

Lorsqu'on s'intéresse à un mélange de plusieurs constituants, l'équation d'équilibre à température et pression constantes devient, exprimée en grandeurs molaires (relation de Gibbs-Duhem) :

$$dG_{T,p} = \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (2.4.22)$$

n_i étant le nombre de moles du i ème constituant, et μ_i son potentiel chimique, égal pour un gaz idéal, à son enthalpie libre molaire partielle :

$$\mu_i = G(T, P_i) \quad (2.4.23)$$

L'équation (2.4.22) constitue la base du calcul de l'équilibre des réactions chimiques. Nous l'utiliserons au paragraphe 4.6.1.4 pour établir la loi d'Action de Masse.

2.5 EXERGIE

La théorie de l'exergie a pour objet de développer une méthode d'analyse intégrée qui englobe les deux premiers principes de la thermodynamique, et permette ainsi de tenir compte à la fois des quantités d'énergie mises en jeu et de leur qualité, ce que le premier principe ne permet pas de faire. Son intérêt est qu'elle fournit un cadre tout à fait rigoureux pour quantifier la qualité thermodynamique d'un système quelconque, ouvert ou fermé, en régime dynamique ou non.

Le premier à avoir introduit cette notion est G. Gouy, qui, à la fin du XIX^e siècle, a défini la notion d'énergie utilisable, aujourd'hui rebaptisée exergie par de nombreux auteurs. L'idée de base est de considérer qu'un système thermodynamique interagit avec son environnement, lequel se comporte comme un réservoir infini à température et pression constantes, et de composition fixée, ce qui signifie que le système étudié est suffisamment petit devant cet environnement pour ne pas le perturber.

Cet environnement servira par exemple de source froide pour un cycle moteur, ou de source chaude pour un cycle de réfrigération. Étant donné que l'état de l'environnement conditionne les performances du système étudié, la théorie de l'exergie permet d'en tenir compte implicitement lorsqu'on cherche à les calculer.

Dans le cadre de cet ouvrage, nous nous contenterons d'une présentation succincte (et donc non rigoureuse) et en régime permanent de l'analyse exergétique. Le lecteur désireux de s'engager plus à fond dans cette voie trouvera notamment dans l'ouvrage de L. Borel cité en bibliographie une théorie complète du sujet.

2.5.1 PRÉSENTATION DE L'EXERGIE POUR UN SYSTÈME MONOTHERME OUVERT EN RÉGIME PERMANENT

Soit un système ouvert fonctionnant en régime permanent échangeant de l'énergie avec son environnement supposé à température uniforme T_0 (figure 2.5.1).

L'équation énergétique est donnée par le premier principe (2.3.6) :

$$\Delta h + \Delta K = \tau + Q$$

et la production d'entropie par le deuxième principe :

$$Q + \pi = T_0 \Delta s \quad 0 \leq \pi$$

$$\Delta s - \frac{Q}{T_0} \geq 0$$

Si l'on fait l'hypothèse que toute la chaleur est fournie par l'environnement, et que T_0 est la température à la frontière du système ouvert, on peut éliminer Q en combinant ces deux équations, ce qui donne :

$$\tau = \Delta h + \Delta K - Q \geq \Delta h + \Delta K - T_0 \Delta s$$

$$-\tau \leq -(\Delta h + \Delta K - T_0 \Delta s)$$

Dans la plupart des cas, on peut négliger les variations d'énergie cinétique ΔK .

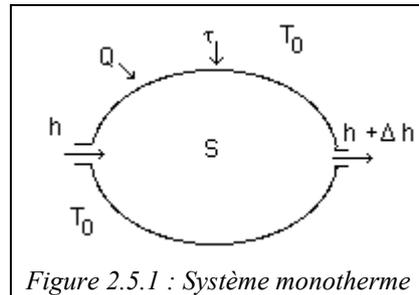


Figure 2.5.1 : Système monotheurme

Pour un système ouvert, on appelle généralement **exergie** la fonction $x_h = h - T_0 s$.

Le travail maximum que peut fournir le système est égal à la diminution de son exergie.

En pratique, le travail réel fourni par le système peut être inférieur à cette valeur. On définit la perte exergetique x_{hi} , comme étant égale à la différence entre le travail maximum possible et le travail réel fourni :

$$\Delta x_{hi} = (-\tau_{\max}) - (-\tau_{\text{réel}}) = (-\Delta x_h) - (-\tau_{\text{réel}})$$

$$\Delta x_{hi} = T_0 \Delta s - \Delta h - (-\tau_{\text{réel}})$$

Si le processus est de plus adiabatique,

$$(-\tau_{\text{réel}}) = -\Delta h \text{ et } \Delta x_{hi} = -\Delta x_h + \Delta h = T_0 \Delta s$$

On notera que cette dénomination n'est pas parfaitement satisfaisante, car on voit bien que, pour un système fermé, la définition de l'exergie amène à considérer la fonction $u - T_0 s$, de telle sorte que l'on est en présence d'une ambiguïté.

C'est pourquoi L. Borel propose de parler plutôt de coenthalpie et de coénergie.

Compte tenu du succès qu'a connu la notion d'énergie utilisable introduite par G. Gouy, très diffusée dans le monde anglo-saxon sous le nom d'availability, on pourrait aussi proposer de parler d'enthalpie utilisable ou d'énergie utilisable selon que l'on considère un système ouvert ou fermé.

Au delà de la question du vocabulaire, on remarquera que cette nouvelle fonction se caractérise par l'introduction d'une grandeur extérieure au système, T_0 . A ce titre, ce n'est plus une fonction d'état au sens strict. Toutefois, comme T_0 est généralement supposée constante, l'exergie est quelquefois présentée comme une combinaison linéaire de fonctions d'état.

Une autre remarque peut être faite à ce stade : l'exergie permet, par le biais de la multiplication de l'entropie par la température de l'environnement, d'exprimer les variations de cette fonction d'état dans une dimension et par des ordres de grandeur comparables à ceux auxquels l'ingénieur est habitué lorsqu'il fait des calculs énergétiques, ce qui facilite la compréhension physique des phénomènes considérés.

Enfin, comme nous le verrons ci-dessous, on réussit par cet artifice à éliminer formellement des calculs la source de chaleur "gratuite" représentée par l'environnement.

L'exergie permet d'évaluer la qualité des transformations réalisées dans les processus réels, par rapport aux évolutions idéales réversibles.

2.5.2 SYSTÈME OUVERT MULTITHERME EN RÉGIME PERMANENT

Soit un système ouvert qui échange du travail et de la chaleur avec n sources extérieures à températures constantes T_k , et l'environnement pris à la température T_0 (figure 2.5.2).

L'application du premier principe donne ici :

$$\Delta h + \Delta K = \tau + Q_0 + \sum_{k=1}^n Q_k$$

et la production d'entropie est donnée par le deuxième principe

$$\Delta s = \frac{Q_0}{T_0} + \sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{T_k} + \Delta s_i$$

Δs_i , positif ou nul, étant la génération d'entropie. En négligeant les variations d'énergie cinétique, il vient :

$$\Delta x_h = \Delta(h - T_0 s) = \tau + \sum_{k=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_k}\right) Q_k - T_0 \Delta s_i \quad (2.5.1)$$

ou encore, posant $\Delta x_{hi} = T_0 \Delta s_i \geq 0$:

$$\tau + \sum_{k=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_k}\right) Q_k - \Delta x_h - \Delta x_{hi} = 0 \quad (2.5.2)$$

τ représente le travail reçu par le système, Δx_h la variation d'exergie du fluide qui le traverse, et Δx_{hi} la dissipation d'exergie résultant des irréversibilités. On appelle facteur de Carnot le terme $\theta = 1 - T_0/T$. Il s'agit du facteur par lequel il faut multiplier une quantité Q de chaleur disponible à une température T pour obtenir la valeur de son exergie. Si on appelle chaleur utile (ou exergie-chaleur comme Borel) la quantité $x_q = \theta Q$, l'équation (2.5.2) se met sous la forme :

$$\tau + \sum_{k=1}^n \theta_k Q_k - \Delta x_h - \Delta x_{hi} = 0$$

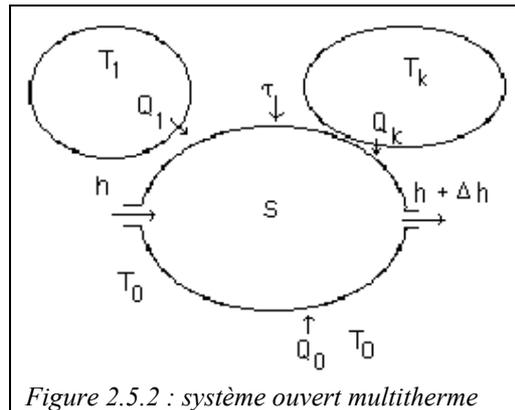


Figure 2.5.2 : système ouvert multitherme

$$-\tau = \sum_{k=1}^n x_{qk} - \Delta x_h - \Delta x_{hi} \quad (2.5.3)$$

Le travail moteur maximum que peut fournir un système ouvert est égal à la somme des exergies-chaleurs des sources avec lesquelles il échange de la chaleur, diminuée de la variation d'exergie du fluide qui le traverse et de l'exergie détruite du fait des irréversibilités.

2.5.3 APPLICATION À UNE MACHINE DITHERME RÉVERSIBLE

Soit une machine ditherme réversible cyclique fonctionnant entre une source à la température T_1 et l'environnement à température T_0 . Sur un cycle, on a : $\Delta x_h = 0$, $\Delta x_{hi} = 0$ (machine réversible)

L'application de la formule (2.5.3) donne : $-\tau = x_{q1} = \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) Q_1$

Si $T_0 < T_1$, $x_{q1} \geq 0$; le système reçoit de l'exergie-chaleur de la source chaude à T_1 , et la convertit en travail τ .

On retrouve ici le cycle de Carnot, d'efficacité $\eta = 1 - \frac{T_0}{T_1}$.

Si $T_0 > T_1$, $x_{q1} \leq 0$; le système cède de l'exergie-chaleur à la source froide à T_1 , en la prenant à la source chaude à T_0 . Pour cela, il faut lui fournir un travail τ . Il s'agit alors d'une frigopompe.

2.5.4 CAS PARTICULIER : ÉCHANGES THERMIQUES

SANS PRODUCTION DE TRAVAIL

Dans le cas particulier où il n'y a pas de production de travail, l'équation (2.5.3) peut se réécrire :

$$\Delta x_{hi} = \sum_{k=1}^n x_{qk} - \Delta x_h \quad (2.5.4)$$

L'exergie détruite dans le processus est égale à la somme des exergies-chaleurs des différentes sources, diminuée de la variation d'exergie du fluide qui traverse le système.

2.5.5 RENDEMENT EXERGÉTIQUE

L'exergie permet de définir rigoureusement la notion de rendement d'une installation, et donc de quantifier sa qualité thermodynamique : c'est le rapport des utilisations exergétiques aux ressources exergétiques. Il est toujours compris entre 0 et 1, et d'autant plus élevé que les irréversibilités sont faibles. Les ressources exergétiques correspondent à la somme de toutes les exergies que l'on a dû fournir au cycle en provenance de l'extérieur. Les utilisations exergétiques représentent le bilan net du cycle, c'est-à-dire la somme algébrique des exergies produites et consommées en son sein.

$$\eta = \frac{\text{utilisations exergétiques}}{\text{ressources exergétiques}} \quad (2.5.5)$$