

R2-05 – Thermodynamique

Vincent Le Chenadec

2020 – 2021 (BUT 2)

1. La fonction enthalpie
2. Le deuxième principe

La fonction enthalpie

La fonction enthalpie

L'énergie interne est la fonction thermodynamique directement liée au premier principe.

Rien ne nous interdit de combiner les variables d'état d'un système pour créer, à notre convenance, de nouvelles fonctions thermodynamiques.

Hormis une certaine satisfaction intellectuelle, ces combinaisons offrent en général peu d'intérêt. Ce n'est pas le cas de la fonction enthalpie qui, sans rien apporter de fondamentalement nouveau au premier principe, constitue un outil de travail destiné à faciliter les calculs dans certains cas particuliers.

La fonction enthalpie

Définition

La fonction d'état enthalpie est définie par l'expression

$$H = U + PV.$$

Un cas particulier important est celui où le système fermé évolue de manière isobare. Dans ces conditions, il y a équilibre mécanique à chaque instant et la pression extérieure est constante.

Considérons un système fermé, dont l'énergie cinétique et l'énergie potentielle sont constantes, évoluant de manière isobare d'un état initial A vers un état final B.

L'application du premier principe permet d'écrire :

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A = W_p + W_u + Q = -P(V_B - V_A) + W_u + Q.$$

Après quelques arrangements des termes, nous obtenons :

$$(U_B + PV_B) - (U_A + PV_A) = H_B - H_A = W_u + Q.$$

Cette équation indique que dans ces conditions (système fermé et transformation isobare sans variation d'énergie cinétique et potentielle) la variation d'enthalpie du système correspond, en absence de travail utile, à l'échange d'énergie avec l'extérieur sous forme de chaleur.

C'est cette relation qui justifie l'utilisation de la fonction enthalpie quand la transformation est isobare.

Remarque : L'énergie interne est définie à une constante additive près, il en est donc de même pour l'enthalpie. Ainsi, seules les variations d'enthalpie sont mesurables et les valeurs d'enthalpie données dans les tables thermodynamiques impliquent le choix d'une référence.

Cas particulier du gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que de la température, il en est donc de même de l'enthalpie.

Deuxième loi de Joule

L'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

On peut alors déduire de la relation de Mayer :

$$dH = n c_p dT$$

et après intégration

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT.$$

Cette relation est utilisable quelle que soit la transformation pour un gaz parfait, mais aussi quel que soit le système thermoélastique physique pourvu que la transformation soit isobare.

Jusqu'à présent nous n'avons travaillé qu'avec des systèmes fermés.

Or, dans la vie courante, ce sont surtout des systèmes ouverts en écoulement, comme la détente de la vapeur d'eau dans la turbine d'une centrale thermique ou nucléaire, que l'on rencontre.

Définition d'un système ouvert

À l'opposé d'un système fermé, un système ouvert échange de la matière avec l'extérieur. On distinguera les entrées de matière, qui vont entraîner une augmentation de la masse du système et les sorties, qui vont entraîner une diminution de cette masse. Tout comme un système fermé, un système ouvert peut échanger de l'énergie sous forme de travail et sous forme de chaleur.

Dans le cas général, la température, la pression, la masse, le volume (noté V_c ci après) et les autres paramètres caractéristiques des systèmes ouverts peuvent évoluer dans le temps.

Bases de l'étude d'un écoulement

Pour ne pas alourdir l'exposé, nous établirons les relations de base dans le cas d'un écoulement à une seule entrée et une seule sortie.

Considérons un fluide homogène, liquide ou gazeux, s'écoulant au travers d'un système ouvert, analogue à celui présenté par la figure suivante et comportant une entrée et une sortie.

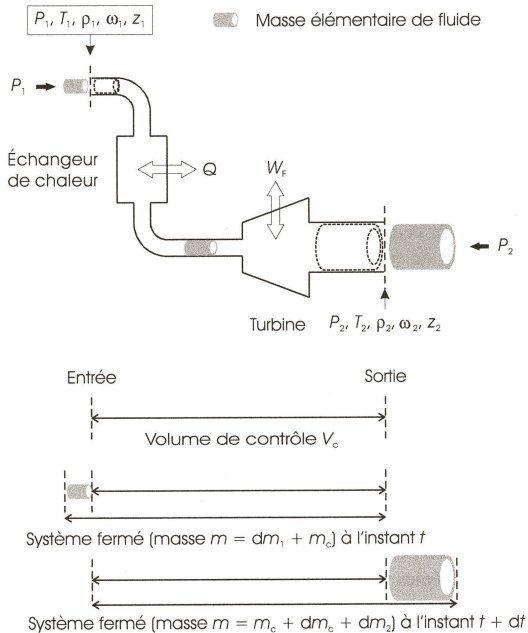


Figure 1: Schéma d'un système ouvert simple

À l'*entrée*, les paramètres du fluide sont une pression P_1 , une température T_1 , une masse volumique ρ_1 , une vitesse linéaire moyenne de passage ω_1 et une altitude z_1 par rapport à un niveau de référence.

À la *sortie*, ces mêmes paramètres ont pour valeur respective P_2 , T_2 , ρ_2 , ω_2 et z_2 .

Le volume V_c compris entre ces deux frontières s'appelle le *volume de contrôle*.

Ces mêmes paramètres sont susceptibles de varier dans le temps.

L'équilibre mécanique de pression entre le fluide contenu dans le volume de contrôle et son environnement est réalisé à chacune des frontières. Comme dans le cas des systèmes fermés, des échanges d'énergie (chaleur et travail) peuvent avoir lieu avec l'extérieur à travers les différentes frontières du volume de contrôle.

Bilan de matière

Désignons par \dot{m}_1 et \dot{m}_2 les débits massiques du fluide, pas forcément égaux, à l'entrée et à la sortie du volume de contrôle.

Entre les instants t et $t + dt$, une masse élémentaire $dm_1 = \dot{m}_1 dt$ située en amont de l'entrée entrera dans le volume de contrôle tandis qu'en aval une masse élémentaire $dm_2 = \dot{m}_2 dt$ quittera ce dernier.

Ces deux masses sont suffisamment petites pour que l'on puisse assimiler les valeurs de leurs paramètres d'état à celles qui existent respectivement au niveau de l'entrée et de la sortie du volume de contrôle.

Nous prenons comme système dans son état initial la masse $m = dm_1 + m_c$ où m_c représente la masse de fluide contenu dans le volume de contrôle à l'instant t .

L'état final de ce système, atteint à l'instant $t + dt$, est formé par la masse $m = (m_c + dm_c) + dm_2$, dm_c représentant la variation de la masse du volume de contrôle pendant la durée dt au cours de l'évolution du système choisi.

La conservation de la masse d'un tel système implique que :

$$dm_1 + m_c = (m_c + dm_c) + dm_2$$

soit

$$dm_c = \dot{m}_1 dt - \dot{m}_2 dt.$$

Le travail de transvasement

Avec les systèmes ouverts, un nouveau type de transfert d'énergie doit être pris en considération, celui qui est associé aux masses entrantes et aux masses sortantes.

En effet, la circulation du fluide à travers le système implique que des éléments du fluide vont se déplacer, depuis un réservoir situé en amont, vers la zone d'entrée du système et, depuis le système, vers un réservoir situé en aval de la zone de sortie.

Au déplacement de ces éléments de fluide correspond inévitablement un travail W_{tr} échangé avec les réservoirs, appelé *travail de transvasement*.

Cette notion est propre à l'écoulement du fluide au travers des frontières dont l'aire de la section droite est A_1 à l'entrée et A_2 à la sortie du volume de contrôle.

À l'entrée, les éléments de fluide situés en amont de la masse dm_1 "poussent" cette dernière dans le volume de contrôle sous l'effet de la pression extérieure P_1 . Le système reçoit donc, pendant le temps dt nécessaire au transvasement, un travail

$$\delta W_1 = P_1 A_1 \omega_1 dt.$$

En sortie, c'est le contraire qui se passe : la masse dm_2 doit "repousser" les éléments de fluide situés en aval et le système fournit donc un travail contre la force de pression extérieure P_2 donné par

$$\delta W_2 = -P_2 A_2 \omega_2 dt.$$

Le produit $A\omega$ représente un débit volumique \dot{v} . Le travail net de transvasement élémentaire est donc :

$$\delta W_{tr} = (P_1 \dot{v}_1 - P_2 \dot{v}_2) dt.$$

Le bilan énergétique

Nous avons établi la conséquence du premier principe dans le cas des systèmes fermés.

L'étude des systèmes ouverts nous amène à considérer plusieurs systèmes fermés (éléments entrants, éléments sortants et éléments contenus dans le volume de contrôle).

Les différentes formes d'énergie (interne, cinétique et potentielle) étant des grandeurs additives, l'énergie d'un système est la somme des énergies des sous-systèmes qui le composent.

Dans l'exemple de l'écoulement unidirectionnel, le fluide circule à des vitesses linéaires ω_1 (entrée) et ω_2 (sortie) qui ne sont pas forcément négligeables et de plus son altitude peut varier.

Pour faire le bilan énergétique, nous considérons tout d'abord la matière contenue à l'instant t dans le volume de contrôle ainsi que l'élément dm_1 qui va y pénétrer pendant dt .

L'écriture de l'énergie de ce système global est, à l'instant t :

$$E_{\text{tot}}(t) = E_{\text{tot,c}} + dm_1 \left(u_1 + \frac{\omega_1^2}{2} + gz_1 \right)$$

(dans cette expression, u correspond à l'énergie interne massique, en J kg^{-1}).

Considérons la matière contenue à l'instant $t + dt$ dans le volume de contrôle ainsi que l'élément dm_2 qui a quitté ce volume de contrôle entre t et $t + dt$. L'écriture de l'énergie de ce système global est, à l'instant $t + dt$:

$$E_{\text{tot}}(t + dt) = (E_{\text{tot,c}} + dE_{\text{tot,c}}) + dm_2 \left(u_2 + \frac{\omega_2^2}{2} + gz_2 \right).$$

L'application du premier principe conduit à :

$$E_{\text{tot}}(t + dt) - E_{\text{tot}}(t) = \delta W + \delta Q = \delta W_{\text{tr}} + \delta W_{\text{exp}} + \delta W_{\text{F}} + \delta W_{\text{u}} + \delta Q.$$

Dans cette relation, les termes relatifs aux différents travaux échangés sont les suivants :

- δW_F représente le travail élémentaire mécanique échangé par le système avec un opérateur extérieur (arbre mécanique d'une turbine ou d'un compresseur) pendant le temps dt ;
- δW_u représente le travail élémentaire utile échangé par le système avec l'extérieur (travail électrique par exemple) pendant le temps dt ;
- δW_{exp} représente le travail élémentaire échangé par le système, pendant le temps dt , en raison de l'expansion du système (variation de son volume dV_c). Il s'exprime par $\delta W_{\text{exp}} = -P_e dV_c$ où P_e représente la pression de l'environnement du système ;
- δW_{tr} représente le travail élémentaire de transvasement.

En combinant les différentes expressions, on obtient :

$$dE_{\text{tot,c}} = dm_1 \left(u_1 + \frac{\omega_1^2}{2} + gz_1 \right) - dm_2 \left(u_2 + \frac{\omega_2^2}{2} + gz_2 \right) + \\ \delta W_{\text{tr}} + \delta W_{\text{exp}} + \delta W_{\text{F}} + \delta W_{\text{u}} + \delta Q.$$

Or le travail de transvasement peut aussi s'écrire, en désignant par v le volume massique (ou spécifique) du fluide :

$$\delta W_{\text{tr}} = \frac{P_1 \dot{m}_1 dt}{\rho_1} - \frac{P_2 \dot{m}_2 dt}{\rho_2} = P_1 v_1 dm_1 - P_2 v_2 dm_2.$$

Si h désigne l'*enthalpie massique* (J kg^{-1}) du fluide, nous avons aussi :

$$h = u + Pv.$$

En combinant ces expressions et en divisant ensuite par dt , on obtient :

$$\frac{dE_{\text{tot,c}}}{dt} = \dot{m}_1 \left(h_1 + \frac{\omega_1^2}{2} + gz_1 \right) - \dot{m}_2 \left(h_2 + \frac{\omega_2^2}{2} + gz_2 \right) + \dot{W}_F + \dot{W}_u + \dot{W}_{\text{exp}} + \dot{Q}$$

avec

- \dot{m} le débit massique du fluide (kg s^{-1}) ;
- \dot{Q} la puissance chaleur échangée par le système (J s^{-1}) ;
- \dot{W}_F la puissance mécanique (J s^{-1}) liée à un arbre en rotation ou suite au mouvement alternatif d'un piston rencontrés dans les compresseurs et les turbines ;
- \dot{W}_u la puissance travail utile (puissance électrique par ex) ;
- \dot{W}_{exp} la puissance travail liée à la variation de volume du système.

Cas particulier du système ouvert stationnaire

Définition

Un système ouvert stationnaire est un système ouvert donc aucun des paramètres n'évolue dans le temps.

En un point quelconque du système, la température, la pression et les autres paramètres caractéristiques du système sont indépendants du temps. Le volume de contrôle et la masse qu'il contient sont aussi constants.

Remarque : Les débits massiques de sortie compensent exactement les débits d'entrée ($\dot{m}_1 = \dot{m}_2$). Il n'y a pas de variation de la masse de fluide au cours du temps dans le volume de contrôle.

Pour un *écoulement stationnaire*, le terme d'accumulation d'énergie est nul ainsi que le terme de travail lié à l'expansion du système, et le bilan précédente prend la forme particulière :

$$\dot{m}_2 \left(h_2 + \frac{\omega_2^2}{2} + gz_2 \right) - \dot{m}_1 \left(h_1 + \frac{\omega_1^2}{2} + gz_1 \right) = \dot{W}_F + \dot{W}_u + \dot{W}_{\text{exp}} + \dot{Q}$$

avec $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$.

Cette relation montre bien l'utilité de la fonction enthalpie qui permet de s'affranchir du travail de transvasement nécessaire à l'écoulement des fluides.

Le deuxième principe

Le deuxième principe

Le premier principe est le principe de conservation de l'énergie selon lequel cette dernière ne peut être ni créée ni détruite mais seulement transformée.

Dans ce contexte, travail et chaleur apparaissent comme les deux formes de transfert d'énergie qui peuvent être mises en œuvre.

En 1850, Rudolf Emmanuel Clausius écrivait :

La chaleur ne passe pas d'elle-même d'un corps froid sur un corps chaud.

Par contre, si l'on met un corps chaud au contact d'un corps froid, le transfert de chaleur se fait spontanément du premier vers le second. Ceci montre que si une transformation AB est spontanée, la transformation inverse BA ne l'est pas et ne pourra donc être réalisée que par l'apport d'énergie au système par le milieu extérieur.

C'est le deuxième principe, appelé aussi *principe d'évolution*, qui permet de prendre en compte cette particularité. Pressenti en 1824 par Nicolas Léonard Sadi Carnot, il a abouti à la notion importante d'entropie.

Ce terme, introduit par Clausius en 1865, vient du verbe grec *εὐτρωπῆ* qui signifie “changer de direction”.

Les insuffisances du premier principe

D'une manière générale, un système placé dans des conditions extérieures déterminées évolue spontanément vers un état d'équilibre thermodynamique.

Lorsque ce dernier est atteint, le système ne reprend jamais de lui-même son état antérieur.

Ce caractère irréversible d'un processus naturel n'est pas pris en considération par le premier principe.

Transformation cyclique monotherme

Une transformation *monotherme* est une transformation au cours de laquelle le système n'échange de la chaleur qu'avec une seule source thermique extérieure.

Considérons un système fermé, siège d'une *transformation cyclique monotherme*

$$\Delta U = W + Q = 0 \text{ J} \quad \Rightarrow \quad W = -Q.$$

À ce résultat correspondent deux possibilités :

- le système reçoit du travail ($W > 0$) et cède de la chaleur ($Q < 0$) ;
- le système fournit du travail ($W < 0$) et reçoit de la chaleur ($Q > 0$).

Le premier cas est couramment observé : il correspond à des transformations où se produisent des frottements comme par exemple l'échauffement des freins d'une voiture lors du freinage.

Le deuxième cas concerne des transformations qui n'ont pas lieu spontanément dans la nature. C'est ce que l'on appelle *l'impossibilité du mouvement perpétuel de deuxième espèce*, car contraire au deuxième principe.

Lord Kelvin a retranscrit, en 1852, cet état de fait sous la forme suivante :

Si une machine décrit un cycle en n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source, elle ne peut fournir de travail.

En effet, si ce dernier cas était possible, cela signifierait que l'on pourrait tirer avantage d'une source thermique extérieure qui ne coûterait rien comme l'air ambiant ou la mer.

Carnot avait parfaitement compris que pour récupérer du travail d'une *machine thermique* il fallait nécessairement disposer d'une *chute de température*, donc de deux sources extérieures de chaleur, tout comme pour récupérer du travail à partir de l'énergie potentielle d'un système, il faut disposer d'une *chute d'altitude* c'est-à-dire d'une dénivellation.

La notion de qualité de l'énergie

Un moteur électrique convertit, avec un rendement voisin de 100 %, de l'énergie électrique en énergie mécanique.

Par contre, le rendement d'un moteur thermique n'est que de l'ordre de 30 %. Or ce type de moteur transforme de la chaleur (issue d'une combustion) en énergie mécanique.

Il faut donc en conclure qu'il y a une dissymétrie entre les deux formes de transfert d'énergie que sont le travail et la chaleur, ce que ne dit pas le premier principe.

Du point de vue physique, le travail s'identifie à un transfert d'énergie macroscopique au système se traduisant finalement, pour les molécules le constituant, par leur déplacement de manière uniforme.

Pour la chaleur, le transfert d'énergie aux molécules se fait par choc et de façon désordonnée.

C'est pour cette raison que l'on dit que l'énergie travail est plus *noble* que l'énergie chaleur ou, en d'autres termes, que la *qualité* d'un transfert d'énergie sous forme de travail est meilleure que celle d'un transfert d'énergie sous forme de chaleur.

En présence de frottements, une partie du travail est convertie en chaleur. La diminution de qualité du transfert d'énergie qui en résulte correspond à une *dissipation* de l'énergie.

Le niveau de transfert de la chaleur

Au XIX^e siècle, les thermodynamiciens avaient constaté que le rendement d'un moteur thermique augmentait avec la température de la *source thermique chaude*.

Il faut donc, dans le cas de la chaleur, introduire la notion de *niveau de transfert* d'énergie.

Les industriels traduisent cette particularité en parlant de *calories bas niveau* ou de *calories haut niveau*.

La diminution du niveau de transfert de la chaleur correspond à une *dévalorisation* de l'énergie. La *dégradation* de l'énergie implique la diminution simultanée de la qualité et du niveau de transfert de l'énergie.

Le deuxième principe

L'étude du fonctionnement des machines thermiques au début de l'ère industrielle, entre 1810 et 1860, a abouti à la formulation de plusieurs énoncés du deuxième principe.

Relation de définition de l'entropie

La fonction d'état entropie

Un échange élémentaire d'énergie entre un système fermé et le milieu extérieur est égal au produit d'une variable intensive par la variation élémentaire d'une variable extensive.

C'est le cas du travail élémentaire réversible

$$\delta W_{p,r} = -P dV.$$

L'échange de chaleur, qui obéit à cette règle, est lui associé à un gradient de température. Il est donc logique de prendre la

La grandeur extensive S ainsi définie est appelée *entropie* du système.

Puisque la fonction $1/T$ constitue un facteur intégrant de la forme différentielle δQ_r , la variation élémentaire dS de cette grandeur est une différentielle.

Il en résulte que l'entropie S est une fonction d'état, définie à une constante additive près.

L'entropie est aussi une grandeur additive.

Calcul d'une variation d'entropie

La définition précédente (ΔS :entropie) implique que le *calcul de la variation d'entropie* d'un système fermé au cours d'une transformation ne peut se faire que *sur un chemin réversible*, chemin que l'on doit déterminer soi-même au préalable si la transformation réelle est irréversible.

Ce chemin peut comporter des étapes réversibles dont la nature est totalement différente de celle de l'évolution irréversible, l'essentiel étant que le système évolue, dans les deux cas, entre le même état initial et le même état final.

Pour choisir ce chemin, on précise qu'il est toujours possible d'imaginer une compression, une détente, un échauffement ou un refroidissement de manière réversible et que les états d'équilibres liés à des changements d'état sont réversibles par définition.

Bilan entropique d'un système fermé et deuxième principe

L'entropie étant une grandeur extensive, on peut lui associer une équation bilan. Pour un système fermé, ce bilan entropique au cours d'une transformation élémentaire s'écrit

$$dS = \delta S_e + \delta\sigma = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta\sigma$$

Dans cette équation bilan, le terme δS_e représente la variation d'entropie liée à l'échange de la chaleur élémentaire δQ entre le système et une source thermique extérieure à la température T_e , cet échange pouvant être réversible ou non.

Si l'échange est réversible, la température T_e de la source est égale à chaque instant à la température T du système.

Le terme $\delta\sigma$ correspond à la *production élémentaire d'entropie* (on dit aussi création interne d'entropie) au sein du système.

C'est sur la base de cette équation bilan que Ilya Prigogine a proposé son énoncé du deuxième principe.

La production d'entropie d'un système thermodynamique quelconque liée aux seules opérations internes ne peut être que positive ou nulle.

La traduction mathématique de ce deuxième principe est la suivante :

- $\delta\sigma = 0$ pour une transformation réversible ;
- $\delta\sigma > 0$ pour une transformation irréversible.

Concrètement, le deuxième principe montre que les transformations spontanées et donc irréversibles ont toujours lieu dans le sens d'une perte de qualité ou de niveau d'énergie. L'entropie n'est pas, en règle générale, une grandeur conservative, exception faite dans le cas des transformations réversibles.

L'entropie reste néanmoins une grandeur indestructible et créable.

Bilan entropique des systèmes ouverts en régime permanent

Dans le cas d'un système ouvert en régime stationnaire, en contact avec un environnement dont la température T_e est constante, le flux de production d'entropie $\dot{\sigma}$ exprimé en $\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1}$, est donné par la relation

$$\dot{\sigma} = \dot{m}_1 s_1 - \dot{m}_2 s_2 - \frac{\dot{Q}}{T_e}.$$

Conséquences du deuxième principe

Dans le bilan entropique d'un système fermé, c'est le terme d'échange avec l'extérieur qui est le plus accessible.

L'entropie étant une fonction d'état et la production d'entropie nulle ou positive, l'intégration de l'équation bilan conduit à des résultats importants concernant le terme d'échange avec l'extérieur.

Du point de vue historique, ce sont d'ailleurs ces résultats qui avaient été établis expérimentalement par les thermodynamiciens du XIX^e siècle et avaient amené ces derniers à diverses formulations du deuxième principe puis à la notion d'entropie.

Cas d'une transformation cyclique

$$\begin{aligned}\Delta S &= \oint dS = 0 = \oint \left(\frac{\delta Q}{T_e} + \delta\sigma \right) \\ &= \oint \frac{\delta Q}{T_e} + \sigma\end{aligned}$$

soit encore

$$\oint \frac{\delta Q}{T_e} = -\sigma \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{\delta Q}{T_e} \leq 0$$

Si le système n'échange de la chaleur qu'avec une seule source (transformation monotherme cyclique) alors :

$$\oint \frac{\delta Q}{T_e} = \frac{Q}{T_e} \leq 0 \quad \text{et donc} \quad Q \leq 0$$

On retrouve bien le fait que lors d'une transformation cyclique monotherme, un système ne peut pas recevoir de la chaleur et la transformer en travail.

Cas d'une transformation ouverte

$$\begin{aligned}\Delta S_{1 \rightarrow 2} &= \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_e} + \sigma_{1 \rightarrow 2} \quad \Rightarrow \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_e} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} - \sigma_{1 \rightarrow 2} \\ &\Rightarrow \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_e} \leq \Delta S_{1 \rightarrow 2}\end{aligned}$$

Si la transformation concerne un système isolé thermiquement, alors

:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_e} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{1 \rightarrow 2} \geq 0$$

Cette dernière relation signifie en fait que l'entropie d'un système fermé, isolé thermiquement et en état d'équilibre, est maximale.