmente).

Ce graphe montre qu'au point caractéristique de l'état du fluide ($T; P$) (représenté par un point), la pente de la tangente à l'isotherme T en ce point est le volume massique v et que l'ordonnée à l'origine de cette tangente est l'énergie libre massique f .

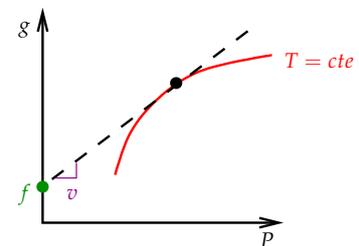


FIGURE A.4 – Interprétation graphique de f et v sur un diagramme $g - P$.

A.3 Relation générale entre les capacités calorifiques à volume constant et pression constante

Les capacités calorifiques massiques à volume constant et à pression constante sont définies respectivement par

$$Cv = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

$$Cp = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

Or, d'après les expressions (A.6) et (A.12) des différentielles de u et h , on montre facilement que l'on a

$$Cv = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$$

$$Cp = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$$

Par conséquent

$$Cp - Cv = T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right] \quad (\text{A.25})$$

Or

$$s(v, T) = s(P(v, T), T)$$

et on a donc

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad (\text{A.26})$$

En outre, la relation de Maxwell appliquée à la différentielle de g montre que l'on a

$$\left(\frac{\partial(-s)}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (\text{A.27})$$

Par ailleurs

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -1 \quad (\text{A.28})$$

En combinant les relations (A.26), (A.27) et (A.28), on montre facilement que la relation (A.25) devient

$$Cp - Cv = -T \frac{(\partial P / \partial T)_v^2}{(\partial P / \partial v)_T} \quad (\text{A.29})$$

Il est important de noter que cette relation est tout à fait générale et qu'elle ne dépend d'aucune hypothèse sur l'équation d'état $P(v, T)$. Elle s'applique donc à tous les fluides.

Dans le cas particulier de l'équation d'état d'un gaz parfait (1.1), on retrouve facilement la relation bien connue mais restreinte au seul cas des gaz parfaits

$$Cp - Cv = r$$

A.4 Critères de stabilité de l'équilibre thermodynamique

En thermodynamique, le second principe stipule que l'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître.

Ainsi, tout système thermodynamique non contraint évolue à partir de son état initial vers un état dans lequel l'entropie est maximum. Par conséquent, il n'existe pas de transformation qui puisse s'amorcer spontanément à partir d'un état d'équilibre non contraint : sinon, l'évolution serait telle que l'entropie augmenterait alors qu'elle est maximum initialement, puisque le système est à l'équilibre.

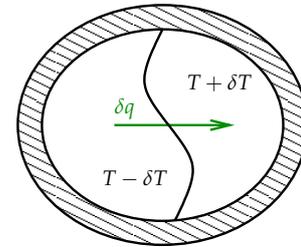
Soit ΔS la variation de l'entropie par rapport à l'équilibre. La condition de stabilité s'écrit :

$$\Delta S < 0 \quad (\text{A.30})$$

Puisque, d'après le second principe, l'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître, cette condition traduit l'impossibilité d'évolution thermodynamique du système, ce qui signifie bien que cet état d'équilibre est stable.

Exemple On considère un récipient rempli de fluide initialement à l'équilibre à la température T . On suppose que le système est isolé. On imagine une transformation vers un état tel qu'une partie du fluide perd une quantité d'énergie infinitésimale δq et se trouve à une température $T - \delta T$ et que l'autre partie du fluide gagne cette même quantité d'énergie (système isolé) et se trouve à une température $T + \delta T$. La variation d'entropie correspondant à cette transformation est

$$\delta S = \frac{\delta q}{T + \delta T} - \frac{\delta q}{T - \delta T} < 0$$



Cette transformation est donc impossible et l'équilibre initial où la température est uniforme est donc stable.

A.4.1 Critères de stabilité de Gibbs-Duhem

On considère le cas d'un système fermé Σ pouvant échanger à la fois de la chaleur et du travail (on ne considère pas le cas où le système peut échanger de la masse) ; de ce fait, et sans perte de généralité, on considère une unité de masse. On considère donc que Σ est en contact avec un système Σ_0 beaucoup plus vaste et l'on considère que le système $\Sigma \cup \Sigma_0$ est isolé et de volume constant. Soient T_0 et P_0 la température et la pression du système Σ_0 .

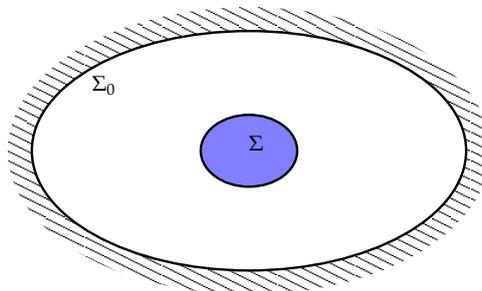


FIGURE A.5 – Système thermodynamique

On suppose que le système Σ est dans un état d'équilibre et l'on considère une transformation telle que son énergie interne varie de Δu . L'application du premier principe au système Σ implique

$$\Delta u = q + w \quad (\text{A.31})$$

Le travail w reçu par Σ est fourni par Σ_0 et si Δv est l'augmentation du volume (massique) de Σ , on a

$$w = -P_0 \Delta v \quad (\text{A.32})$$

puisque Σ_0 travaille à pression constante.

q est la chaleur reçue par Σ qui n'est en communication qu'avec la source Σ_0 à température T_0 et par application du second principe, on a

$$q = T_0 \Delta s_e \quad (\text{A.33})$$

$$\Delta s = \Delta s_e + \Delta s_i \quad (\text{A.34})$$

où Δs_e et Δs_i représentent les variations d'entropie respectivement réversible et irréversible de telle sorte que $\Delta s_i \geq 0$.

En tenant compte des relations (A.32), (A.33) et (A.34), la relation (A.31) devient :

$$\Delta u - T_0 \Delta s + P_0 \Delta v = -T_0 \Delta s_i$$

D'après le second principe, $\Delta s_i \geq 0$ et par conséquent

$$\Delta u - T_0 \Delta s + P_0 \Delta v \leq 0$$

Cette condition correspond à une condition pour que l'évolution spontanée du système soit possible entre l'état initial et l'état final considérés. Or, pour que l'état d'équilibre initial soit stable, il faut qu'il ne puisse pas évoluer spontanément vers un état final voisin. Ainsi, la condition de stabilité d'un état d'équilibre est telle que l'inégalité précédente est violée, ce qui s'écrit

$$\boxed{\Delta u - T_0 \Delta s + P_0 \Delta v \geq 0} \quad (\text{A.35})$$

Cette condition est le **critère de Gibbs-Duhem de la stabilité thermodynamique d'un système**.

Cette condition est la plus générale possible puisque l'on a considéré que le système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur sous forme de travail et sous forme de chaleur. On peut déduire de cette condition de stabilité thermodynamique des conditions particulières dans le cas où l'évolution du système thermodynamique est soumis à certaines contraintes.

Ainsi, dans le cas d'un système **fermé et isolé**, *i.e.* tel que son volume et son énergie interne sont constants ($\Delta v = 0$ et $\Delta u = 0$), le critère de stabilité de Gibbs-Duhem (A.35) se met sous la forme particulière

$$\Delta s \leq 0 \quad (\text{A.36})$$

On retrouve bien la condition selon laquelle l'entropie d'un système fermé à l'équilibre doit être maximum.

Si l'on considère un système à **volume constant et isotherme**, on introduit l'énergie libre massique f définie par

$$f = u - T_0 s$$

et la condition de stabilité de Gibbs-Duhem (A.35) se met sous la forme particulière

$$\Delta f \geq 0 \quad (\text{A.37})$$

Cette condition montre que l'énergie libre d'un système isotherme à volume constant doit être minimum à l'équilibre.

Si l'on considère un système à **entropie et pression constantes**, on introduit l'enthalpie massique h définie par

$$h = u + P_0 v$$

et la condition de stabilité de Gibbs-Duhem (A.35) se met sous la forme particulière

$$\Delta h \geq 0 \quad (\text{A.38})$$

Ainsi, l'enthalpie d'un système à entropie et pression constantes doit être minimum à l'équilibre.

Si l'on considère un système à **température et pression constantes**, on introduit l'enthalpie libre massique g définie par

$$g = u - T_0 s + P_0 v$$

et la condition de stabilité de Gibbs-Duhem (A.35) se met sous la forme particulière

$$\Delta g \geq 0 \quad (\text{A.39})$$

Ainsi, l'enthalpie libre d'un système isotherme et isobare doit être minimum à l'équilibre.

Enfin, si l'on contraint l'évolution du système thermodynamique à être à **volume et entropie constants**, la condition de stabilité de Gibbs-Duhem (A.35) implique directement

$$\Delta u \geq 0 \quad (\text{A.40})$$

Dans ce cas, c'est l'énergie interne qui doit être minimum à l'équilibre.

L'ensemble de ces exemples montre que la condition de stabilité d'un équilibre dépend du type d'évolution considéré. On voit notamment l'importance que jouent les potentiels thermodynamiques dans la détermination des conditions d'équilibre d'un système et de stabilité de celui-ci.

Par conséquent, si l'on a souvent tendance à dire qu'un système « a tendance de minimiser son énergie », c'est généralement vrai (sauf dans le cas d'un système fermé isolé), mais il convient de bien définir l'énergie considérée !

A.4.2 Conditions de stabilité d'une phase fluide

On considère le cas le plus général pour lequel le système thermodynamique considéré (une phase fluide) peut échanger de l'énergie sous forme de travail et de chaleur avec l'extérieur. On a montré que la condition de stabilité de l'équilibre est dans ce cas

$$\Delta u - T_0 \Delta s + P_0 \Delta v \geq 0$$

Si l'on choisit comme variables d'état du système l'entropie s et le volume v , on peut faire un développement limité de la variation d'énergie interne Δu autour de sa valeur à l'équilibre, que l'on note avec un exposant e . On a ainsi

$$\begin{aligned} \Delta u &= \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)^e \Delta s + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)^e \Delta v + \\ &\quad \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)^e (\Delta s)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^e \Delta s \Delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)^e (\Delta v)^2 \end{aligned}$$

Si l'on tient compte des définitions de la température et de la pression, la condition de stabilité de l'équilibre de la phase se met sous la forme

$$(T^e - T_0) \Delta s - (P^e - P_0) \Delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)^e (\Delta s)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^e \Delta s \Delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)^e (\Delta v)^2 \geq 0$$

Les termes linéaires en Δs et Δv , qui changent de signe avec Δs et Δv , ne peuvent être que nuls pour que cette condition soit vérifiée quelle que soit l'évolution considérée. On a par conséquent :

$$T^e = T_0$$

$$P^e = P_0$$

Ces deux conditions sont les conditions d'équilibre classiques qui traduisent seulement le fait que la fonction étudiée atteint un extremum. Pour s'assurer que cet extremum est bien un minimum, il faut étudier les variations secondes et étudier sous quelles conditions l'inégalité suivante est satisfaite :

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)^e (\Delta s)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^e \Delta s \Delta v + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)^e (\Delta v)^2 \geq 0 \quad (\text{A.41})$$

Le membre de gauche de cette inégalité est une forme quadratique et l'inégalité traduit le fait que cette forme quadratique doit être définie positive. Les conditions devant être vérifiées sont donc les suivantes :

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)^e \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)^e \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)^e - \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^e{}^2 \geq 0$$

Ces conditions de stabilité de l'équilibre thermodynamique d'une phase ne sont pas très explicites physiquement. Afin de rendre ces conditions plus compréhensibles d'un point de vue physique, il est nécessaire de transformer la forme quadratique. Cette transformation étant un peu longue et technique, on donne ici uniquement le résultat final, les détails du calcul pouvant être trouvés en annexe A.5. On peut ainsi montrer que la condition de stabilité de l'équilibre thermodynamique d'une phase se met sous la forme suivante :

$$\left(\frac{Cv}{T} \right)^e (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T^e (\Delta v)^2 \geq 0$$

La condition précédente se traduit par les deux conditions suivantes

$$Cv^e \geq 0 \quad (\text{A.42})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T^e \leq 0 \quad (\text{A.43})$$

Si l'on introduit le coefficient de compressibilité isotherme χ défini par

$$\chi = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

la condition (A.43) est équivalente à

$$\chi^e \geq 0 \quad (\text{A.44})$$

Ainsi, si l'on considère un volume V contenant une phase fluide à une température (uniforme) T^e et à une pression (uniforme) P^e , **cette phase est thermodynamiquement stable si sa capacité calorifique à volume constant et son coefficient de compressibilité isotherme sont positifs.**

A.5 Conditions de stabilité thermodynamique en variables T et v

On a montré au paragraphe A.4.2 que la condition générale de stabilité thermodynamique d'un système monophasique est donnée par la condition (A.41) que l'on rappelle :

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)^e (\Delta s)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right)^e \Delta s \Delta v + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)^e (\Delta v)^2 \geq 0 \quad (\text{A.45})$$

Dans cette annexe, on détaille les développements nécessaires à la transformation de cette condition en des conditions plus simples à interpréter physiquement.

A.5.1 Expression de $(\partial^2 u / \partial s^2)$

D'après la différentielle de u (1.6) et l'expression de la capacité calorifique massique à volume constant (1.10), on a

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{Cv} \quad (\text{A.46})$$

A.5.2 Expression de $(\partial^2 u / \partial s \partial v)$

D'après l'expression (1.6) de la différentielle de u , on a

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$$

On peut exprimer la différentielle de s de la manière suivante

$$T ds = Cv dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \quad (\text{A.47})$$

D'après l'expression (A.18) de la différentielle de f , on a

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

Par conséquent

$$T ds = Cv dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \quad (\text{A.48})$$

En supposant que s est constant, l'expression précédente permet de montrer que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{T}{Cv} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

On a ainsi

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right) = -\frac{T}{Cv} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (\text{A.49})$$

A.5.3 Expression de $(\partial^2 u / \partial v^2)$

D'après l'expression (1.6) de la différentielle de u , on a

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s$$

D'après (A.47), on montre facilement que l'on a

$$T ds = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP + \left[C_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv$$

En supposant que s est constant, l'expression précédente permet de montrer que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2$$

En outre

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = -1$$

On a par conséquent

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2$$

Ainsi

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right) = \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \quad (\text{A.50})$$

A.5.4 Forme quadratique

D'après (A.48), on a

$$\Delta s = \frac{C_v}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \Delta v \quad (\text{A.51})$$

ce qui implique

$$\Delta s^2 = \left(\frac{C_v}{T} \right)^2 \Delta T^2 + 2 \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \Delta T \Delta v + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2 \Delta v^2 \quad (\text{A.52})$$

En utilisant les relations (A.46), (A.49), (A.50), (A.51) et (A.52), on montre facilement que la condition (A.45) peut se mettre sous la forme plus simple suivante :

$$\left(\frac{C_v}{T} \right)^e \Delta T^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T^e \Delta v^2 \geq 0 \quad (\text{A.53})$$

La condition initiale (A.45) est donc transformée en la condition équivalente ci-dessus plus simple à analyser puisqu'elle implique les inégalités suivantes :

$$C_v^e \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T^e \leq 0$$

c'est-à-dire une capacité calorifique à volume constant positive et une compressibilité à température constante positive.

A.6 Quelques fonctions d'état caractéristiques de l'eau

Afin d'illustrer les courbes présentées dans le chapitre 1 de manière schématique, on présente dans cette partie quelques courbes correspondant à l'eau. Ces courbes sont issues de tables thermodynamiques établies à partir de mesures expérimentales. À partir de ces mesures expérimentales, il a été possible de construire un modèle thermodynamique permettant de retrouver les valeurs expérimentales à moins de 5% près. C'est ce modèle thermodynamique qui a été utilisé pour tracer les courbes présentées. Il faut remarquer que l'expérience permet d'avoir accès aux états stables et métastables des phases mais pas à leurs états instables. Par conséquent, dans les courbes qui sont présentées, les valeurs correspondant aux états instables sont issues du modèle thermodynamique qui ne peut pas être confronté à l'expérience dans ce domaine ; ces valeurs ne peuvent donc pas être considérées comme réelles.

La Fig. A.6 présente la fonction $f(v)$ à la température de 330°C. Cette courbe fait clairement apparaître une double tangente caractéristique des états de saturation.

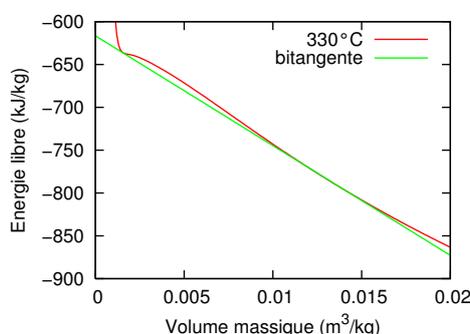


FIGURE A.6 – Variation de l'énergie libre massique $f(v)$ de l'eau à une température de 330°C et courbe bitangente définissant les états de saturation.

La Fig. A.7 présente la fonction $g(P)$ à la température de 330°C. Cette figure fait clairement apparaître les domaines de stabilité, de métastabilité et d'instabilité des phases liquide et vapeur. Insistons sur le fait que les états métastables de cette courbe sont issues de mesures expérimentales. On rappelle que l'état de saturation correspond au point d'intersection des deux branches croissantes de cette courbe.

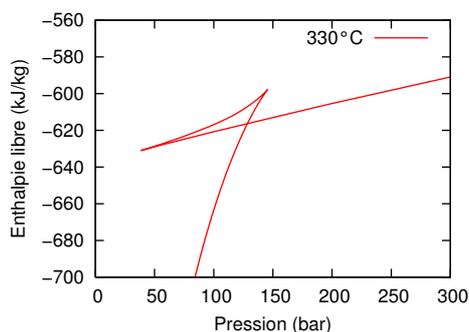


FIGURE A.7 – Variation de l'enthalpie libre massique $g(P)$ de l'eau à une température de 330°C.

Enfin, la Fig. A.8 représente la fonction $P(v)$ à la température de 330°C et la pression de saturation correspondante. Cette figure montre également la courbe binodale de l'eau faisant clairement apparaître le point critique au-delà duquel il n'est plus possible d'avoir un équilibre liquide-vapeur. Cette figure permet également de montrer l'existence d'états métastables liquide et vapeur.

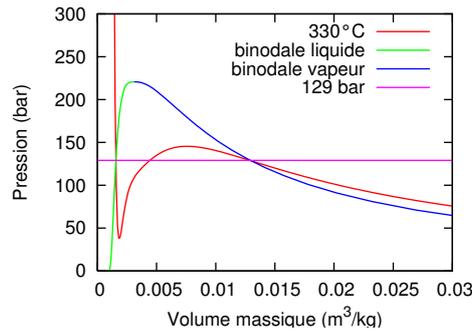


FIGURE A.8 – Courbe binodale de l'eau, isotherme de l'équation d'état $P(v, T)$ à 330°C et pression de saturation correspondante.

A.7 Changement de phase isobare

Dans cette section, on détaille les équations régissant l'évolution des caractéristiques thermodynamiques d'un corps pur initialement sous forme liquide et qui s'évapore par chauffage à pression constante P_0 . On suppose que le système est chauffé par une puissance calorifique constante \dot{Q} et que la transformation est réversible.

En anticipant sur le chapitre 2, l'application du bilan d'énergie (cf. équation (2.27), page 47) au système donne :

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}$$

où \dot{W} est la puissance des forces appliquées au système. Ces forces sont restreintes à la force de pression. La transformation étant supposée être réversible, on a

$$\dot{W} = -P_0 \frac{d\mathcal{V}}{dt}$$

où \mathcal{V} est le volume du système.

Le bilan d'énergie devient alors

$$\frac{d}{dt} (U + P_0 \mathcal{V}) = \frac{d\mathcal{H}}{dt} = \dot{Q} \quad (\text{A.54})$$

Tant que le système est sous forme entièrement liquide, on a

$$\mathcal{H} = \mathcal{M} h_l(T, P_0)$$

où \mathcal{M} est la masse constante du système et l'équation de bilan d'énergie (A.54) devient

$$\mathcal{M} C_{p_l} \frac{dT}{dt} = \dot{Q}$$

qui montre que la température du système augmente (la variation n'est linéaire que si C_{p_l} est constant).

L'évolution de la température du système obéit à cette équation différentielle tant que la température reste inférieure à la température de saturation $T^{sat}(P_0)$. Une fois la température de saturation atteinte, le système devient diphasique liquide-vapeur¹ et sa température reste

1. On suppose que le système se met sous sa forme la plus stable thermodynamiquement et que le liquide n'est donc pas surchauffé.

constante à $T^{sat}(P_0)$.

Tant que le système est sous forme diphasique, on a

$$\mathcal{H} = (1 - x) \mathcal{M} h_l^{sat}(P_0) + x \mathcal{M} h_v^{sat}(P_0)$$

et l'équation de bilan d'énergie (A.54) devient

$$\mathcal{M} \mathcal{L}_v(P_0) \frac{dx}{dt} = \dot{Q}$$

qui montre que le titre de vapeur augmente linéairement en temps.

Une fois tout le liquide évaporé ($x = 1$), le système est entièrement sous forme vapeur et on a

$$\mathcal{H} = \mathcal{M} h_v(T, P_0)$$

et l'équation de bilan d'énergie (A.54) donne

$$\mathcal{M} C_{p_v} \frac{dT}{dt} = \dot{Q}$$

qui montre que la température du système augmente de nouveau.

Les caractéristiques principales de cette évolution sont schématisées sur la Fig. 1.19, page 33.

Annexe B

Compléments sur le bilan d'entropie appliqué aux systèmes ouverts

B.1 Exemple de lien entre sources interne et externe

Le second principe de la thermodynamique permet de déterminer les sources irréversibles d'entropie sans forcément avoir déterminé les mécanismes locaux à l'origine de ces irréversibilités. Ainsi, dans le cas de l'échange thermique considéré à la section 3.3.5.1 et illustré sur la Fig. 3.14, le second principe permet de déterminer que l'échange est irréversible sans toutefois que l'on connaisse les processus physiques locaux à l'origine de ces irréversibilités. Pour cela, il est nécessaire de changer d'échelle de description. Les fluides chaud et froid sont séparés par une paroi solide à travers laquelle le transfert thermique a lieu par conduction. Les conditions étant stationnaires (et la conductivité thermique du solide k_s étant supposée constante), le profil de température est linéaire dans la direction normale à la paroi comme représenté sur la Fig. B.1.

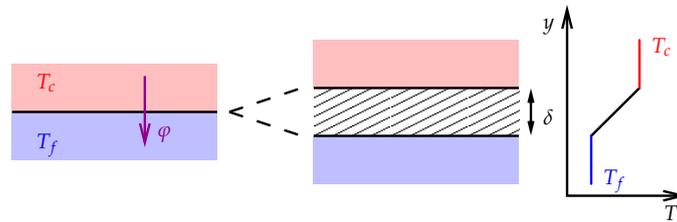


FIGURE B.1 – Transfert thermique conductif à travers la paroi séparant les deux fluides.

Ce transfert thermique conductif au sein de la paroi solide est tel que le flux d'énergie de la paroi chaude vers la paroi froide est

$$\varphi = k_s \frac{T_c - T_f}{\delta}$$

La source d'entropie locale au sein du solide est donnée par la relation (3.22), soit, dans ce cas particulier

$$\dot{\sigma}_{cond}(y) = k_s \left(\frac{dT}{dy} \right)^2 \frac{1}{T^2(y)} = k_s \left(\frac{T_c - T_f}{\delta} \right)^2 \frac{1}{T^2(y)}$$

La source totale d'entropie au sein de la paroi solide est donc

$$\dot{\sigma}_{paroi} = \int_0^{\delta} \dot{\sigma}_{cond}(y) dy$$

soit

$$\dot{\sigma}_{paroi} = \int_0^\delta k_s \left(\frac{T_c - T_f}{\delta} \right)^2 \frac{1}{T^2(y)} dy = k_s \left(\frac{T_c - T_f}{\delta} \right) \int_{T_f}^{T_c} \frac{dT}{T^2} = k_s \left(\frac{T_c - T_f}{\delta} \right) \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right)$$

ou encore

$$\dot{\sigma}_{paroi} = \varphi \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right) \quad (\text{B.1})$$

On retrouve bien l'expression (3.22) de la source d'entropie obtenue initialement sans que l'on ait eu connaissance des processus physiques de transfert d'énergie locaux au sein de la paroi solide.

Il est remarquable de noter que si un autre processus qu'un transfert conductif à travers une paroi solide devait permettre le transfert d'énergie entre les deux fluides (par exemple par rayonnement), il engendrerait des irréversibilités locales donnant lieu à la même source d'entropie.

B.2 Travail maximum récupérable pour un système fermé

Commençons par démontrer que le travail récupérable pour un *système fermé* est obtenu pour une transformation réversible.

Considérons une transformation infinitésimale *irréversible*. Les bilans d'énergie et d'entropie s'écrivent :

$$d\mathcal{E} = \delta W^{irrev} + \delta Q^{irrev}$$

$$d\mathcal{S} = \frac{\delta Q^{irrev}}{T} + \delta\sigma_S$$

où \mathcal{E} est l'énergie interne totale et $\delta\sigma_S \geq 0$ est la source d'entropie due aux irréversibilités ($\delta\sigma_S > 0$ ici puisque la transformation est supposée être irréversible).

On a alors

$$\delta W^{irrev} = d\mathcal{E} - T d\mathcal{S} + T \delta\sigma_S$$

ce qui montre que

$$\boxed{\delta W^{irrev} > d\mathcal{E} - T d\mathcal{S} = \delta W^{rev}}$$

Cette relation montre donc que le travail maximum récupérable est obtenu pour une transformation réversible.

On transforme le fluide pour l'amener de son état courant à son état en équilibre avec le milieu ambiant. On cherche à déterminer quel est le travail maximum récupérable lors d'une telle transformation. On vient de montrer que le travail est maximum lorsque la transformation est réversible. On considère donc une succession de transformations élémentaires réversibles au cours desquelles le travail maximum récupérable est donné par

$$\delta W^{max} = d\mathcal{E} - T d\mathcal{S}$$

Lors de cette transformation, de la chaleur δQ a été fournie au système. Une partie de cette chaleur peut être valorisée sous forme de travail. Le théorème de Carnot nous indique que le travail maximum pouvant être valorisé sous forme de travail est

$$\delta W_C^{max} = \delta Q^{rev} \left(1 - \frac{T_a}{T} \right)$$

Or, le bilan d'entropie donne (la transformation étant réversible) :

$$\delta Q^{rev} = T d\mathcal{S}$$

On a par conséquent :

$$\delta W_{total}^{max} = \delta W^{max} + \delta W_C^{max} = d\mathcal{E} - T_a d\mathcal{S}$$

Par intégration de cette relation entre l'état courant et l'état en équilibre avec le milieu ambiant, on obtient :

$$W_{total}^{max} = \mathcal{E}_a - \mathcal{E} - T_a (\mathcal{S}_a - \mathcal{S})$$

Par convention de signe, W est fourni au fluide. Comme on cherche à déterminer le travail fourni à l'extérieur (travail récupérable), on a

$$\boxed{W_{fourni}^{max} = -W_{total}^{max} = \mathcal{E} - \mathcal{E}_a - T_a (\mathcal{S} - \mathcal{S}_a)}$$