



ECOLE  
POLYTECHNIQUE  
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

---

# Thermodynamique appliquée

## MECA-H-301

---

*Auteur :*  
Nicolas ENGLEBERT

*Professeur :*  
Gérard DEGREGZ

Année 2015 - 2016

# Appel à contribution

## Synthèse Open Source



Ce document est grandement inspiré de l'excellent cours donné par Gérard Degrez à l'EPB (École Polytechnique de Bruxelles), faculté de l'ULB (Université Libre de Bruxelles). Il est écrit par les auteurs susnommés avec l'aide de tous les autres étudiants et votre aide est la bienvenue ! En effet, il y a toujours moyen de l'améliorer surtout

que si le cours change, la synthèse doit être changée en conséquence. On peut retrouver le code source à l'adresse suivante

<https://github.com/nenglebert/Syntheses>

Pour contribuer à cette synthèse, il vous suffira de créer un compte sur *Github.com*. De légères modifications (petites coquilles, orthographe, ...) peuvent directement être faites sur le site ! Vous avez vu une petite faute ? Si oui, la corriger de cette façon ne prendra que quelques secondes, une bonne raison de le faire !

Pour de plus longues modifications, il est intéressant de disposer des fichiers : il vous faudra pour cela installer  $\text{\LaTeX}$ , mais aussi *git*. Si cela pose problème, nous sommes évidemment ouverts à des contributeurs envoyant leur changement par mail ou n'importe quel autre moyen.

Le lien donné ci-dessus contient aussi le README contient de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

## Licence Creative Commons

Le contenu de ce document est sous la licence Creative Commons : *Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0)*. Celle-ci vous autorise à l'exploiter pleinement, compte- tenu de trois choses :



1. *Attribution* ; si vous utilisez/modifiez ce document vous devez signaler le(s) nom(s) de(s) auteur(s).
2. *Non Commercial* ; interdiction de tirer un profit commercial de l'œuvre sans autorisation de l'auteur
3. *Share alike* ; partage de l'œuvre, avec obligation de rediffuser selon la même licence ou une licence similaire

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

**Merci !**

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.2	Concepts et définitions . . . . .	1
1.2.1	Système thermodynamique et volume de contrôle . . . . .	1
1.2.2	Points de vue macroscopique et microscopique . . . . .	1
1.2.3	Variables et états d'une substance . . . . .	1
1.2.4	Transformations et cycles . . . . .	2
1.2.5	Le volume massique . . . . .	2
1.2.6	La pression . . . . .	2
1.2.7	Égalité des températures . . . . .	3
1.2.8	Le principe zéro de la thermodynamique . . . . .	3
1.2.9	Les échelles de température . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Propriétés des substances pures</b>	<b>4</b>
3.1	Substances pures . . . . .	4
3.2	Équilibre des phases d'une substance pure . . . . .	4
3.3	Variables indépendantes d'une substance pure . . . . .	5
3.4	Équation d'état pour la phase vapeur d'une substance pure . . . . .	6
3.5	Tables de variables thermodynamiques . . . . .	6
3.6	Surfaces thermodynamiques . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Travail et chaleur</b>	<b>8</b>
4.1	Définition du concept de travail . . . . .	8
4.2	Travail à la frontière mobile d'un système contenant du fluide . . . . .	9
4.4	Remarques complémentaires sur le travail . . . . .	9
4.5	Définition du concept de chaleur . . . . .	10
4.6	Comparaison entre chaleur et travail . . . . .	10
<b>5</b>	<b>Le premier principe de la thermodynamique</b>	<b>11</b>
5.1	Transformations fermées (cycles) d'un système fermé . . . . .	11
5.2	Transformation ouvertes d'un système fermé . . . . .	12
5.3	L'énergie interne . . . . .	13
5.4	Analyse de problème . . . . .	13
5.5	L'enthalpie . . . . .	13
5.6	Les chaleurs massiques à volume constant et à pression constante . . . . .	14
5.7	L'énergie interne, l'enthalpie et les chaleurs massiques des gaz parfaits . . . . .	14
5.8	Le premier principe sous la forme d'une équation d'évolution temporelle . . . . .	15
5.9	Conservation de la masse pour les systèmes ouverts . . . . .	15
5.10	Le premier principe de la thermodynamique pour les systèmes ouverts . . . . .	16
5.11	Les systèmes ouverts en régime permanent . . . . .	17

5.12	La détente à travers une vanne et le coefficient de Joule-Thomson . . . . .	17
5.13	Systèmes uniformes avec écoulement uniforme . . . . .	18
<b>6</b>	<b>Le second principe de la thermodynamique</b>	<b>19</b>
6.1	Machines thermiques et réfrigérateurs . . . . .	19
6.2	Le second principe de la thermodynamique . . . . .	20
6.2.1	Équivalence des énoncés . . . . .	20
6.2.2	Impossibilité des mouvements perpétuels . . . . .	21
6.2.3	Classification et dégradation de l'énergie . . . . .	21
6.3	Les transformations réversibles . . . . .	21
6.4	Les sources d'irréversibilité . . . . .	21
6.4.1	Les frottements . . . . .	21
6.4.2	L'échange de chaleur entre deux sources . . . . .	22
6.5	Le cycle de Carnot . . . . .	22
6.6	Deux propriétés des cycles de Carnot . . . . .	22
6.7	L'échelle de température thermodynamique . . . . .	23
<b>7</b>	<b>L'entropie</b>	<b>24</b>
7.1	L'inégalité de Clausius . . . . .	24
7.2	L'entropie . . . . .	25
7.3	L'entropie d'une substance pure . . . . .	25
7.4	Les variations d'entropie au cours de transformations réversibles . . . . .	26
7.4.1	Le cycle de Carnot . . . . .	26
7.4.2	Le chauffage isobare . . . . .	26
7.5	Deux relations thermodynamiques importantes . . . . .	27
7.6	Transformations ouvertes irréversibles de systèmes fermés . . . . .	27
7.7	Le travail non compensé . . . . .	27
7.8	Le principe de l'accroissement de l'entropie . . . . .	28
7.9	L'entropie d'un solide ou d'un liquide . . . . .	29
7.10	L'entropie d'un gaz parfait . . . . .	29
7.11	La transformation polytropique réversible d'un gaz parfait . . . . .	29
7.12	Le second principe de la thermodynamique pour les systèmes ouverts . . . . .	29
7.13	Les systèmes ouverts en régime permanent et les systèmes ouverts avec écoulement uniforme . . . . .	30
7.14	Les transformations réversibles des systèmes ouverts en régime permanent . . . . .	30
7.15	Principe d'accroissement de l'entropie pour un système ouvert . . . . .	31
7.16	Les rendements . . . . .	31
<b>8</b>	<b>Irréversibilité et exergie</b>	<b>32</b>
8.1	Travail réversible et irréversibilité . . . . .	32
8.1.1	Systèmes fermés . . . . .	32
8.1.2	Systèmes ouverts en régime permanent . . . . .	33
8.1.3	Cas général : transformations instationnaires des systèmes ouverts . . . . .	33
8.2	Exergie et rendement exergetique des systèmes ouverts stationnaires . . . . .	34
<b>9</b>	<b>Les cycles thermodynamiques</b>	<b>35</b>
9.1	Introduction . . . . .	35
9.1.1	Travail réversible . . . . .	35
9.1.2	Diagramme entropique . . . . .	35
9.1.3	Diagramme du travail . . . . .	36

9.2	Cycles à vapeur . . . . .	36
9.2.1	Le cycle de Rankine . . . . .	36
9.2.2	Le cycle de Rankine-Hirn . . . . .	38
9.3	Cycles à gaz . . . . .	40



# Chapitre 1

## Introduction

### 1.2 Concepts et définitions

#### 1.2.1 Système thermodynamique et volume de contrôle

La première chose à savoir est qu'il faut définir la *frontière du système*, délimitant un *volume de contrôle*. Tout l'au delà de la frontière est le *milieu extérieur*.

La frontière définit des types de systèmes

1. **Fermé** : Si la frontière est imperméable (la matière ne peut la traverser)
2. **Isolé** : Si la frontière est imperméable et s'il n'y a aucun échange avec le milieu extérieur.
3. **Ouvert** : Si la frontière est traversée par un débit de masse.

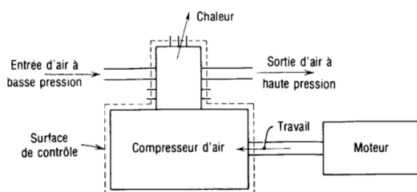


FIGURE 1.1

Par exemple, l'image ci-contre est un système ouvert car l'air rentre et sort (par les *sections d'entrée et de sortie*) (même si tout le système n'est pas traversé). On remarque que la frontière traverse ici l'arbre du moteur (pas d'échange de chaleur, mais d'énergie).

#### 1.2.2 Points de vue macroscopique et microscopique

Nous allons utiliser le point de vue macroscopique en ne s'intéressant qu'aux manifestations globales de l'ensemble des atomes. L'intérêt du macro est que l'on peut caractériser un système avec des senseurs (thermomètre, ...). Pour adopter ce point de vue, il est nécessaire de travailler avec un "grand" nombre de molécules ( $\approx 10^9$  atomes de gaz tiennent dans  $10^{-11} \text{ cm}^3$ ). Dans ces conditions, on peut décrire la matière comme un *milieu continu* : si on choisit un point et que que l'on se déplace,  $p$  et  $T$  vont varier de façon continue.

#### 1.2.3 Variables et états d'une substance

La matière peut se présenter selon différents *états*. Cet état thermodynamique est caractérisé par des *variables d'état* dont la valeur ne dépend que de l'état de la substance. Elles peuvent être

- **Intensives** ; peuvent se définir en tout point d'un système ( $p, T$ ).
- **Extensives** ; ne sont définies que pour un système dans son entièreté ( $m, V$ ).

On peut faire correspondre à une variable extensive une variable intensive massique, volumique ou encore molaire.

Un système uniforme est dit en *équilibre* si les variables restent constantes dans le temps.

### 1.2.4 Transformations et cycles

Lorsque les variables d'état sont modifiées, le système subit un *changement d'état*. La succession d'état est une *transformation* du système.

Considérons l'exemple du poids sur le piston. Le système est en équilibre (mécanique). Si l'évolution est suffisamment lente, on peut considérer que le système est en équilibre, les écarts entre l'équilibre et l'état intermédiaire étant infinitésimaux. Ces états sont en *quasi-équilibre*. Si hélas l'échange est trop rapide, la thermo est impuissante à décrire les états intermédiaires.

Notons que si une variable d'état reste constante, on la dénote par le préfixe "iso".

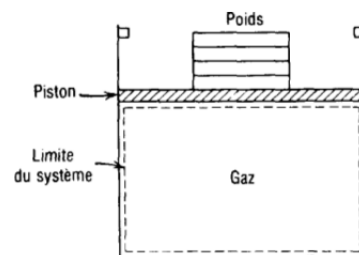


FIGURE 1.2

Si au cours d'une transformation, le système retrouve son état initial en passant par une succession d'états intermédiaires distincts on parle de *cycle*. Si l'état final diffère de l'initial, on parle de *transformation ouverte*.

### 1.2.5 Le volume massique

Si le système est uniforme, on note le volume massique

$$v = \frac{V}{m} \quad (1.1)$$

Si le système est non-uniforme, le volume en un point  $P$  est défini par

$$v = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta V}{\delta m} \quad (1.2)$$

où  $\delta m$  est la masse contenue dans le volume  $\delta V$  autour de  $P$ . On tend vers  $\delta V'$  et non vers zéro afin de garder nos  $10^9$  éléments et rester dans le cadre d'une vue macroscopique.

Le volume molaire<sup>1</sup> est quant à lui défini par

$$\bar{v} = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta V}{\delta n} \quad (1.3)$$

où  $\delta n$  est le nombre de moles contenue dans  $\delta V$ . La masse volumique,  $\rho$ , est l'inverse du volume massique.

### 1.2.6 La pression

Soit  $P$ , situé sur la surface  $S$  d'un volume contenant un fluide,  $\delta \vec{F}$  la force exercée sur un élément de surface d'aire  $\Delta \mathcal{A}$ . Si le fluide est en repos, cette force est normale et la pression  $p$  du fluide est définie par

$$p = \lim_{\delta \mathcal{A} \rightarrow \delta \mathcal{A}'} \frac{\delta F}{\delta \mathcal{A}} \quad (1.4)$$

Dans un fluide visqueux en mouvement, la force de surface n'est plus que normale. Néanmoins dans ce cours on négligera les effets de viscosités et tous les fluides seront parfaits.

Notons qu'on considère toujours la pression absolue (par rapport au vide). Attention donc aux pressions relatives qui prennent généralement  $P_{atm}$  comme référence : il ne faut pas oublier d'ajouter cette pression de référence à la pression indiquée pour les calculs !

1. Les grandeurs molaires sont surmontée d'un tiret.



### 1.2.7 Égalité des températures

Deux corps en contacts à températures différentes vont subir une variation de leurs propriétés observables (dimension, résistance électrique, indice de réfraction) jusqu'à atteindre l' *équilibre thermique*.

### 1.2.8 Le principe zéro de la thermodynamique

Il s'agit d'un postulat non démontrable par A. Sommerfeld (1956). Deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont aussi en équilibre thermique entre eux.

### 1.2.9 Les échelles de température

Le plus simple est de travailler avec des points fixe comme pour l'eau ( $0^\circ$  et  $100^\circ$ ). Il est parfois possible de définir une échelle de température indépendantes des propriétés d'un thermomètre : on parlera d' *échelle de température thermodynamique*.

## Chapitre 3

# Propriétés des substances pures

### 3.1 Substances pures

Une **substance pure** est une substance de composition chimique homogène et stable, par exemple l'eau liquide ou un mélange eau/glace. Même si ce n'est pas le cas pour l'air, en l'absence de réaction chimique et de changement de phase, on peut le considérer comme telle : **substance pseudo-pure**.

### 3.2 Équilibre des phases d'une substance pure

Considérons de l'eau dans un cylindre contenu par un piston, le tout à  $20^\circ\text{C}$ . Si je chauffe l'eau, la pression exercée sera toujours la même. Tant qu'il reste une goutte d'eau, la température ne dépasse pas les  $100^\circ\text{C}$  (pression et température constante), mais dès que celle-ci sera weg le gaz pourra se dilater et la température augmenter.

**Attention !** Ceci illustre bien que durant un changement de phase, l'échange d'énergie n'est *pas* lié à l'augmentation de la température ! Ce n'est pas parce que cela ne chauffe pas que de l'énergie n'est pas dépensée : le changement de phase en consomme.

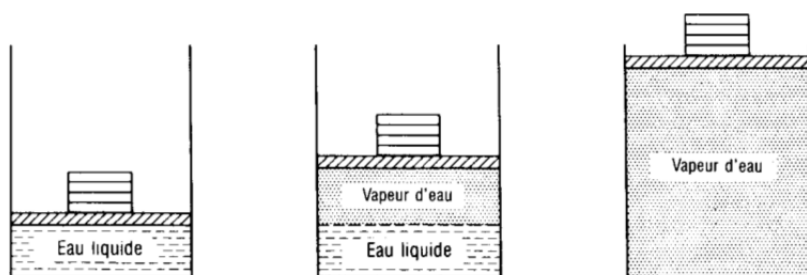


FIGURE 3.1 – Si l'on fait varier la pression pour  $T$ , la pression de saturation est celle où l'on passe de l'état liquide à vapeur (Spoil : loi de Clapeyron)

On définit alors

**Température de saturation** Température à laquelle la vaporisation se produit pour une pression donnée

**Pression de saturation** La même chose, mais pour une température donnée.

**Courbe de vaporisation** Relation fonctionnelle liant pression et température.

Tant que l'on parle de saturation, un **liquide saturé** est une substance à l'état liquide dans les conditions  $(p, T)$  de saturation. Une substance à l'état liquide à une température inférieure à la température de saturation à la pression donnée (et par conséquent à une pression supérieure à la pression de saturation à la température donnée) est appelée **liquide refroidi** ou **comprimé**.

On peut également s'amuser à définir le **titre en vapeur**  $x = m_v/m$  où  $m$  est la masse totale et  $m_v$  la masse de vapeur. On parlera de **vapeur saturée** lorsqu'un état vapeur est dans les conditions de saturation et de **vapeur surchauffée** lorsque l'état vapeur est à température supérieure à la température de saturation.

*Par exemple*, un liquide est saturé lorsqu'il bout. Au moment où il est totalement évaporé, on sera en vapeur saturée.

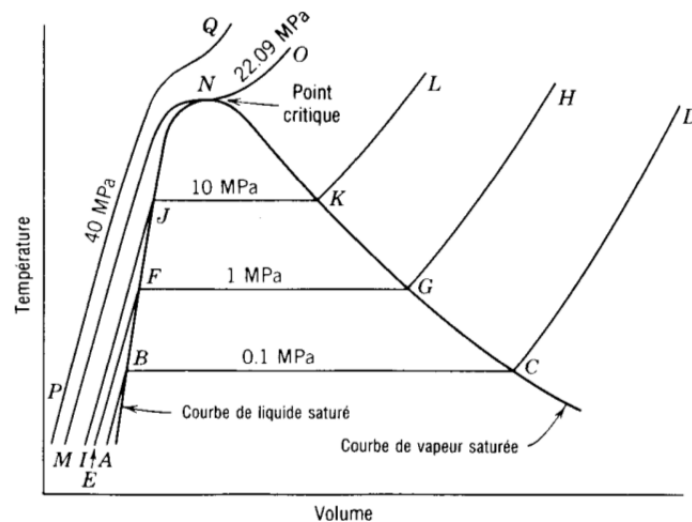


FIGURE 3.2 –  $AB$  : chauffage de l'eau,  $BC$  : vaporisation,  $CD$  : chauffage vapeur.

Si l'on augmente la pression, on obtient la courbe  $EFGH$ . Pour une pression encore plus élevée, l'étape de vaporisation à température constante n'est plus (RIP) :  $N$  est un point d'inflexion, c'est le **point critique**. Après la pression critique ( $PQ$ ) l'évolution de la température est continue et on ne peut plus distinguer la phase liquide de la phase vapeur.

En partant de la glace à  $0,26 \text{ kPa}$ <sup>1</sup>, la température s'élève jusqu'à  $-10^\circ\text{C}$  puis le liquide passe directement en vapeur : **sublimation**. Le **point triple** marque la frontière entre les processus de fusion, d'évaporation et de sublimation.

Notons qu'une substance peut exister sous plusieurs phases solides : un changement d'une telle phase à une autre est une transformation **allotropique**.

### 3.3 Variables indépendantes d'une substance pure

Une propriété des substances pures est que l'on peut décrire leur état à partir de **deux** variables indépendantes. Notons que sur une courbe de changement de phase,  $p$  et  $T$  ne sont pas indépendants : on décrit un état saturé par  $p, x$  ou  $p, v$ .

1. Pour de la glace à  $0,1 \text{ MPa}$ , elle fond puis s'évapore pas de stress.

### 3.4 Équation d'état pour la phase vapeur d'une substance pure

On ne la présente plus (valable aux faibles masses volumiques) :

$$p\bar{v} = \bar{R}T \quad (3.1)$$

où  $\bar{R} = 8.314 \frac{kJ}{mole.K}$ . En divisant cette équation par la masse molaire, on obtient la forme massique  $p\bar{v} = RT$  où  $R = \bar{R}/M$ .

A l'aide du facteur de compressibilité, on peut évaluer sa validité :

$$Z = \frac{p\bar{v}}{RT} \quad (3.2)$$

dont l'écart avec l'unité représente la déviation entre le cas parfait et le réel.

EXEMPLE. Pour l'azote :

- $Z \rightarrow 1$  si  $p \rightarrow 0$ .
- Si  $p = 4MPa$ ,  $Z \searrow$  si  $T \searrow$ . Ceci est dû au fait que les molécules sont assez proches pour que les forces d'attraction intermoléculaires prennent de l'importance.
- Si  $p > 30MPa$ , la masse volumique est plus faible que celle donnée par la loi : les distances intermoléculaires sont si faibles que les forces intermoléculaires sont répulsives.

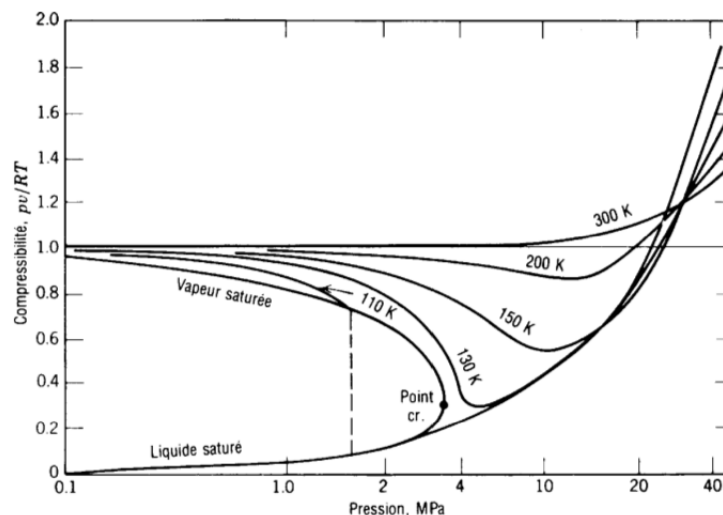


FIGURE 3.3 – Compressibilité de l'azote

Ce diagramme est valable pour tous les autres gaz : on le définit comme le *diagramme de compressibilité généralisé*.

Comme tous les gaz ne sont pas comme moi, on a proposé plusieurs généralisations :

$$\begin{array}{ll} \text{Van der Waals} & \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \\ \text{Viriel} & Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} \\ \text{Redlich-Kwong} & p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \end{array} \quad (3.3)$$

### 3.5 Tables de variables thermodynamiques

Voir séance d'exercices

### 3.6 Surfaces thermodynamiques

Une substance pure se décrit avec deux variables, on peut le représenter en surface si l'on en ajoute une troisième (par exemple  $p, v$  et  $T$ ). Lorsqu'une seule phase est présente la surface est incurvée alors qu'elle est réglée lorsqu'il s'agit d'un mélange. Diverses courbes isothermes sont également représentée.

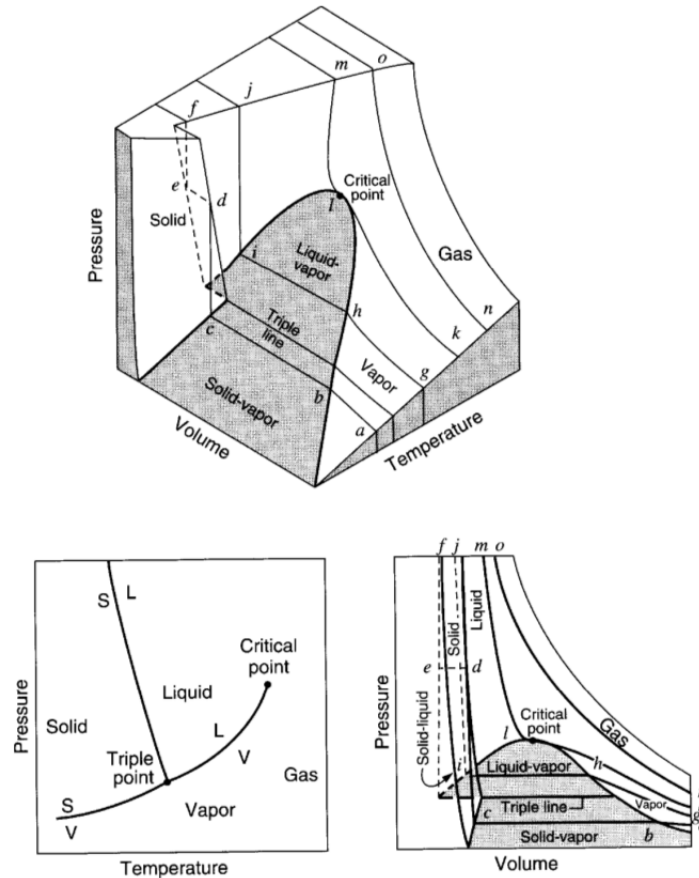


FIGURE 3.4 – Surfaces thermodynamiques

# Chapitre 4

## Travail et chaleur

### 4.1 Définition du concept de travail

Si un point matériel se déplace le long d'une courbe 1-2 dans un champ de force  $\vec{F}$ , le travail vaudra

$$W = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{x} \quad (4.1)$$

Généralisons pour les systèmes thermodynamiques :

**A retenir :** Un système échange du travail avec le milieu extérieur lorsque l'action du système sur le milieu extérieur peut se réduire au déplacement d'une masse dans le champ de pesanteur.

Déplacer un poids n'est pas nécessaire, il faut que l'action soit équivalente à celle-ci <sup>1</sup>.

EXEMPLE. Comme on peut remplacer le ventilateur par une poulie, le moteur effectue bien un travail et interagit avec le monde extérieur.

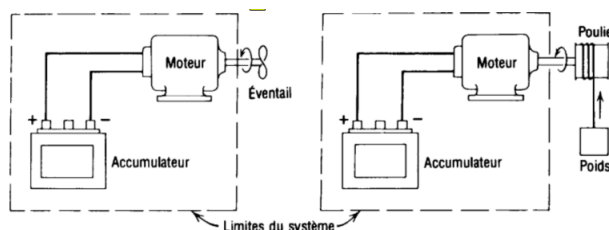


FIGURE 4.1 – Ceci constitue bien un travail : couple et déplacement angulaire.

EXEMPLE. Dans ce cas, seul le courant passe la frontière. Si par la pensée on connecte les fils à un moteur idéal, la présence de courant va générer un travail. Comme il peut être rendu équivalent au déplacement d'un poids, il y a donc échange de travail.

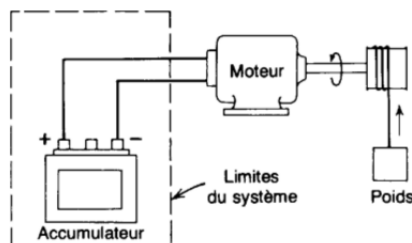


FIGURE 4.2

1. Par convention, un travail est vu comme positif lorsqu'il est reçu par le système.

## 4.2 Travail à la frontière mobile d'un système contenant du fluide

On a vu le cas d'un arbre tournant, d'un courant : intéressons-nous maintenant l'échange de travail à la frontière mobile d'un fluide compressible.

Si on retire un poids infinitésimal, le piston va monter de  $dL$ . La force exercée par le piston valant  $F = pA$ , le travail fourni par le système au cours de ce déplacement vaut

$$\delta W^* = pAdL = pdV$$

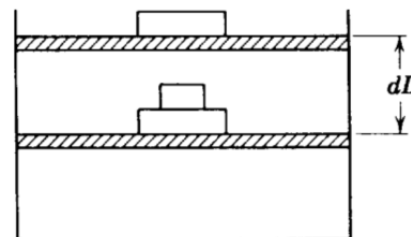
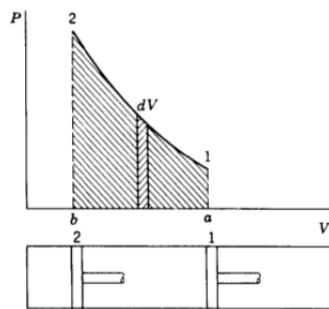


FIGURE 4.3 (4.2)

En intégrant cette relation, on obtiendra le travail d'une transformation quasi-statique. Si l'on connaît la courbe de compression dans un diagramme  $p - V$ , le calcul de  $W$  ne sera rien d'autre que l'aire sous la courbe entre 1 et 2.

Attention tout de même :



- Résultat valable ssi la transformation est quasi-statique !
- Cette expression ne concerne que cette forme de travail, pas question de l'utiliser avec un ventilateur !

La compression de 1 à 2 peut se faire de multiple façon : elle dépend des états initial et final mais aussi du chemin intermédiaire. Par contre, la variation du volume est indépendante du chemin parcouru :  $dV$  est une différentielle exacte alors que  $dW = -pdV$  ne l'est pas  $\Rightarrow$  le volume est une variable d'état, pas le travail.

FIGURE 4.4 – Courbe de compression

## 4.4 Remarques complémentaires sur le travail

Le travail échangé ne peut intervenir **qu'aux** frontières du système.

EXEMPLE. Considérons la rupture d'une membrane séparant un volume d'un gaz du vide. Lorsqu'elle se trouve, le gaz se répand dans tout le réservoir. Dans la situation où l'on considère le gaz et le vide comme système (a), la frontière n'a pas bougé : travail nul.

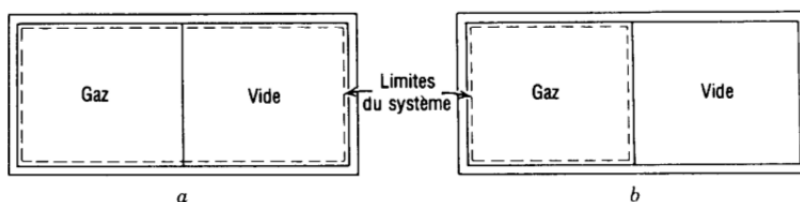


FIGURE 4.5

Cependant, si l'on considère comme système le gaz seul (b), une variation de volume se produit et on a envie de dire  $W = -\int_1^2 pdV$  et de perdre alors toute crédibilité ! Il ne s'agit **pas** d'une transformation quasi-statique, l'expression ne s'applique pas<sup>2</sup>.

2. En réalité, comme il n'y a pas de résistance aucun travail n'est échangé. Cependant, si l'on place une turbine il sera possible d'obtenir un travail sans variation de volume.

## 4.5 Définition du concept de chaleur

En mettant deux corps en contact, ils vont subir une transformation pour atteindre l'équilibre thermique : il y a du avoir un *transfert d'énergie*. La **quantité de chaleur** est la forme d'énergie transférée durant un tel processus : l'énergie transformée à la frontière d'un système sous l'effet d'une différence de température.

Cette définition implique qu'un système contient de l'énergie, mais qu'elle ne se manifeste que lors d'un transfert à travers la frontière.

On note la chaleur  $Q$ . Quand  $Q = 0$ , la transformation est dite *adiabatique*. Cette chaleur dépend du chemin parcouru, impliquant que l'expression ci-dessous n'est pas une différentielle exacte

$${}_1Q_2 = \int_1^2 \delta Q \quad (4.3)$$

## 4.6 Comparaison entre chaleur et travail

Trois similitudes importantes :

1. Les deux ne sont mis en évidence que lors d'une transformation. Un système ne contient ni chaleur, ni travail mais il peut en échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de travail et de chaleur.
2. Les deux ne sont observés que aux frontières.
3. Les deux dépendent du chemin parcouru.



## Chapitre 5

# Le premier principe de la thermodynamique

Également connu sous le doux nom de *principe de conservation de l'énergie*, il s'agit d'un postulat fondamental qui ne se démontre pas.

### 5.1 Transformations fermées (cycles) d'un système fermé

Soit le système fermé ci-dessous :

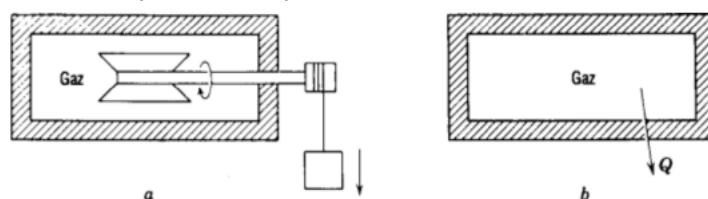


FIGURE 5.1

On travaille en deux temps :

1. On fournit un travail  $W$  au système.
2. On le laisse revenir à son état initial par échange de  $Q$ .

Ces deux transformations constituent un cycle. Le premier principe postule que

**A retenir :** Le travail  $W$  et la chaleur  $Q$  échangés au cours d'un tel cycle sont proportionnels, la constante de proportionnalité étant toujours la même.

$$JQ = W \quad \Leftrightarrow \quad J \oint \delta Q = \oint \delta W \quad (5.1)$$

où  $J$ , la constante de  $\propto$  dépend des unités utilisées.

Si  $Q$  et  $W$  sont dans la même unité, cette constante vaut -1 et l'expression du premier principe devient

$$\oint (\delta Q + \delta W) = 0 \quad (5.2)$$

## 5.2 Transformation ouvertes d'un système fermé

Soit un système fermé subissant un cycles formé de deux transformations successives  $A$  et  $B$ . En vertu du premier principe :

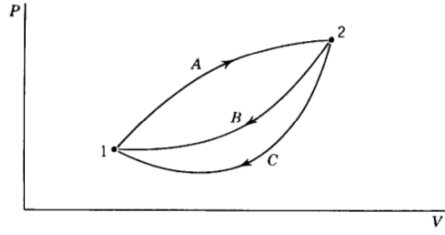


FIGURE 5.2

$$\oint (\delta Q + \delta W) = \int_1^2 (\delta Q + \delta W)_A + \int_2^1 (\delta Q + \delta W)_B = 0 \quad (5.3)$$

De même, pour le cycle formé par  $A$  et  $C$  :

$$\int_1^2 (\delta Q + \delta W)_A + \int_2^1 (\delta Q + \delta W)_C = 0 \quad (5.4)$$

Par soustraction, on en déduit que

$$\int_1^2 (\delta Q + \delta W)_B = \int_1^2 (\delta Q + \delta W)_C \quad (5.5)$$

Les chemins  $B$  et  $C$  sont arbitraires, l'intégrale est indépendante du chemin parcouru :  $(\delta Q + \delta W)$  est une différentielle exacte que l'on désigne :

$$dE = \delta Q + \delta W \quad (5.6)$$

où  $dE$  est l'**énergie du système**. En intégrant de l'état 1 à l'état 2, on obtient

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = E_2 - E_1 \quad (5.7)$$

Cette énergie peut être cinétique, potentielle, chimique, ... En thermodynamique, on sépare les énergies cinétiques et potentielles des autres<sup>1</sup> qui sont regroupées dans une variable  $U$ , l'**énergie interne**.

$$dE = dU + dE_{cin.} + dE_{pot.} \quad (5.8)$$

La forme différentielle du premier principe s'exprime :

$$\delta Q + \delta W = dU + dE_{cin.} + dE_{pot.} \quad (5.9)$$

Après substitution des expressions bien connues grâce aux cours de *Mécanique rationnelle I/II* :

$$\delta Q + \delta W = d\left(\frac{mc^2}{2}\right) + d(mgz) \quad (5.10)$$

En intégrant entre les états initial et final (si  $g$  est constante)

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = U_2 - U_1 + m\frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + mg(z_2 - z_1) \quad (5.11)$$

Ces équations n'informent que sur les variations d'énergie qui sont donc définies à une constante près.

1. Car elles dépendent du référentiel et s'expriment en fonction de la masse, de la vitesse et des coordonnées dans ce référentiel.

## 5.3 L'énergie interne

La variable  $U$  est extensive et on peut dès lors lui associer une variable intensive, l'énergie interne massique  $u$ . Comme on peut décrire l'état d'une substance pure par deux variables indépendantes, l'énergie interne est liée aux autres variables par une relation d'état ce pourquoi cette grandeur apparaît à côté d'autres variables dans les tables.

En zone de saturation, on lie  $U$  au titre vapeur et massique :

$$U = U_l + U_g \quad \rightarrow \quad mu = m_l u_l + m_g u_g \quad (5.12)$$

En divisant par la masse  $m$

$$u = (1 - x)u_l + xu_g = u_l + x(u_g - u_l) \quad (5.13)$$

## 5.4 Analyse de problème

Voici la sainte marche à suivre en TP pour réussir son examen. Il faut apporter une réponse à :

1. Quel est le système ? Tracer les frontières. Ouvert ? Fermé ?
2. État initial ? État final ?
3. Transformations ? Variables constantes ?
4. Utile de représenter la transformation ?
5. Quel modèle décrit cette substance ?<sup>2</sup>
6. Échangés aux frontières ?
7. Stratégie à adopter ?

## 5.5 L'enthalpie

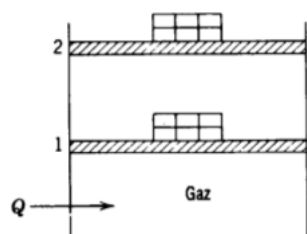


FIGURE 5.3

Soit une transformation quasi-statique isobare d'un système fermé. Par le premier principe

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = U_2 - U_1 \quad (5.14)$$

Comme c'est une transformation quasi-statique d'un système fermé à frontière mobile ( $p = cste$ ) :

$${}_1W_2 = - \int_1^2 p dV = -p(V_2 - V_1) \quad (5.15)$$

Par substitution

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \quad (5.16)$$

La chaleur échangée est ici égale à la variation de  $U + pV$  qui, comme constitué de variables d'état est une variable d'état, l' **enthalpie** :

$$H \equiv U + pV, \quad h = u + pv. \quad (5.17)$$

La quantité de chaleur échangée par une transformation isobare quasi-statique est égale à la variation d'enthalpie. L'enthalpie n'a de sens physique que dans ce cas, mais son expression est toujours valable. Dans la zone de saturation, l'enthalpie massique dépend lui aussi du titre en vapeur :

$$h = (1 - x)h_l + xh_g = h_l + x(h_g - h_l) \quad (5.18)$$

2. Une erreur fréquente est d'utiliser un modèle de gaz parfait  $U(T)$  pour un changement de phase (variation de  $U$ , mais pas de  $T$ ).

## 5.6 Les chaleurs massiques à volume constant et à pression constante

Les chaleurs massiques sont des *coefficients thermodynamiques* : des dérivées partielles de variables primaires par rapport à d'autres. Ce sont des variables d'état.

La chaleur massique à volume constant vaut

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\delta q}{\delta T} \right)_v \quad (5.19)$$

où  $v$  signifie à volume massique constant. C'est bien une variable indépendante de  $T$  : on a deux variables indépendantes, ce qui est nécessaire pour décrire une substance pure.

Il est possible d'interpréter physiquement cette grandeur (d'où la seconde égalité ci-dessus) :

$$du = \delta q + \delta w = \delta q - p dv = \delta q \quad (5.20)$$

On peut semblablement définir la chaleur massique à pression constante :

$$c_p = \left( \frac{\delta q}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\delta h}{\delta T} \right)_p \quad (5.21)$$

Quelques remarques (trois, pour être précis)

1. Comme ce sont des variables d'état, elles sont indépendantes de la transformation (fournir 100J de travail ou chaleur est équivalent)
2. Elles ne concernent que le travail de compression.
3. Pour les solides  $pv \rightarrow 0$  :  $c_p \approx c_v$ . De plus, pour pas mal de transfo. on peut admettre que la chaleur massique est constante afin d'avoir

$$h_2 - h_1 \approx h_2 - u_1 = c(T_2 - T_1) \quad (5.22)$$

## 5.7 L'énergie interne, l'enthalpie et les chaleurs massiques des gaz parfaits

Joule avec l'*expérience de Joule* (sisi j'te jure) a découvert une relation liant  $U$  aux autres variables.

Considérons deux récipient connectés par une vanne, immergés dans un réservoir d'eau isolé.  $A$  est rempli d'un gaz à haute pression,  $B$  est vide et on attend l'équilibre thermique. Une fois que c'est le cas, on ouvre la vanne pour avoir égalité des pression :

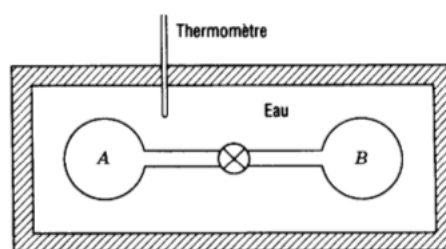


FIGURE 5.4

- La transfo du système gaz s'effectue sans échange de  $W$ .
- Durant la transfo.  $T_{eau}$  ne varie pas : pas d'échange de chaleur

Du fait que  $T_{eau}$  soit inchangée, c'est pareil pour  $T_{gaz}$  au cours de la transfo  $\rightarrow$  pas de chaleur échangée, pas de travail échangé ; pas de variation d'énergie interne.  $U_{gaz}$  ne dépend pas de la pression, mais **uniquement** de  $T$  :  $u = f(T)$ .

COROLLAIRE :

- Les chaleurs massiques à volume constant ne sont fonction que de  $T$ .
- L'enthalpie n'est fonction que de  $T$ .
- La chaleur massique à pression constante n'est fonction que de  $T$ .

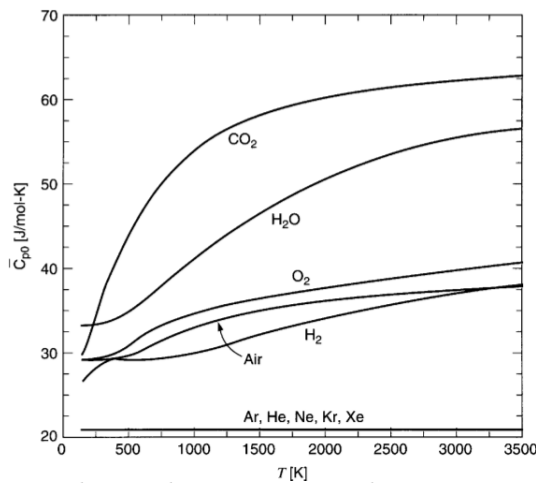
$U$  est soumise à plusieurs contributions dues au mouvement des molécules et de leur nuage électronique. On parle ici des degrés de

**Translation**  $e_{tr} = \frac{3}{2}RT$

**Rotation**  $e_{rot} = RT \left(1 - \frac{\theta_R}{\theta_R + 3T}\right)$  où  $\theta_R$  est la température de rotation de la molécule.

**Vibration**  $e_{vib} = R_s \frac{\theta_V}{e^{\frac{\theta_V}{T}} - 1}$  où  $\theta_V$  est la température de vibration de la molécule.

**Nuage électronique** Pas d'expression analytique simple : expérimental.



Pour la plupart des gaz,  $\theta_R$  est très faible :  $e_{rot} \approx RT$ . L'hydrogène est cependant une exception. Les température de vibration pour une molécule diatomique est en général bien plus élevée que la température ambiante, impliquant une énergie vibrationnelle nulle. Toujours à température ambiante, le nuage électronique est dans son état fondamental et ne joue pas.

— Gaz monoatomiques :  $\bar{c}_p = \frac{5}{2}\bar{R}$

— Gaz diatomiques :  $\bar{c}_p = \frac{7}{2}\bar{R}$

— Gaz polyatomiques :  $\bar{c}_p > \frac{7}{2}\bar{R}$

Rappelons que pour un gaz parfait,  $c_p = c_v + R$ .

Pour les applications, trois choix :

1. On considère les chaleurs massiques constantes (bien pour les gaz monoatomiques).
2. On utilise une relation empirique.
3. On utilise les tables.

## 5.8 Le premier principe sous la forme d'une équation d'évolution temporelle

Divisons la forme différentielle du premier principe  $\delta Q + \delta W = dU + dE_{cin.} + dE_{pot.}$  par  $dt$ , le temps infinitésimal entre deux états successif :

$$\frac{d}{dt} (U + E_{cin.} + E_{pot.}) = \frac{\delta Q}{dt} + \frac{\delta W}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (5.23)$$

où  $\dot{Q}$  et  $\dot{W}$  sont les taux de transfert de chaleur et la puissance fournie au système.

## 5.9 Conservation de la masse pour les systèmes ouverts

Aux facteurs relativistes près, la masse est constante. On va en déduire les implications sur un système ouvert en général. La frontière de celui-ci **est une surface fermée** dont certaines parties peuvent être mobiles et/ou être le siège d'échange de chaleur, travail avec le milieu extérieur.

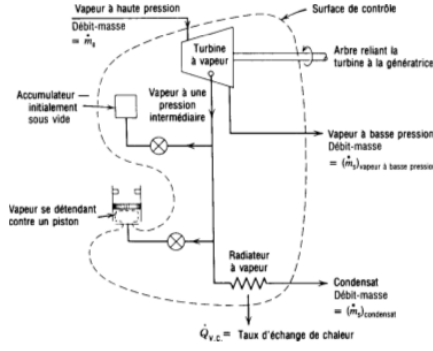


FIGURE 5.5

Soit le système fermé  $F$  constitué de la matière dans le système ouvert  $O$  au moment initial : système fermé  $\rightarrow$  masse cste. Comme  $m_F = \int_{V_F} \rho dV$ , on a

$$\frac{dm_F}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V_F} \rho dV = 0 \quad (5.24)$$

On peut utiliser les règles dérivatives d'intégrales :

$$\frac{dm_F}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V_F} \rho dV = \int_{V_F} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \oint_{S_F} \rho \vec{b}_F \cdot \vec{n} dS = 0 \quad (5.25)$$

où  $\vec{b}_F$  est le vecteur vitesse de déplacement de la frontière du volume  $V_F$  : cette vitesse est celle de la matière,  $c$ , le système étant fermé.

Similairement, la dérivée par rapport au temps de la masse dans le système ouvert  $O$  vaut

$$\frac{dm_O}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V_O} \rho dV = \int_{V_O} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \oint_{S_O} \rho \vec{b}_O \cdot \vec{n} dS \quad (5.26)$$

On peut combiner ces deux expressions sachant qu'initialement  $V_F = V_0$  et  $S_F = S_0 = S$  :

$$\frac{dm_F}{dt} = \frac{dm_O}{dt} + \oint_S \rho (\vec{c} - \vec{b}_O) \cdot \vec{n} dS = 0 \quad (5.27)$$

Pour toute partie  $\Sigma$  de la surface  $S$

$$\oint_{\Sigma} \rho (\vec{c} - \vec{b}_O) \cdot \vec{n} dS = \dot{m} (= q_m) \quad (5.28)$$

est le débit traversant cette partie. Avec  $s$  pour sortie et  $e$  pour "entre mon enfant", on a l'équation de continuité :

$$\frac{dm_O}{dt} + \sum \dot{m}_s - \sum \dot{m}_e = 0 \quad (5.29)$$

où  $dm_0/dt = 0$  en régime permanent, exprimant l'égalité entre les débits entrants et sortants.

## 5.10 Le premier principe de la thermodynamique pour les systèmes ouverts

On considère toujours le même système  $F$  de la section précédente, mais cette fois on va lui appliquer la forme temporelle du premier principe :  $\frac{d}{dt} (U + E_{cin.} + E_{pot.}) = \dot{Q} + \dot{W}$ .

On peut ré-écrire le principe sous forme intégrale et appliquer la dérivation :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (U + E_{cin.} + E_{pot.})_F &= \frac{d}{dt} \int_{V_F} \rho \left( u + \frac{c^2}{2} + gz \right) dV \\ &= \int_{V_F} \frac{d}{dt} \left\{ \rho \left( u + \frac{c^2}{2} + gz \right) \right\} dV + \oint_{S_F} \rho \left( u + \frac{c^2}{2} + gz \right) \vec{c} \cdot \vec{n} dS \end{aligned} \quad (5.30)$$

Comme à la section précédente, on fait de même pour le calcul du taux de variation de l'énergie totale du système ouvert  $O$  :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (U + E_{cin.} + E_{pot.})_O &= \frac{d}{dt} \int_{V_O} \rho \left( u + \frac{c^2}{2} + gz \right) dV \\ &= \int_{V_O} \frac{d}{dt} \left\{ \rho \left( u + \frac{c^2}{2} + gz \right) \right\} dV + \oint_{S_O} \rho \left( u + \frac{c^2}{2} + gz \right) \vec{b}_O \cdot \vec{n} dS \end{aligned} \quad (5.31)$$

On peut réécrire l'une avec la précédente, comme à la section d'avant (on suppose des propriétés uniformes pour les sections  $e$  et  $s$ )

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_F &= \frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_O + \oint_S \rho \left(u + \frac{c^2}{2} + gz\right) (\vec{c} - \vec{b}_0) \cdot \vec{n} dS \\ &= \frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_O + \sum \dot{m}_s \left(u + \frac{c^2}{2} + gz\right)_s - \sum \dot{m}_e \left(u + \frac{c^2}{2} + gz\right)_e\end{aligned}\quad (5.32)$$

Analysons maintenant la puissance reçue pour  $e$  et  $s$ . Comme ces sections sont mobiles (vitesse  $\vec{c}$  pour le fermé et  $\vec{b}_O$  pour l'ouvert :

$$\begin{aligned}\dot{W}_{F,e} &= - \int_{S_e} p \vec{c} \cdot \vec{n} dS = - \int \frac{p}{\rho} \rho \vec{c} \cdot \vec{n} dS = \sum \dot{m}_e \left(\frac{p}{\rho}\right)_e - \int_{S_e} p \vec{b}_0 \cdot \vec{n} dS \\ &= \sum \dot{m}_e \left(\frac{p}{\rho}\right)_e + \dot{W}_{O,e} \\ \dot{W}_{F,s} &= - \int_{S_s} p \vec{c} \cdot \vec{n} dS = - \int \frac{p}{\rho} \rho \vec{c} \cdot \vec{n} dS = - \sum \dot{m}_s \left(\frac{p}{\rho}\right)_s - \int_{S_s} p \vec{b}_0 \cdot \vec{n} dS \\ &= * \sum \dot{m}_s \left(\frac{p}{\rho}\right)_s + \dot{W}_{O,s}\end{aligned}\quad (5.33)$$

En rassemblant les différents termes :

$$\frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_F + \sum \dot{m}_s \left(\frac{p}{\rho}\right)_s - \sum \dot{m}_e \left(\frac{p}{\rho}\right)_e = \dot{Q}_F + \dot{W}_O - \sum \dot{m}_s \left(\frac{p}{\rho}\right)_s + \sum \dot{m}_e \left(\frac{p}{\rho}\right)_e\quad (5.34)$$

En passant les termes de pression de droite à gauche

$$\frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_F + \sum \dot{m}_s \left(u + \underbrace{\frac{p}{\rho}}_h + \frac{c^2}{2} + gz\right)_s - \sum \dot{m}_e \left(u + \underbrace{\frac{p}{\rho}}_h + \frac{c^2}{2} + gz\right)_e = \dot{Q}_F + \dot{W}_O = \dot{Q}_O + \dot{W}_O\quad (5.35)$$

comme  $\dot{Q}_F = \dot{Q}_O$ . On a ici l'expression cherchée que l'on peut écrire

$$\frac{d}{dt}(U + E_{cin} + E_{pot})_F + \sum \dot{m}_s \left(h + \frac{c^2}{2} + gz\right)_s - \sum \dot{m}_e \left(h + \frac{c^2}{2} + gz\right)_e = \dot{Q} + \dot{W}\quad (5.36)$$

où le premier terme  $d/dt = 0$  en régime permanent. Si l'on n'a qu'une seule entrée et sortie on peut écrire  $\sum \dot{m}_s = \sum \dot{m}_e = \dot{m}$ .

## 5.11 Les systèmes ouverts en régime permanent

Rappelons les résultats pour les systèmes ouverts en régime permanent. Ils sont caractérisés par

1. Frontière immobile
2. Propriété en chaque point indépendante du temps
3. Débit de masse en  $s$  et  $e$  et les propriétés sur celles-ci sont indépendantes du temps
4. Taux de transfert et puissance reçues indépendants du temps.

## 5.12 La détente à travers une vanne et le coefficient de Joule-Thomson

Soit la détente à travers une vanne comme dans un frigo : système supposé en régime et assez petit pour supposer que le transfert de  $Q$  est négligeable. En négligeant aussi  $E_{pot}$ , on obtient

$$h_e + \frac{c_e^2}{2} = h_s + \frac{c_s^2}{2}\quad (5.37)$$

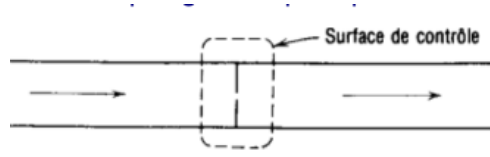


FIGURE 5.6

La détente augmente l'énergie cinétique mais souvent faible de sorte que  $h_e \approx h_s$ . La variation de température à travers la vanne est caractérisée par le coefficient de Joule-Thomson

$$\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (5.38)$$

S'il est positif, la température diminue à travers la vanne et inversement.

### 5.13 Systèmes uniformes avec écoulement uniforme

On va ici considérer un autre modèle simplifié qui possède les hypothèses suivantes :

1. Frontière immobile.
2. Propriété peuvent varier dans le temps, mais uniformément dans le système.
3. Propriété des sections  $e$  et  $s$  constantes dans le temps, mais les débits peuvent varier.

Les équations sont modifiée comme tel :

$$\frac{dm_O}{dt} + \sum \dot{m}_s - \sum \dot{m}_e = 0 \quad (5.39)$$

$$\frac{d}{dt} \left[ \underbrace{m \left( u + \frac{c^2}{2} + gz \right)}_{U + E_{cin} + E_{pot}} \right]_O + \sum \dot{m}_s \left( h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_s - \sum \dot{m}_e \left( h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_e = \dot{Q} + \dot{W} \quad (5.40)$$

Après intégration entre un état initial 1 et un état final 2 :

$$m_2 - m_1 + \sum m_s - \sum m_e = 0 \quad (5.41)$$

$$m_2 \left( u_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right) - m_1 \left( u_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right) + \sum m_s \left( h_s \frac{c_s^2}{2} + gz_s \right) - \sum m_e \left( h_e \frac{c_e^2}{2} + gz_e \right) = Q_0 + W_0 \quad (5.42)$$

où  $m_s$  et  $m_e$  sont respectivement la masse totale ayant traversé les sections d'entrée et de sortie, et  $Q_O$  et  $W_O$  les chaleur et travail reçus par le système au cours de la transformation.



## Chapitre 6

# Le second principe de la thermodynamique

Ce principe exprime la conservation de l'énergie dans une transformation, sans faire de distinctions entre les énergies, ni dans le sens où elles sont échangées. Pourtant, on sait que certaines transformations ne sont possibles que dans un sens : ce principe nous permet de distinguer celles qui sont possibles.

### 6.1 Machines thermiques et réfrigérateurs

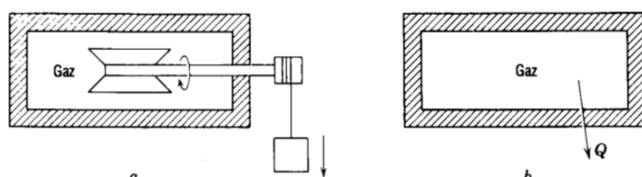


FIGURE 6.1

Reconsidérons le système suivant en supposant que la transformation comprend :

1. Un apport de travail sans échange de chaleur
2. Refroidissement par transfert de chaleur

Le cycle inverse est impossible, faire tourner le moteur ne le fera au contraire par revenir à l'état initial : un corps froid recevant de la chaleur devient chaud et ne deviendra pas froid par transfert de chaleur vers le corps chaud.

On introduit alors les notions de

**Machine thermique** Système décrivant un *cycle moteur*, c'est-à-dire recevant un travail net négatif (fourni du travail à l'extérieur) et une chaleur nette positive résultant d'un échange de chaleur provenant d'un corps chaud.

Dans un réfrigérateur, il faut recevoir de la chaleur d'un corps froid : le travail net est positif  $\Rightarrow$  chaleur nette négative.

EXEMPLE. Considérons le cycle suivant

1. On met une masse sur le piston en position la plus basse.
2. On chauffe le gaz au maximum.
3. On retire la masse
4. On laisse refroidir

Comme la masse a été tirée, il s'agit bien d'un cycle moteur.

EXEMPLE.

Considérons la centrale thermique suivante. Ici, c'est l'écoulement permanent d'une fluide qui décrit le cycle et non plus une évolution cyclique temporelle.

Introduisons l'**efficacité thermique**<sup>1</sup> comme le rapport de l'*effet utile* (ici, le travail) à l'*effet onéreux* (ici, la chaleur reçue par le corps chaud<sup>2</sup>) :

$$\varepsilon_{th} = \frac{W^*}{Q_C} = \frac{Q_C - Q_F^*}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F^*}{Q_C} < 1 \quad (6.1)$$

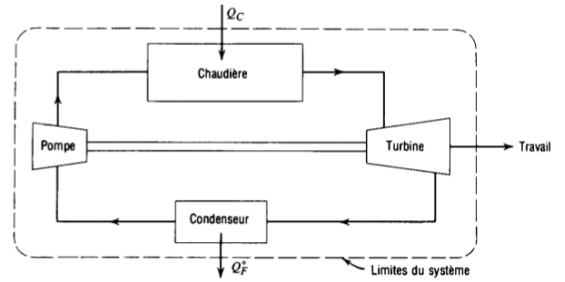


FIGURE 6.2

Considérons maintenant un système de réfrigération. L'efficacité dépend de l'effet utile recherché. Si on s'intéresse à extraire la chaleur d'un corps froid (le coefficient de performance) (fonctionnement en réfrigérateur) :

$$\varepsilon_{fr} = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{Q_C^* - Q_F} = \frac{1}{Q_C^*/Q_F - 1} \quad (6.2)$$

Si on s'intéresse à la chaleur cédée au corps chaud (pompe à chaleur) :

$$\varepsilon_{ch} = \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C^*}{Q_C^* - Q_F} = \frac{1}{1 - Q_F/Q_C^*} = 1 + \varepsilon_{fr} > 1 \quad (6.3)$$

Tout ceci est possible grâce aux **réservoirs thermiques** : il s'agit d'un système susceptible d'échanger une quantité quelconque de chaleur sans que sa température soit modifiée.

## 6.2 Le second principe de la thermodynamique

Deux formulations équivalentes existent : celle de Kelvin-Planck et celle de Clausius.

### PROPOSITION

Il est impossible de réaliser un appareil décrivant un cycle qui fournit du travail en échangeant de la chaleur avec une seule source.

On se réfère aux machines thermiques : on ne peut transformer totalement en travail la chaleur reçue d'une source chaude

### PROPOSITION

Il est impossible de réaliser un appareil décrivant un cycle dont le seul effet serait de transférer une quantité de chaleur d'une source froide à une source chaude.

On se réfère aux machines frigorifiques, car on ne peut en réaliser une sans apport de travail.

### 6.2.1 Équivalence des énoncés

On va montrer que l'énoncé de Clausius entraîne celui de Kelvin-Planck.

*Démonstration.*

Supposons qu'on puisse créer un appareil transférant  $Q_F$  d'une source froide à chaude sans  $W$  et associons-y une machine thermique produisant un travail  $W = Q_C - Q_F$  en recevant  $Q_C$  de la froide et en rejetant  $Q_F$  à la froide. Le système composé des deux machines et de la source froide fournit du travail en échangeant de la chaleur avec seulement la source chaude, ce qui viole Kelvin-Planck.

1. Rendement thermique.

2. On ne compte pas la chaleur cédée au corps froid.

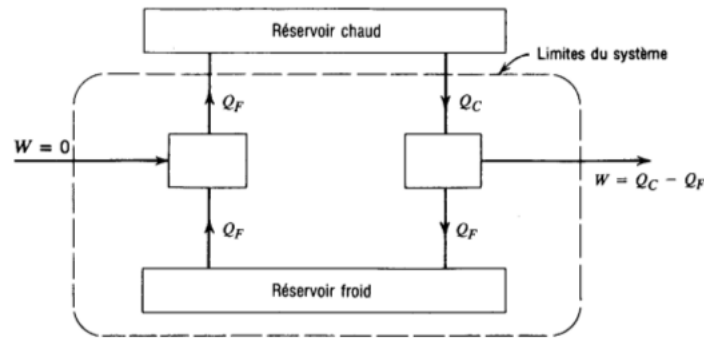


FIGURE 6.3 – Équivalence des énoncés

□

### 6.2.2 Impossibilité des mouvements perpétuels

Comme il est impossible de transférer intégralement une quantité de chaleur en travail, il est impossible de créer un **mouvement perpétuel de deuxième espèce** : un système produisant du travail en puisant dans une source "gratuite".

### 6.2.3 Classification et dégradation de l'énergie

Un travail peut être intégralement transformé en chaleur, l'inverse est faux : le travail est "plus noble". De plus la chaleur cédée à la source froide par une machine thermique n'est pas la même que celle puisée à la source froide car elle ne peut plus être transformée en travail : l'énergie est dégradée.

## 6.3 Les transformations réversibles

Comme  $\varepsilon_{th} < 1$ , il serait cool de savoir ce qui  $\rightarrow 1$ . Définissons d'abord :

**Transformation réversible** Une transformation est réversible lorsqu'elle peut être décrite en sens inverse de sorte qu'après avoir été décrite dans les deux sens de façon successive, tant le système considéré que le milieu extérieur est dans le même état qu'initialement.

Pour être réversible, il faut que durant la transfo. inverse

1. Les variables d'états repassent par les mêmes valeurs que pour la transfo. initiale.
2. Les échanges d'énergies soient exactement opposés.

## 6.4 Les sources d'irréversibilité

### 6.4.1 Les frottements

Ils transforment le travail en chaleur, par nature irréversible.

### La détente libre

Irréversible car on ne peut ramener le travail dans son état initial que par apport de travail et cession de chaleur.

### 6.4.2 L'échange de chaleur entre deux sources

Supposons que de la chaleur soit transférée d'une source chaude à froide, transfo irréversible (Clausius) : il ne peut exister de transfert de chaleur réversible qu'entre deux sources de différence de température infinitésimale.

## 6.5 Le cycle de Carnot

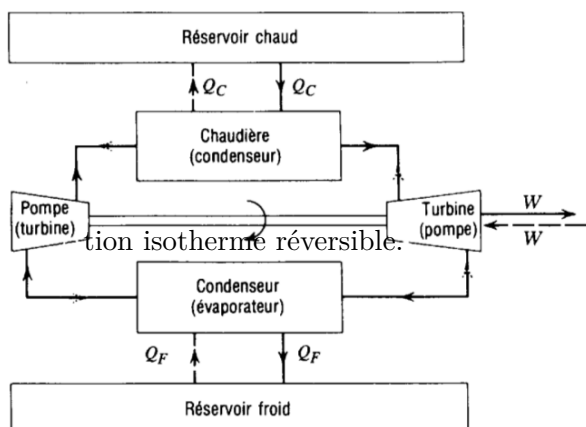


FIGURE 6.4

Une machine fonctionnant entre source chaude et froide décrivant un cycle dont toutes les transformations sont réversibles est un **cycle de Carnot**, le best cycle ever. Il se comporte de :

1. Dans la chaudière, on donne du  $Q$  : la température du fluide doit être la même que celle de la source chaude comme l'échange doit être réversible, transformation isotherme réversible.
2. Dans la turbine, il subit une détente adiabatique réversible en fournissant un travail : diminution de  $T$  jusqu'à la température de la source froide.
3. Dans le condenseur il cède de la chaleur à la source froide : isotherme réversible.
4. Compression adiabatique réversible dans le compresseur :  $T$  augmente jusqu'à la température de la source chaude.

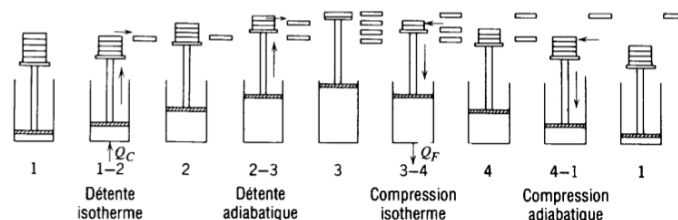


FIGURE 6.5 – Représentation possible d'un cycle de Carnot

## 6.6 Deux propriétés des cycles de Carnot

### PROPOSITION

Il est impossible de réaliser une machine fonctionnant entre deux sources qui serait plus efficace qu'une machine réversible fonctionnant entre les deux même sources.

Par l'absurde, supposons qu'une telle machine (ici thermique) existe. Soit  $Q_C$  la chaleur reçue à la source chaude de  $W_{M.I}^*$  le travail fourni supposé plus grand que  $W_{M.R.}^*$ , le travail fourni par la machine réversible recevant la même  $Q_C$ .

Le système formé de la machine irréversible hypothétique, de la machine réversible fonctionnant en sens inverse et de la source chaude viole Kelvin-Planck.

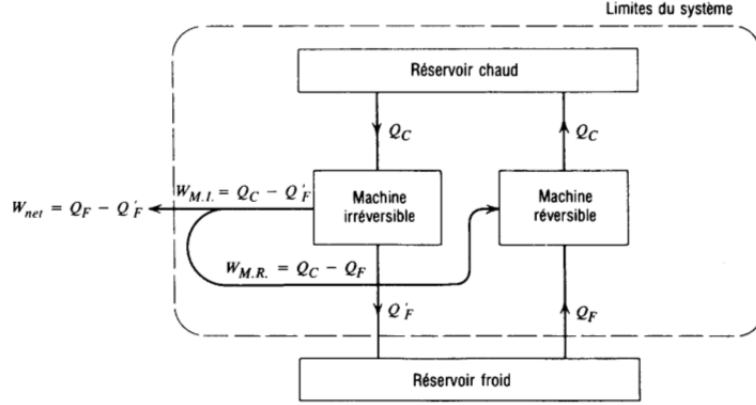


FIGURE 6.6 – Preuve de la première proposition

#### PROPOSITION

Toutes les machines décrivant un cycle de Carnot entre deux sources ont la même efficacité.

Se démontre semblablement.

## 6.7 L'échelle de température thermodynamique

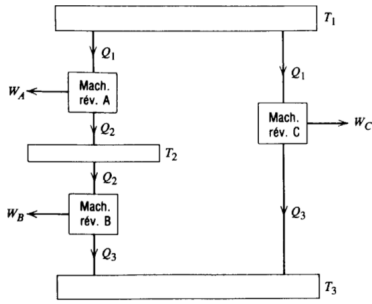


FIGURE 6.7

Comme tous les cycles ont la même efficacité, celle-ci ne peut dépendre que des températures des sources. Cela s'écrit

$$(\varepsilon_{th})_{Carnot} = 1 - \frac{Q_F^*}{Q_C} = 1 - \psi(T_F, T_C) \quad (6.4)$$

où  $T_C, T_F$  sont les températures des sources dans l'échelle absolue à définir.

Soit trois sources de températures  $T_1, T_2$  et  $T_3$  telles que  $T_1 > T_2 > T_3$  avec les cycles de Carnot pris deux à deux.

On a :

$$1 - \varepsilon_{th,A} = \frac{Q_2}{Q_1} = \psi(T_2, T_1), \quad 1 - \varepsilon_{th,B} = \frac{Q_3}{Q_2} = \psi(T_3, T_2), \quad 1 - \varepsilon_{th,C} = \frac{Q_3}{Q_1} = \psi(T_3, T_1), \quad (6.5)$$

Il en résulte que

$$\psi(T_2, T_1)\psi(T_3, T_2) = \psi(T_3, T_1) \quad (6.6)$$

La fonction  $\psi(x, y)$  doit forcément être de la forme  $f(x)/f(y)$  et donc d'après la définition

$$\frac{Q_F^*}{Q_C} = \frac{f(T_F)}{f(T_C)} \quad (6.7)$$

$f$  est forcément de signe constant et croissante car  $\frac{Q_3}{Q_1} < \frac{Q_2}{Q_1}$ . Si  $f$  vérifie ceci, alors on peut l'utiliser comme échelle absolue. On choisit la forme linéaire  $f = \alpha T$ . Pour choisir  $\alpha$  on peut faire en sorte que la différence de température soit identique à sa valeur dans une échelle conventionnelle choisie. Si  $T_1 = 0$  et  $T_2 = 100^\circ\text{C}$ , l'efficacité du cycle de Carnot est de 0.268 de sorte que  $T_{glace} = 273.15 \text{ K}$ . Comme  $f$  doit être de signe constant, elle ne peut devenir négative d'où la notion de **zéro absolu**. Voir les deux derniers slide pour savoir comment mesurer la température thermodynamique à l'aide d'un thermomètre à gaz à volume constant.

# Chapitre 7

## L'entropie

Il est intéressant de donner une formulation quantitative au second principe ; c'est l'objectif de ce chapitre.

### 7.1 L'inégalité de Clausius

Cette inégalité est un corollaire du second principe :

**PROPOSITION**

Pour tout système fermé à température uniforme décrivant un cycle,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (7.1)$$

où  $\delta Q$  est la quantité de chaleur reçue sur un élément de cycle, et  $T$  la température du système à l'état correspondant.

*Démonstration.*

Vérifions cette inégalité sur le cycle de Carnot. Ce cycle réversible : les échanges sont isothermes :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_F^*}{T_F} = 0 \quad (7.2)$$

L'inégalité est bien vérifiée, toute la source "chaude" va intégralement vers la "froide". Vérifions maintenant que ça soit toujours le cas pour un cycle irréversible<sup>1</sup> : le cycle étant irréversible  $W_{irr}^* < W_{rev}^*$  et donc  $Q_{F,irr}^* > Q_{F,rev}^*$ . On a donc

$$\int_C \frac{\delta Q}{T} = \int_C \frac{\delta Q}{T_C} = \frac{Q_C}{T_C}, \quad \int_F \frac{\delta Q^*}{T} = \int_F \frac{\delta Q^*}{T_F} = \frac{Q_{F,irr}^*}{T_F} > \frac{Q_{F,rev}^*}{T_F} \quad (7.3)$$

On peut directement sortir  $Q_C$  de l'intégrale. La dernière inégalité (stricte) provient de l'irréversibilité, provoquant une dégradation de l'énergie. En soustrayant<sup>2</sup>

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_C \frac{\delta Q}{T} - \int_F \frac{\delta Q}{T} < \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_{F,rev}^*}{T_F} = 0 \quad (7.4)$$

1. On considère des parties réversibles, d'autre pas.

2. L'idée est de faire "apparaître" la relation pour le cycle de Carnot réversible qui est bien nulle en "minorant" l'intégrale.

Un cycle de Carnot frigorifique n'est qu'un cycle de Carnot inversé qui lui aussi satisfait <sup>3</sup>

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_F}{T_F} - \frac{Q_C^*}{T_C} = 0 \quad (7.5)$$

Ce cycle passe par le même chemin en prélevant la même quantité de chaleur à la source froide  $Q_F$  mais avec certaines parties du parcours irréversibles :  $W_{irr} > W_{rev}$ ;  $Q_{C,irr}^* > Q_{C,rev}^*$ . Il en résulte

$$\int_F \frac{\delta Q}{T} = \int_F \frac{\delta Q}{T_F} = \frac{Q_F}{T_F}, \quad \int_C \frac{\delta Q^*}{T} = \int_F \frac{\delta Q^*}{T_C} = \frac{Q_{C,irr}^*}{T_C} > \frac{Q_{C,rev}^*}{T_C} \quad (7.6)$$

En soustrayant

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_F \frac{\delta Q}{T} - \int_C \frac{\delta Q}{T} < \frac{Q_F}{T_F} - \frac{Q_{C,rev}^*}{T_C} = 0 \quad (7.7)$$

Ce qui complète la démonstration de la proposition.  $\square$

## 7.2 L'entropie

Soit deux cycles réversibles :  $A, B$  ;  $A, C$ . Comme ils sont réversibles :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_B = 0 \quad (7.8)$$

et

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_C = 0 \quad (7.9)$$

Après soustraction

$$\int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_B = \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_C \quad (7.10)$$

Forcément, cette entropie doit être la même : l'intégrale ne dépend pas du chemin parcouru et ça sent bon pour formé une variable d'état (différentielle exacte).

La relation suivante est importante, car elle indique que la différence entre deux états n'est pas fonction du parcours (réversible ou non) **mais** pour calculer cette différence il faut imaginer un parcours réversible et calculer :

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad (7.11)$$

il s'agit de l'**entropie**. Si le parcours n'est pas réversible, on ne sait pas comment  $T$  varie et on ne peut pas calculer !

## 7.3 L'entropie d'une substance pure

On peut rendre l'entropie, extensive, en une variable intensive : l'entropie massique  $s$ . On la lie au titre par la relation

$$s = (1 - x)s_l + xs_g = s_l + x(s_g - s_l) \quad (7.12)$$

---

3. On vérifié pour pour un cycle frigorifique, c'est aussi valable pour clore la démonstration.

## 7.4 Les variations d'entropie au cours de transformations réversibles

### 7.4.1 Le cycle de Carnot

Le cycle de Carnot se décompose en quatre transformations

1. *Chauffage isotherme.*

On a

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{{}_1Q_2}{T_C} \quad (7.13)$$

avec  ${}_1Q_2$  l'aire 1-2-b-a-1.

2. *Détente adiabatique.*

Adiabatique et réversible,  $dS = 0$ . Le segment vertical 2-3 est dit isentropique.

3. *Refroidissement isotherme.*

Comme pour 1-2, on a

$$S_4 - S_3 = \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \frac{{}_3Q_4}{T_4} \quad (7.14)$$

grandeur négative car  ${}_3Q_4 < 0$ . La chaleur cédée à la source froide est l'aire 3-4-a-b-3.

4. *Compression adiabatique.*

Même topo,  $dS = 0$ .

Le travail net du cycle  $W^*$  valant la chaleur nette reçue, il correspond à l'aire 1-2-3-4 et exprimer le rendement

$$\epsilon_{th} = \frac{W^*}{Q_C} = \frac{\text{aire } 1-2-3-4-1}{\text{aire } 1-2-b-a-1} \quad (7.15)$$

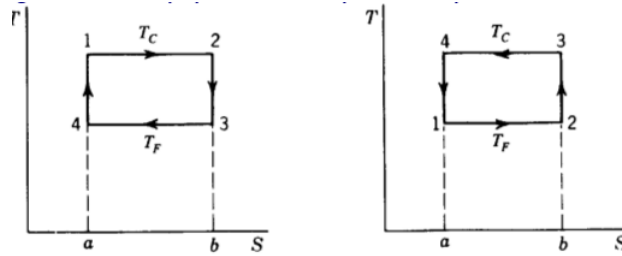


FIGURE 7.1 – Cycles de Carnot (normal et frigo)

Inverser le sens de parcours donne le cycle de Carnot frigorifique.

### 7.4.2 Le chauffage isobare

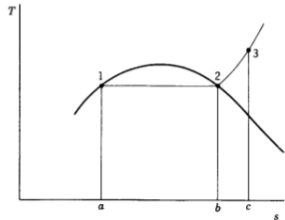


FIGURE 7.2

Chauffons de façon isobare réversible une masse de fluide :

$$s_2 - s_1 = s_g - s_l = \frac{1}{m} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{m} \int_1^2 \delta Q = \frac{{}_1q_2}{T} = \frac{h_g - h_l}{T} \quad (7.16)$$

car pour une isobare en système fermé  $\Delta q = \Delta h$ . Cette chaleur correspond à l'aire 1-2-b-a-1. Si on chauffe jusqu'à l'état de vapeur (2-3) :

$${}_2q_3 = \int_2^3 T ds \quad (7.17)$$

ce qui est assez délicat à intégrer.



## 7.5 Deux relations thermodynamiques importantes

Soit une transfo réversible d'un système fermé, par le premier principe

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (7.18)$$

La transfo étant réversible (quasi-statique)

$$\delta W = -pdV, \quad \delta Q = TdS \quad (7.19)$$

On en déduit

$$dU = TdS - pdV \quad (7.20)$$

En prenant l'enthalpie  $H \equiv U + pV$  et en différenciant

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad (7.21)$$

On en déduit les formes massiques, hautement utilisées dans ce cours

$$\begin{aligned} du &= Tds - pdv \\ dh &= Tds + vdp \end{aligned} \quad (7.22)$$

## 7.6 Transformations ouvertes irréversibles de systèmes fermés

Reconsidérons nos deux transformations, sauf que cette fois-ci  $A - C$  est irréversible. Pour le cycle réversible :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_B = 0 \quad (7.23)$$

Pour le cycle de Clausius, l'inégalité s'écrit

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_C < 0 \quad (7.24)$$

On en déduit

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_C < \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_A = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 \quad (7.25)$$

On peut écrire

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS, \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq S_2 - S_1 \quad (7.26)$$

Ces deux relations sont toujours applicable. Si  $\delta Q < 0$ , l'entropie diminue bien, mais les irréversibilités font toujours grandir celle-ci. "À quantité de chaleur échangée constante, la variation d'entropie est toujours plus élevée pour une transformation irréversible que pour une transformation réversible".

## 7.7 Le travail non compensé

Il s'agit du travail perdu à cause des irréversibilités. Considérons un système constitué de deux parties, une vide et une remplie de gaz.

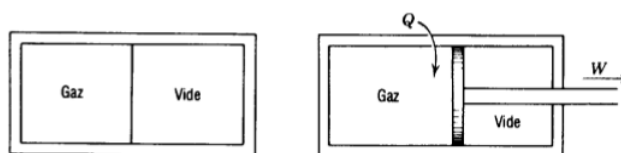


FIGURE 7.3

Perçons la paroi : aucun travail n'est effectué (température maintenue constante). Comparons avec la situation réversible ou on a

$$\delta Q = TdS, \quad \delta W^* = pdV \quad (7.27)$$

Le travail fourni dans le cas irréversible est plus petit que dans le cas réversible : on a "perdu" du travail

$$(\delta W^*)_{irr} = pdV - \delta W_i^* \quad (7.28)$$

Avec le premier principe et le relation de Gibbs

$$(\delta Q)_{irr} = (\delta W^*)_{irr} + dU = TdS - \delta W_i^* \quad (7.29)$$

on voit que la chaleur reçue est plus petite que dans le cas réversible : c'est la *chaleur non compensée*. En résolvant pour  $dS$  :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W_i^*}{T} \quad (7.30)$$

En comparant avec  $dS \leq \frac{\delta Q}{T}$ , on voit un terme de *production d'entropie*

$$dS_i = \frac{\delta W_i^*}{T} \quad (7.31)$$

## 7.8 Le principe de l'accroissement de l'entropie

Soit une transfo infinitésimale dans un système fermé durant laquelle le système reçoit  $\delta Q$  et fourni  $\delta W^*$ . Le système est à  $T$  et le milieu extérieur  $T_0 > T$ . On a

$$dU_{syst} \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (7.32)$$

et pour le milieu extérieur

$$dS_{ext} = -\frac{\delta Q}{T_0} \quad (7.33)$$

En sommant

$$dS_{tot} = dS_{syst} + dS_{ext} \geq \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{\delta Q}{T} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) > 0 \quad (7.34)$$

Si  $T < T_0$  l'échange est dans l'autre sens ( $\delta Q < 0$ ) et on trouve aussi  $dS_{tot} \geq 0$ , montrant que la variation totale est toujours positive : c'est le *principe d'accroissement d'entropie*. Seule les transfo qui augmente (ou laisse constante) l'entropie globale sont possibles.

On peut décomposer cet accroissement global entre contributions interne et externe :

$$dS_{syst} = \frac{\delta Q}{T} + dS_i \quad (7.35)$$

où  $dS_i$  est la production d'entropie due aux irréversibilités internes. On a donc

$$dS_{tot} = dS_i + \underbrace{\frac{\delta Q}{T} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)}_{dS_e} = dS_i + dS_e \quad (7.36)$$

où  $dS_e$  est la production d'entropie externe due à l'irréversibilité des échanges de chaleur avec le milieu extérieur.

## 7.9 L'entropie d'un solide ou d'un liquide

Précédemment, en *Thermodynamique Appliquée* :  $dh \approx du \approx cdT$ . Comme  $du = Tds - pdV$  (et  $dh = Tds + vdp$ ), on a

$$ds \approx \frac{du}{T} \approx c \frac{dT}{T} \quad (7.37)$$

d'où  $s_2 - s_1 \approx c \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$ .

## 7.10 L'entropie d'un gaz parfait

Par Gibbs,  $du$ ,  $dh$  et la loi des gaz parfaits :  $Tds = du + pdv = c_v dT + pdv$ . Après division par  $T$  :

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (7.38)$$

En intégrant, on trouve l'entropie d'un gaz parfait

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (7.39)$$

On aurait aussi pu partir de<sup>4</sup>  $ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dp = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$ , qui donne une autre relation en intégrant :

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (7.40)$$

Les slides 177-179 montrent comment obtenir le *loi de Laplace*

$$pv^k = \text{cste} \quad (7.41)$$

## 7.11 La transformation polytropique réversible d'un gaz parfait

Une transformation  $pV^n = \text{cste}$  est dite **polytropique**. Par exemple, entre deux états

$$p_2 V_2^n = p_1 V_1^n \quad (7.42)$$

Comme le gaz est parfait :  $p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$ . En éliminant  $V$  ou  $P$  on peut obtenir une expression sympa :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \quad (7.43)$$

Des applications sont données slide 181.

## 7.12 Le second principe de la thermodynamique pour les systèmes ouverts

On faisant comme en 5.10, on peut obtenir la douce relation suivante

$$\frac{dS_F}{dt} = \frac{dS_O}{dt} + \oint_S \rho s (\vec{c} - \vec{b}_O) \cdot \vec{n} dS = \frac{dS_O}{dt} + \sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e \quad (7.44)$$

---

4. On ajoute  $vdp$  dans  $dh$  et on le soustrait.

On avait vu que le second principe appliqué aux systèmes fermés s'écrit

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i \quad (7.45)$$

mais c'était dans le cas où l'on avait des variables uniformes, ce qui n'est pas souvent le cas pour  $T$  sur les frontières où un échange de chaleur se produit. Il faut remplacer  $\delta Q/T$  par une somme sur chaque élément de frontière dont la température est différente. À la limite infinitésimale, on obtiendrait :

$$\frac{\delta Q}{T} \leftarrow \oint_{\mathcal{A}} \frac{d\Phi}{T} d\mathcal{A} \quad (7.46)$$

En rassemblant tout, on obtient alors

$$\frac{dS_O}{dt} + \sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e = \sum \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_i = \oint_{\mathcal{A}} \frac{\Phi}{T} d\mathcal{A} + \dot{S}_i \quad (7.47)$$

### 7.13 Les systèmes ouverts en régime permanent et les systèmes ouverts avec écoulement uniforme

Si le système est permanent, l'expression se simplifie en :

$$\sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e = \sum \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_i \quad (7.48)$$

Pour une transfo adiabatique :

$$s_s - s_e = \frac{\dot{S}_i}{\dot{m}} \geq 0. \quad (7.49)$$

Pour le système ouvert avec écoulement uniforme :

$$\frac{d(ms)_O}{dt} + \sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_i \quad (7.50)$$

### 7.14 Les transformations réversibles des systèmes ouverts en régime permanent

Cherchons une expression du travail échangé par un système ouvert permanent dans le cas d'une transformation réversible. On avait trouvé, dans le cas d'une entrée/sortie :

$$\left( h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_s - \left( h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_e = q + w \quad (7.51)$$

et le second principe

$$\dot{m}(s_s - s_e) = \sum \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_i \geq \sum \frac{\dot{Q}}{T} \quad (7.52)$$

Voyons maintenant deux transformations réversibles :

1. *Transformation adiabatique.*

Le second principe se réduit à  $s_s = s_e$ . Avec la relation de Gibbs  $dh = Tds + vdp$ ,  $h_s - h_e = \int_e^s vdp$  et on a

$$w = \int_e^s vdp + \frac{c_s^2 + c_e^2}{2} + g(z_s - z_e) \quad (7.53)$$

## 2. Transformation isotherme.

La température est uniforme :  $\sum \frac{\dot{Q}}{T} = \frac{\dot{Q}}{T} = \dot{m} \frac{q}{T}$  et le second principe devient  $s_s - s_e = \frac{q}{T}$ . Par application de la même relation de Gibbs

$$h_s - h_e = T(s_s - s_e) + \int_e^s v dp \quad (7.54)$$

l'expression du travail  $w$  est identique.

Notre expression  $w$  est donc bonne pour toute transfo réversible de systèmes ouvert en régime permanent. Cette expression est employée pour tous les systèmes ouverts avec échange de travail comme les turbomachines. Si les variations d'énergie cinétique et potentielle sont négligeables :

$$w = \int_e^s v dp \quad (7.55)$$

Le travail en système ouvert est directement lié à la variation de pression. On en déduit que s'il n'y a pas de travail, la pression reste constante. Petit exemple slide 191.

## 7.15 Principe d'accroissement de l'entropie pour un système ouvert

Suivons un raisonnement semblable à celui fait précédemment mais pour un système ouvert dont la variation d'entropie s'écrit

$$\frac{dS_{syst}}{dt} + \sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e = \sum \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_i \quad (7.56)$$

Le milieu extérieur est aussi un milieu ouvert

$$\frac{dS_{ext}}{dt} - \sum \dot{m}_s s_s + \sum \dot{m}_e s_e = - \sum \frac{\dot{Q}}{T_0} \quad (7.57)$$

En sommant les deux équations :

$$\frac{dS_{tot}}{dt} = \frac{dS_{syst}}{dt} + \frac{dS_{ext}}{dt} = \underbrace{\sum \frac{\dot{Q}}{T} - \sum \frac{\dot{Q}}{T_0}}_{\dot{S}_e} + \dot{S}_i = \dot{S}_e + \dot{S}_i > 0 \quad (7.58)$$

avec  $\dot{S}_e$  toujours positif : c'est le taux de production d'entropie externe due à l'irréversibilité de l'échange de chaleur.

Pour un système ouvert en régime permanent, l'entropie du système est constante<sup>5</sup> :

$$\frac{dS_{tot}}{dt} = \frac{dS_{ext}}{dt} = \sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e - \frac{\dot{Q}}{T_0} \quad (7.59)$$

Si l'écoulement est uniforme, on intégrera cette relation.

## 7.16 Les rendements

Cette partie n'est pas détaillée ici, tout est clair et limpide avec le formulaire ! Et j'avoue avoir un peu la flemme de L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>Xiser tous ça pour pas grand chose !

---

5. ??

# Chapitre 8

## Irréversibilité et exergie

Les irréversibilités obligent à utiliser pleins de rendements fonctions d'une transformation idéale de référence. Ici, on va définir une transfo réversible de référence indépendante du dispositif et ce pour plus de facilité.

### 8.1 Travail réversible et irréversibilité

Le travail (ir)réversible repose sur l'existence d'une source de chaleur gratuite à température  $T_0$ .

#### 8.1.1 Systèmes fermés

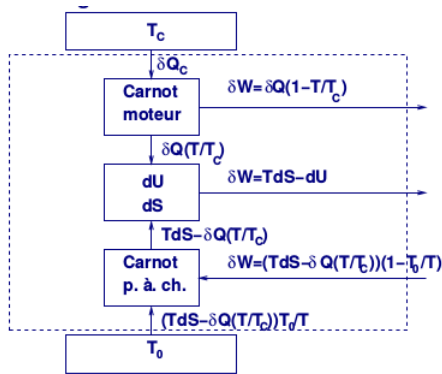


FIGURE 8.1

Sommons les travaux des trois systèmes

$$\delta W_{rev}^* = TdS - dU + \delta Q \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) + \left(T_0 dS - \delta Q \frac{T}{T_C}\right) \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = T_0 dS - dU + \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) \quad (8.2)$$

En intégrant, pour une transformation finie :

$$W_{rev}^* = T_0(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) + {}_1Q_2 \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) \quad (8.3)$$

La différence entre le travail réalisé et le réversible est l'irréversibilité :

$${}_1I_2 = W_{rev}^* - {}_1W_2^* \quad (8.4)$$

1. Pour l'entropie totale, il s'agit du système + source.

En injectant ce résultat dans l'expression du travail réversible et réel :

$${}_1I_2 = T_0(S_2 - S_1) - {}_1Q_2 \frac{T_0}{T_C} = T_0 \Delta S_{tot} \quad (8.5)$$

On peut le ré-écrire

$$(U_2 - U_1) - T_0(S_2 - S_1) = {}_1W_2 + {}_1Q_2 \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) - {}_1I_2 \quad (8.6)$$

qui ressemble au premier principe, mais avec les irréversibilité. L'énergie utilisable, membre de gauche, est la somme du travail reçu diminué par les pertes irréversibles.

### 8.1.2 Systèmes ouverts en régime permanent

L'analyse est identique mais on considère cette fois les systèmes ouverts dans le cas d'une seule section d'entrée/sortie. On trouve alors

$$w_{rev}^* = T_0(s_s - s_e) - \left[ \left( h_s - \frac{c_s^2}{2} + gz_s \right) - \left( h_e - \frac{c_e^2}{2} + gz_e \right) \right] + q \left( 1 - \frac{T_0}{T_C} \right) \quad (8.7)$$

L'irréversibilité (cette fois massique) vaut (même raisonnement)

$$i = w_{rev}^* - w^* = T_0(s_s - s_e) - \frac{T_0}{T_C} q = T_0 \left[ \frac{1}{\dot{m}} \frac{dS_{tot}}{dt} \right] \quad (8.8)$$

Il est intéressant de réécrire ce résultat comme tel :

$$h_s - h_e - T_0(s_s - s_e) + \frac{c_s^2 - c_e^2}{2} + g(z_s - z_e) = w + q \left( 1 - \frac{T_0}{T_C} \right) - i \quad (8.9)$$

qui est le **bilan exergétique** avec  $h - T_0s$  l'**exergie** ou **enthalpie utilisable**. Ce bilan exprime la conservation de l'exergie, aux pertes d'irréversibilité près. On peut généraliser sans peine en plaçant des  $\sum$  un peu partout.

Pour conclure :

1. Puissance mécanique : flux d'exergie pure
2. Apport exergétique < quantité de chaleur reçue
3. Apport matière : apport d'exergie valant  $j = h - T_0s$
4.  $T$  et  $V$  : exergie pure
5. Irréversibilité : perte d'exergie valant le produit de la production d'entropie totale par la température de la source gratuite.

$$I = T_0 \Delta S_{tot} \quad (8.10)$$

### 8.1.3 Cas général : transformations instationnaires des systèmes ouverts

*Vous savez le faire vous-même, je ne le vois pas en cours ce n'est pas intéressant.* Pour les conquérants : slide 219-221.

## 8.2 Exergie et rendement exergetique des systèmes ouverts stationnaires

Essayons d'interpréter physiquement ces bilans fraîchement obtenus. Soit une quantité de matière dans un état donné. Quel est le travail maximum que cette matière peut fournir dans un système ouvert stationnaire (milieu extérieur :  $T_0, p_0$ ).

Le travail maximum s'obtient en amenant cette quantité de matière en équilibre avec le milieu extérieur. Le travail réversible (8.7) vaut <sup>2</sup> :

$$w_{rev}^* = \left[ \left( h_e - T_0 s_e + \frac{c_e^2}{2} + g z_e \right) - (h_0 - T_0 s_0 + g z_0) \right] + q \left( 1 - \frac{T_0}{T_C} \right) \quad (8.11)$$

Le dernier terme est nul car les seuls échanges de chaleur possibles sont à  $T_0$ . Le travail maximum réalisable n'est que la différence d'énergie totale ( $T$  et  $V$  compris) entre l'état considéré et le milieu extérieur.

On définit parfois l'exergie :

$$j \equiv (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (8.12)$$

Si c'est le cas, l'exergie du milieu extérieur est nulle et l'exergie totale correspond au travail maximum réalisé ; elle détermine le travail maximum. Vérifions pour une transformation composée d'une adiabatique réversible jusqu'à la température du milieu extérieur suivi d'une isotherme réversible. Si on néglige  $T$  et  $V$  et en notant  $m$ , le point intermédiaire  $s_m = s_e, T_m = T_0$  :

1. *isentropique* :  $w_{rev}^* = h_e - h_m$
2. *isotherme* :  $h_m - h_0 + T_0(s_0 - s_m)$

En sommant

$$w_{rev}^* = h_e - h_0 - T_0(s_e - s_0) = j_e \quad (8.13)$$

L'irréversibilité est liée à la perte de chaleur et à la combustion en elle-même ( ainsi que l'échange de chaleur à l'extérieur). En effet, si on désire régénérer le charbon à partir de la chaleur ce n'est pas possible. C'est irréversible, on a produit un  $\Delta S$ . Ceci montre que la combustion est une "perte".

Forcément, moins il y a d'irréversibilité, plus grand est le travail effectué. Donc plus de pertes = plus de diminution d'exergie. On définit ainsi un rendement exergetique :

$$\eta_{ex} = \frac{\text{variation d'exergie utile réelle}}{\text{variation d'exergie utile réversible}} \quad (8.14)$$

Pour les différents rendements, référez-vous au formulaire.

---

2. Il ne manque pas un terme d'énergie cinétique ? Ou considérée nulle dans le milieu extérieur ?



## Chapitre 9

# Les cycles thermodynamiques

### 9.1 Introduction

Un **cycle** est un ensemble de transformation après lesquelles le fluide moteur retourne à son état initial. Un cycle est dit **idéal** lorsqu'il approxime un processus réel. Il s'agit d'une approche pratique simplifiée mais non exacte. Dans la réalité, il y a toujours des pertes de charges (cf. *PDT*),...

#### 9.1.1 Travail réversible

Le travail des cycles moteurs est différent si le système est ouvert ou fermé :

- Systèmes fermés

$$dw_{rev} = -p.dv \quad (9.1)$$

- Systèmes ouverts

$$dw_{rev} = v.dp \quad (9.2)$$

Il existe toute une série d'expression du travail associés à différents systèmes en fonction des propriétés, liste non reprise ici.

#### 9.1.2 Diagramme entropique

Il s'agit d'un diagramme  $(T, s)$ , utilisé pour les échanges de chaleurs car l'aire sous une transformation réversible est la quantité de chaleur échangée

$$\delta q_{rev} = T.ds \quad (9.3)$$

L'entropie d'un gaz parfait s'écrit

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (9.4)$$

Dans un tel diagramme, les transformations adiabatiques seront représenté par une ligne verticale et les  $p, v = cste$  par une fonction exponentielle :

$$\begin{aligned} p = cste & \quad ; ds = c_p \frac{dT}{T}, \quad s = c_p \ln T + B, \quad T = ke^{\frac{s}{c_p}} \\ v = cste & \quad ; ds = c_v \frac{dT}{T}, \quad s = c_v \ln T + B, \quad T = ke^{\frac{s}{c_v}} \end{aligned} \quad (9.5)$$

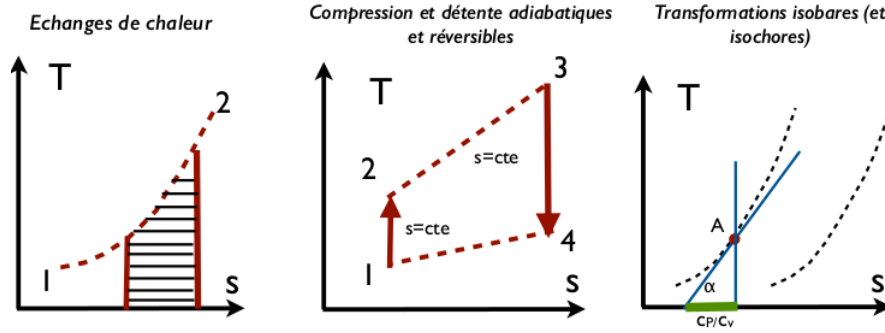


FIGURE 9.1 – NB :  $T/C_p = dT/ds = \tan \alpha$

Dans un diagramme entropique, les isobares et isochores se déduisent par simple translations.

### 9.1.3 Diagramme du travail

Il s'agit du classique, le diagramme  $(p, v)$ , très pratique pour les échanges de travail car l'aire située sous une transformation vaut le travail échangé.

$$pv^n = cste, \quad pv = RT \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Tp^{\frac{1-n}{n}} = cste \\ Tv^{n-1} = cste \end{cases} \quad (9.6)$$

Les transformations polytropiques se représentent ainsi comme des hyperboles et les autres ( $pv = cste$ ) par des lignes droites.

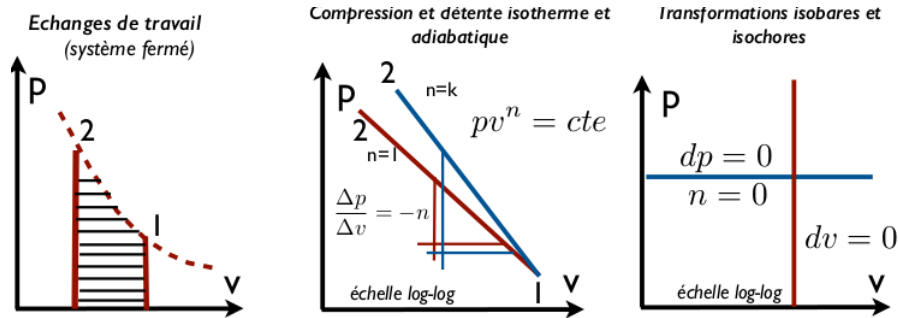


FIGURE 9.2 – Diagrammes  $(p, v)$

## 9.2 Cycles à vapeur

### 9.2.1 Le cycle de Rankine

Il s'agit du cycle idéal des centrales thermiques à vapeur d'eau. L'idée est qu'une pompe comprime de l'eau (le travail de compression doit être minimal par rapport à celui de la turbine). Une fois comprimé à l'état de liquide saturé, on le chauffe jusqu'à l'état de vapeur saturé pour ensuite le faire détendre dans la turbine. Notre source "froide" est donnée par le condenseur.

Ces quatre étapes sont les suivantes :

- 1-2** compression adiabatique et réversible dans la pompe (à partir de l'état liquide saturé)
- 2-3** échange de chaleur isobare jusqu'à l'état de vapeur saturée
- 3-4** détente adiabatique réversible dans la turbine
- 4-1** échange de chaleur isobare dans le condenseur

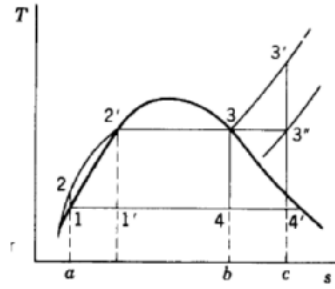
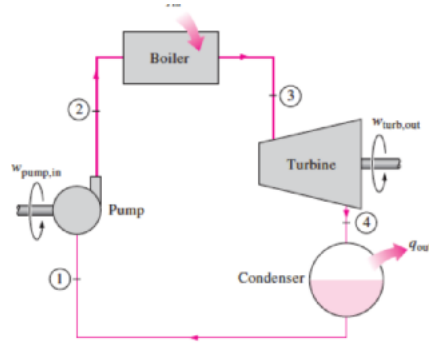


FIGURE 9.3 – Cycle de Rankine

△ Si on passe dans un surchauffeur, il s'agit du cycle de Hirn et non plus de Rankine ! Sur le schéma ci-dessus, 3-4 correspond au cycle de Rankine et 3'-4' au cycle de Hirn.

## Travail



Plus la différence de volume massique entre les phases de détente et de compression est grande, plus le travail effectué sera grand :

$$w_{net} = w_{turbine}^* - w_{pompe} \quad (9.7)$$

Pour maximiser cette différence, on effectue un changement de phase

$$\begin{aligned} w_{pompe} &= v_L \int_{p_1}^{p_2} dp = v_L (p_2 - p_1) \\ w_{turbine} &= \int_{p_4}^{p_3} v_V dp \end{aligned} \quad (9.8)$$

Dans ces conditions, le travail de la pompe sera 1k plus petit que celui de la turbine : on le néglige

$$v_L \ll v_V \rightarrow w_{pompe} \ll |w_{turbine}| \quad (9.9)$$

Pour effectuer le changement de phase, on surchauffe la vapeur avant de la détente : c'est le **cycle de Hirn**

## Analyse énergétique

On considère un système **ouvert** ( $q + w = h_2 - h_1$ ), stationnaire, une entrée/sortie et pas de variation de  $T$  et  $V$ . Faisons le bilan :

**Pompe** ( $q = 0$ )  $w_{pompe} = h_2 - h_1 = v(p_2 - p_1) = 1/\rho(p_2 - p_1)$

**Chaudière** ( $w = 0$ )  $q_{in} = h_3 - h_2$

**Turbine** ( $q = 0$ )  $w_{turbine}^* = h_3 - h_4$

**Condenseur** ( $w = 0$ )  $q_{out} = h_1 - h_4$

L'efficacité thermique vaut dès lors

$$\epsilon_{th} = \frac{\text{aire } 1-2-2'-3-4-1}{\text{aire } a-2-2'-3-b-a} \quad (9.10)$$

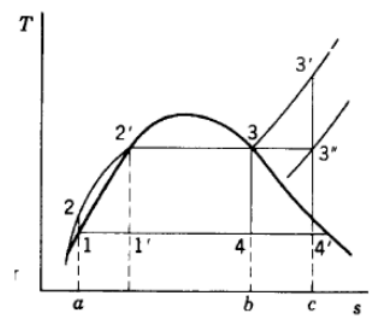


FIGURE 9.5

Ou encore

$$\epsilon_{th} = \frac{w_{turbine}^* - w_{pompe}}{q_{in}} = \frac{q_{in} - |q_{out}|}{q_{in}} = 1 - \frac{|q_{out}|}{q_{in}} \quad (9.11)$$

On remarque que cette expression est proche du cycle de Carnot. En fait, c'est le cycle qui s'en rapproche le plus. La seule différence avec le cycle de Carnot est que les deux isobares ont été remplacés par des isothermes, rendant sa réalisation possible.

## Cycle idéal vs cycle réel

Le fait d'être le cycle de Carnot pour les centrales thermiques lui offre un rendement exergetique de plus de 80%. Cependant, il possède plusieurs inconvénients :

- Mettre le condensateur sous-vide pour utiliser l'ambiance comme source froide est difficile
- Condensation partielle dans la turbine. Si le titre de vapeur est inférieur à 0.88, l'érosion débarque
- Pertes en tuyauterie (charge et chaleur vers l'ambiance)
- Pertes en turbines et dans la pompe
- Pertes dans le condenseur
- 

### 9.2.2 Le cycle de Rankine-Hirn

#### Améliorations possibles du cycle

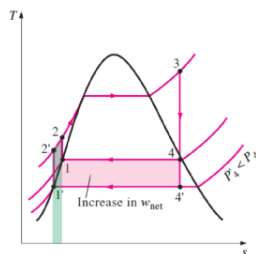


FIGURE 9.6

Un autre moyen de faire est de surchauffer la vapeur. Le travail net augmente (rose), la chaleur fournie au liquide aussi (augmente de  $2' - 2'$ , vert), l'effet net est une augmentation de l'efficacité et la teneur en eau en  $4'$  diminue. Hélas, l'irréversibilité augmente, la totalité du chauffage est irréversible : le rendement exergetique diminue.

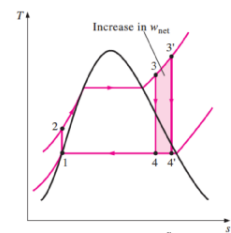


FIGURE 9.7

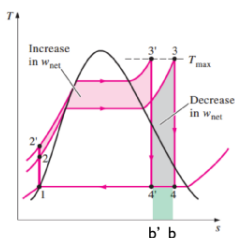


FIGURE 9.8

Troisième amélioration possible : augmenter la pression maximale. Le travail net augmente (rose) et diminue en même temps (gris) :  $w_{net}$  est constant. Par contre, la chaleur rejetée par l'air diminue  $4' - 4 - b - b' - 4'$  et le rendement exergetique augmente. L'inconvénient est que la teneur en eau augmente.

#### Alternative : cycle à resurchauffe

On introduit une ou plusieurs surchauffe : l'efficacité est presque constante, mais la teneur en eau est réduite. L'idée est de faire une détente incomplète puis de la re-réchauffer et effectuer une deuxième détente, cette fois-ci complète. Ça fonctionne, mais il faut deux turbines !

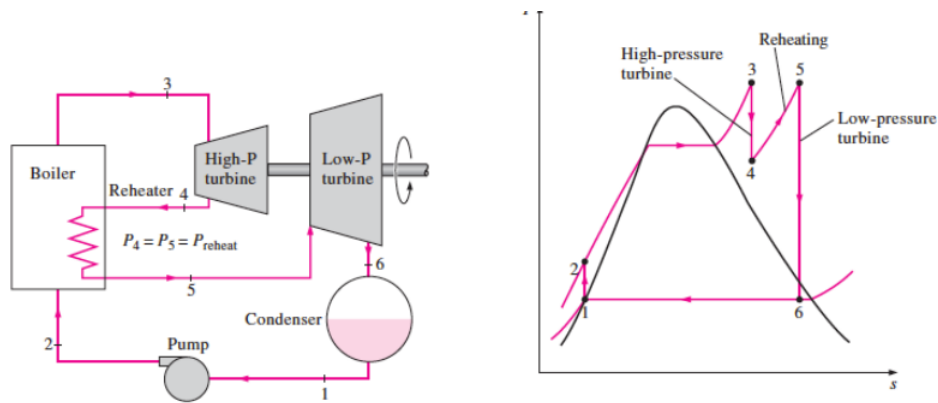


FIGURE 9.9 – Cycle à resurchauffe

### Alternative : cycle a soutirage

La basse température est un problème niveau exergetique (on perd la plus part de notre exergie). Ici, l'idée est de prélever une fraction de vapeur dans la turbine à une pression intermédiaire pour réchauffer l'eau à la sortie de la pompe. C'est mieux, car rajouter une turbine est plus compliqué que de rajouter une pompe.

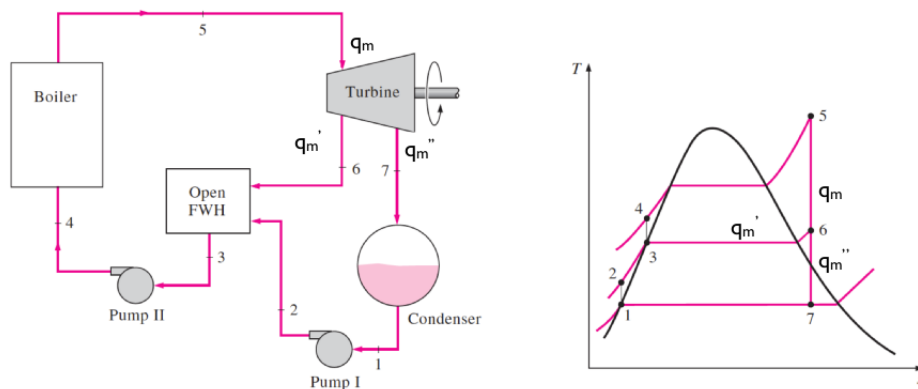


FIGURE 9.10 – Cycle à soutirage

En pratique, plusieurs soutirages et des réchauffeurs d'eau à mélange sont utilisés. *Le calcul du rendement est simple, mais pas intéressant.*

### 9.3 Cycles à gaz