

vis à vis des autres variations (sauf bien entendu dans des cas spéciaux tels que les réacteurs d'avion, certains aubages de turbomachines ou organes de détente).

Dans ces conditions, la somme du travail reçu ou fourni et de la chaleur échangée avec l'extérieur par le composant est égale à la variation d'enthalpie du fluide qui le traverse.

Cette relation fondamentale explique pourquoi, dans les appareils industriels, il est pratiquement impossible de mettre en œuvre à la fois une forte puissance mécanique et un flux calorifique important.

- Les composants appelés à transférer de la chaleur d'un fluide à un autre nécessitent de grandes surfaces d'échange, les flux thermiques leur étant proportionnels. Des considérations techniques et économiques amènent à adopter des dispositifs purement statiques. Par exemple, de grands faisceaux de tubes en parallèle, parcourus intérieurement par un fluide pendant que l'autre circule à l'extérieur.  $\tau$  est alors nul en raison de l'absence de parois mobiles.
- Les machines réalisant la compression ou la détente d'un fluide ont une conception très compacte pour des raisons de poids, d'encombrement et de coût. Pour les mêmes raisons, elles tournent très vite (plusieurs milliers de tours par minute). Chaque parcelle de fluide y séjourne très peu de temps. Par ailleurs les coefficients d'échange thermique des gaz ont des valeurs faibles. Les courts temps de séjour, les petites surfaces de contact fluide-paroi, et les faibles coefficients d'échange font que l'échange de chaleur est minime et que le fonctionnement de ces machines est pratiquement adiabatique.
- Il existe une classe d'appareils où  $\tau$  et  $Q$  sont nuls tous les deux : ce sont les détendeurs statiques tels que vannes, filtres... La transformation correspondante s'appelle un "laminage" isenthalpique.

En résumé, l'application de (2.3.9) conduit aux conclusions suivantes :

- dans un échangeur de chaleur, la chaleur  $Q$  cédée ou fournie par un fluide à l'autre est égale à sa variation d'enthalpie  $\Delta h$  ;
- dans une machine adiabatique, le travail utile  $\tau$  est égal à la variation d'enthalpie du fluide  $\Delta h$  ;
- un laminage conserve l'enthalpie ( $\Delta h = 0$ ).

Pour le calcul des transformations, ces conclusions sont très importantes en pratique puisqu'elles indiquent que dans la plupart des composants des machines industrielles, les échanges thermiques et mécaniques sont découplés. Elles expliquent aussi pourquoi l'enthalpie est une fonction d'état très utilisée dans les transformations en système ouvert : la variation d'enthalpie du fluide correspond selon les cas à l'énergie mécanique ou thermique mise en jeu.

## 2.4 DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le premier principe postule l'équivalence des différentes formes d'énergie, mais il ne permet pas de prendre en compte un fait expérimental essentiel, qui est que, lorsqu'un système interagit avec son environnement, les transformations d'énergie qu'il subit ne peuvent s'effectuer que dans un sens privilégié, que l'on ne peut inverser sans modifier qualitativement le système.

Ainsi, la chaleur s'écoule naturellement d'un corps à température élevée vers un corps à basse température, mais l'inverse ne peut être réalisé qu'en utilisant une

machine thermique complexe appelée frigopompe ou pompe à chaleur, ou bien en utilisant un composant électrique à effet Peltier.

Le deuxième principe vient compléter le premier, en introduisant une fonction appelée l'entropie, qui permet de caractériser quantitativement les effets des irréversibilités qui prennent place dans un système et qui expliquent les phénomènes dont nous venons de parler.

Une présentation rigoureuse et générale du deuxième principe demande des développements significatifs du fait d'une part des précautions qu'il faut prendre dans l'écriture des postulats et l'explication de leurs liens avec l'expérience, et d'autre part des démonstrations qu'il faut effectuer.

Compte tenu des objectifs de cet ouvrage, elle ne se justifie pas ici, d'autant plus qu'au plan pratique, pour les calculs de thermodynamique appliquée que nous envisageons ici, l'intérêt principal que présente le deuxième principe peut se résumer en deux points :

- d'une part l'entropie est comme nous le montrerons la fonction d'état la plus directement liée à la chaleur  $Q$  échangée avec l'extérieur (par la relation simple  $\delta Q = T ds$ ). Elle intervient donc formellement dans de nombreuses équations gouvernant le fonctionnement des composants énergétiques ;
- d'autre part la génération d'entropie permet à elle seule de quantifier toutes les irréversibilités qui prennent place dans ces composants et à leur frontière, ce qui est fondamental.

C'est pourquoi nous avons retenu la présentation ci-dessous, suffisante pour notre propos, et qui présente l'avantage d'être assez courte à énoncer et simple à comprendre. Le lecteur intéressé par un exposé exhaustif du sujet pourra se référer à la bibliographie donnée à la fin de ce livre.

#### 2.4.1 DÉFINITION DE L'ENTROPIE

A toute phase sont attachées deux grandeurs  $T$  et  $s$ , dénommées respectivement "température thermodynamique" et entropie, jouissant des propriétés suivantes :

- $T$  est une fonction de la température seule, indépendante du système considéré
- $s$  est une fonction des variables d'état du système
- dans toute transformation élémentaire mettant en jeu un échange de chaleur  $\delta Q$  avec l'extérieur, on a  $\delta Q \leq Tds$ , l'égalité étant vérifiée si et seulement si la transformation est parfaite (non irréversible).

$$ds = \frac{\delta Q}{T} + d_{\text{js}} \quad (2.4.1)$$

$d_{\text{js}}$ , positif ou nul, est appelée "génération d'entropie".

(2.4.1) peut encore s'écrire

$$\delta Q + \delta \pi = Tds \quad (2.4.2)$$

$\delta \pi$  s'appelle le "travail non compensé" ou la "chaleur non compensée". Il est positif pour une transformation irréversible, et nul dans le cas contraire.

L'introduction *ex abrupto* de l'entropie peut surprendre et apparaître arbitraire. Pour essayer de l'expliquer de manière plus progressive, nous allons étudier le cas des gaz parfaits, dont l'équation d'état s'écrit, comme nous le verrons plus loin :

$$P v = r T$$

$r$  étant une constante dépendant du gaz ( $r = 287 \text{ J/kg}$  pour l'air),  $v$  étant le volume massique, et  $T$  la température exprimée en degrés Kelvin.

Cette équation résulte des lois de Gay-Lussac ( $\frac{P}{T} = \text{Cste}$  à volume donné),

et de Mariotte ( $Pv = \text{Cste}$  à température donnée).

Les propriétés thermiques des gaz parfaits résultent des lois de Joule, qui peuvent être énoncées sous la forme suivante :

- première loi : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.
- deuxième loi : la capacité thermique massique à volume constant  $c_v$  est une constante.

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dt}$$

Comme  $\delta Q = du + Pdv$ , on a :  $\delta Q = c_v dT + Pdv$ ,

En remplaçant  $P$  par sa valeur issue de l'équation d'état, il vient :

$$\delta Q = c_v dT + r T \frac{dv}{v}$$

Sous cette forme, on s'aperçoit immédiatement que  $1/T$  est un facteur intégrant, et que c'est manifestement le plus simple possible. Rappelons qu'en multipliant tous les termes d'une forme différentielle  $\delta y$  par un facteur intégrant  $I$ , on la transforme en une différentielle exacte.

$$\text{Posons } ds = \frac{\delta Q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + r \frac{dv}{v}$$

$ds$  étant une différentielle exacte, il vient :

$$s = c_v \ln(T) + r \ln(v) + \text{Cste.}$$

Les notions de température thermodynamique et d'entropie sont ainsi introduites de manière naturelle, l'entropie étant la fonction d'état la plus proche de la chaleur. Rien ne prouve cependant dans cette approche que ces notions garderont leur pertinence pour des gaz non parfaits. L'avantage de l'approche axiomatique du début de cette section est qu'elle permet ensuite de retrouver les propriétés des gaz parfaits comme cas particulier de la théorie générale.

#### 2.4.2 IRRÉVERSIBILITÉS

Les irréversibilités que l'on rencontre dans les installations énergétiques que nous considérons dans cet ouvrage, à l'exception de celles qui prennent place dans les réactions de combustion, peuvent être regroupées en deux grandes classes que nous présenterons succinctement :

- les irréversibilités mécaniques dues à la viscosité ;
- les irréversibilités par hétérogénéité de température.

### 2.4.2.1 Irréversibilités mécaniques

Les relations 2.2.2 et 2.3.5 permettent de calculer l'énergie mécanique reçue par un système ouvert ou fermé en l'absence d'irréversibilités. Lorsque les transformations ne sont plus réversibles, elles ne sont plus valables, et, dans le cas général, on ne dispose pas de relations différentielles aussi simples pour déterminer les échanges d'énergie mécaniques mis en jeu.

Le premier principe de la thermodynamique permet cependant de résoudre cette difficulté, comme nous allons le voir maintenant.

Considérons un système ouvert subissant une compression adiabatique irréversible, de l'état 1 à l'état 2', et tel que les variations d'énergie cinétique puissent être négligées (figure 2.4.1). Compte tenu du premier principe, comme  $Q = 0$ , on a :

$$\tau = h_{2'} - h_1$$

$h$  étant une fonction d'état, on est en droit de décomposer la variation d'enthalpie dans la compression irréversible comme la succession des deux variations correspondant aux transformations suivantes :

- une compression isentropique de 1 en 2 mettant en jeu le travail  $\tau_s = \int_1^2 v dP$
- un échauffement isobare fictif de 2 en 2' de valeur  $\pi$  correspondant aux irréversibilités

$$h_{2'} - h_1 = h_{2'} - h_2 + h_2 - h_1 = \tau_s + \pi = \int_1^2 v dP + \pi$$

En conclusion

$$\tau = \tau_s + \pi \quad (2.4.3)$$

$$\delta\tau = v dP + \delta\pi \quad (2.4.4)$$

Le raisonnement se transpose facilement à une détente irréversible, ainsi qu'aux systèmes fermés, pour lesquels on a :

$$W = W_s + \pi \quad (2.4.5)$$

$$\delta W = -P dv + \delta\pi \quad (2.4.6)$$

Ces relations se généralisent pour le cas où les énergies cinétiques ou les forces massiques doivent être prises en compte :

$$\delta\tau + \delta Q = dh + dK$$

$$\delta\tau = dh + dK - \delta Q$$

$$\delta\tau = dh + dK - (dh - v dP) = v dP + dK$$

Si les énergies cinétiques ne sont pas négligeables :  $\delta\tau = v dP + dK$

Si les forces massiques ne sont pas négligeables :  $\delta\tau = v dP + dK + g dz$

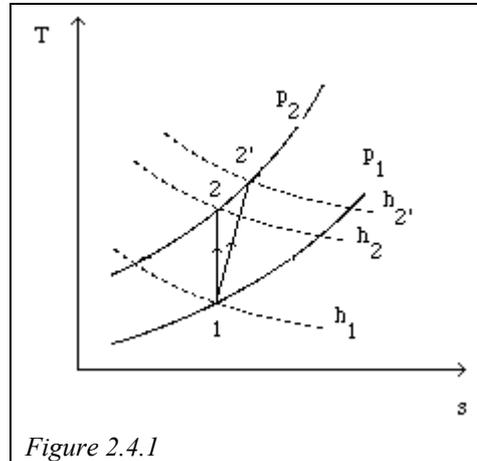


Figure 2.4.1

En présence d'irrégularités :  $\delta\tau = v dP + dK + g dz + \delta\pi$  (2.4.7)

Ces irrégularités internes donnent lieu à une augmentation d'entropie, qui peut être calculée par application du deuxième principe.

#### 2.4.2.2 Irrégularités par hétérogénéité de température

La deuxième grande source d'irrégularités que l'on rencontre dans les systèmes énergétiques considérés ici provient de la différence de température qui doit en pratique exister entre deux corps lorsqu'ils échangent de la chaleur. En effet, pour des raisons tant techniques qu'économiques, les surfaces d'échange entre ces corps sont nécessairement de dimension finie. Il est alors possible de montrer que l'échange de chaleur s'accompagne d'une augmentation d'entropie à la frontière entre les deux corps (à températures  $T_1$  et  $T_2$ ), donnée par la relation suivante :

$$d_i s = \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \delta Q \quad (2.4.8)$$

$\delta Q$  étant la chaleur absorbée par le corps 2. Ces irrégularités sont souvent qualifiées d'externes, car elles prennent place à la frontière du système considéré.

#### 2.4.3 EFFICACITÉ DE CARNOT DES MACHINES THERMIQUES

Les machines thermiques motrices ont pour but de transformer de la chaleur en énergie mécanique. Supposons que la chaleur à transformer soit fournie par une source extérieure, dite source chaude, dont la température  $T_1$  est fixe. Une seconde source, dite froide, est nécessaire pour évacuer les chaleurs dégagées. Sa température  $T_2$  est nécessairement inférieure à  $T_1$ .

Une machine thermique branchée entre ces deux sources fonctionne de la manière suivante : une masse fluide simple décrit une transformation fermée, ou cycle, au cours de laquelle elle échange avec la source chaude une chaleur  $Q_1$ , et avec la source froide une chaleur  $Q_2$ , et reçoit un travail effectif  $\tau$ .

En vertu du premier principe, on a :  $\tau + Q_1 + Q_2 = 0$  ou  $\tau = -Q_1 - Q_2$

L'efficacité  $\eta$  de la machine (souvent aussi appelée rendement thermique) est par définition le rapport inférieur à 1 du travail produit à la chaleur fournie par la source chaude :

$$\eta = \frac{|\tau|}{Q_1}$$

Pour que le cycle soit parfaitement réversible, il faut d'une part que la transformation s'effectue sans frottements, et d'autre part que les échanges de chaleur entre le fluide et les sources extérieures soient réversibles, et donc se fassent sans écart de température.

Par conséquent, pendant la phase de la transformation où le fluide reçoit la chaleur de la source chaude, il devra être à la température  $T_1$ , et pendant la phase où il cède de la chaleur à la source froide, il devra être à la température  $T_2$ .

Pendant les phases intermédiaires, où le fluide évolue entre ces deux températures, il ne doit recevoir aucune chaleur des sources, et, s'il ne se produit aucun échange interne, ce que nous supposons, les transformations doivent être des adiabatiques réversibles, c'est-à-dire des isentropiques.

On aboutit au cycle dit de Carnot (du nom de son inventeur). Sur le diagramme entropique ( $s, T$ ) (pour plus de détails, voir 2.6.6.1), il est représenté par le rectangle ABCD, décrit dans le sens des aiguilles d'une montre (figure 2.4.2).

- AB est un segment de l'isotherme  $T_1$  décrit de gauche à droite. Le fluide y reçoit de la chaleur (c'est une détente isotherme s'il s'agit d'un gaz parfait).
- CD est un segment de l'isotherme  $T_2$  décrit de droite à gauche. Le fluide y cède de la chaleur (c'est une compression isotherme s'il s'agit d'un gaz parfait).
- BC est un segment de l'isentropique  $s_2$  décrit de haut en bas (détente adiabatique réversible dans tous les cas).
- DA est un segment de l'isentropique  $s_1$  décrit de bas en haut (compression adiabatique réversible dans tous les cas).

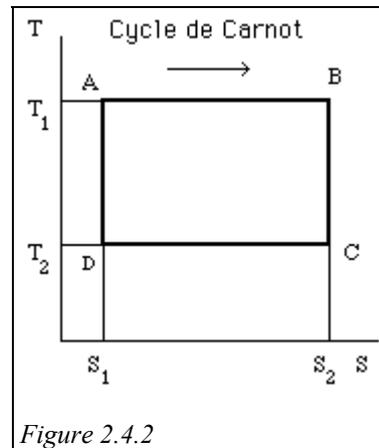


Figure 2.4.2

Le calcul de  $Q_1$ ,  $Q_2$  et  $\eta$  est immédiat pour le cycle considéré. On a en effet, pour une isotherme :

$$Q = \int T ds = T \Delta s \quad \text{Il vient :}$$

$$Q_{AB} = Q_1 = T_1 (s_2 - s_1) \quad \text{et} \quad Q_{CD} = Q_2 = T_2 (s_1 - s_2)$$

On notera en passant que ces deux équations se combinent pour donner la relation de Carnot-Clausius (2.4.9), qui montre que la mesure des températures thermodynamiques peut être ramenée à celle de quantités de chaleur :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.4.9)$$

Revenons au calcul des performances de notre cycle.

$$\tau = -Q_1 - Q_2 = (T_2 - T_1) (s_2 - s_1)$$

$$\eta = \frac{|\tau|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.4.10)$$

La relation (2.4.10), établie par Carnot en 1824, est sans doute, à juste titre, l'une des plus connues de la thermodynamique. Elle est d'une grande importance en pratique, compte tenu de ses implications :

- tout d'abord, avec les hypothèses qui ont été faites (cycle réversible sans frottements et transferts de chaleur sans écarts de température), il est facile de démontrer que cette efficacité est la plus élevée qui puisse être atteinte par une machine thermique à fluide simple fonctionnant entre les deux sources  $T_1$  et  $T_2$ . Il s'agit donc d'une limite maximale et les cycles réels ont généralement des efficacités nettement plus faibles.

- ensuite, l'efficacité de toutes les machines réversibles opérant entre les deux sources  $T_1$  et  $T_2$  est la même, et ne dépend que de leurs températures et non des fluides thermodynamiques mis en jeu.

C'est pour ces raisons que nous avons préféré parler d'efficacité, considérant comme certains auteurs que le terme de rendement généralement utilisé pour qualifier ce cycle limite n'est pas le plus approprié, et qu'il vaut mieux le réserver pour qualifier les performances d'une machine réelle comparativement à celles d'une machine idéale.

Dans ce qui précède, nous nous sommes intéressés à des machines thermiques motrices. Une seconde catégorie de machines thermiques est utilisée en cycle inverse, pour transférer de la chaleur d'une source froide à une source chaude, grâce à un apport d'énergie mécanique. On parle alors de cycle récepteur, ou plus communément de frigopompe ou de pompe à chaleur.

Le raisonnement précédent peut être transposé au cas de ces cycles inverses, et l'on peut montrer que l'efficacité maximale de ces cycles (aussi connue sous le nom de coefficient de performance) est égale à celle du cycle réversible, donnée par les équations 2.4.11 ou 2.4.12, selon que l'on s'intéresse à la chaleur échangée avec la source froide (frigopompes) ou bien avec la source chaude (pompes à chaleur) :

$$\eta = \frac{Q_2}{\tau} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (2.4.11)$$

$$\eta = \frac{Q_1}{\tau} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad (2.4.12)$$

#### 2.4.4 RELATIONS FONDAMENTALES POUR UNE PHASE

Compte tenu de (2.4.4) et (2.4.6) et en négligeant les énergies cinétiques mises en jeu, les expressions du premier principe s'écrivent :

$$du = \delta W + \delta Q = -Pdv + \delta Q + \delta \pi$$

$$dh = \delta \tau + \delta Q = vdP + \delta Q + \delta \pi$$

En remplaçant  $(\delta Q + \delta \pi)$  par  $Tds$  dans ces équations, on obtient immédiatement les identités suivantes, fondamentales dans les applications pratiques :

$$du = -Pdv + Tds \quad (2.4.13)$$

$$dh = vdP + Tds \quad (2.4.14)$$

#### 2.4.5 POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

L'étude du comportement le plus général d'un système nécessite que l'on connaisse deux de ses fonctions d'état, par exemple  $u$  et  $s$ , ou bien  $h$  et  $s$ , mais il peut être intéressant de rassembler en une seule fonction de variables d'état bien choisie tout le contenu des connaissances thermodynamiques.

##### 2.4.5.1 Énergie libre et enthalpie libre

On est amené à définir deux fonctions, l'une ou l'autre étant suffisante pour cela, appelées respectivement énergie libre  $f$  et enthalpie libre  $g$ , ou encore énergie libre de Helmholtz et enthalpie libre de Gibbs :

$$f(v,T) = u - Ts \quad (2.4.15)$$