

Intermediary Draft
3rd Ed. - February 2010

Condition adiabatique latérale

Source chaude T_1

Source froide T_2

$\Delta S_{var} = \Delta S_{ech} + \delta S_{gen}$

Bilan Entropique

Source Chaude T_1

$S_1 = Q_1 / T_1$

Entropie non Conservative

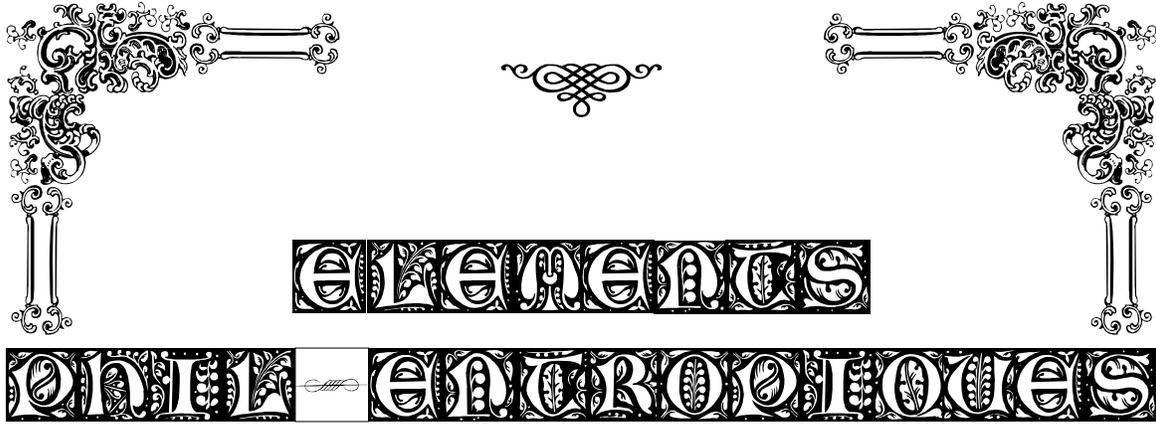
$S_2 = (Q_2 - Q_d) / T_2$

Source froide T_2

Éditions du bidon bleu

* Méfiez-vous des contrefaçons :-)





Une présentation des concepts de la
thermodynamique dédiée à la formation
des ingénieurs généralistes

Dans la série
Les beaux contes à Mimile

Troisième édition



Au Mans,
Chez Etienne Gaviot, Rue Aristote,

MM. X

Avec Approbation et Privilège de l'ENSIM

Pg_garde.cdr

Eléments Phil-Entropiques

Une présentation des concepts de la thermodynamique
dédiée à la formation des ingénieurs généralistes
Etienne Gaviot, Professeur

Préface

C'est au laboratoire, à la croisée de l'acoustique et de la thermique, que l'amitié entre Etienne Gaviot (par ailleurs musicien et poète) et moi-même a été scellée par le destin. Cette amitié justifie probablement la raison pour laquelle j'ai accepté d'écrire cette très brève préface. Mais il y a une autre raison et celle-ci ne doit rien à l'amitié.

En effet, si un certain Hector a transposé (comme d'autres...), par le jeu des trompettes, la fugue en danse macabre, à l'inverse, Etienne Gaviot a ici transformé, par le jeu des entrées et de leurs reprises, des concepts souvent maudits par le novice en une fugue universelle. Manière de pédagogie qui vise à briser la chaîne de notions souvent brumeuses et "désordonnées" du lecteur débutant pour l'aider à entrer dans l'intelligence de la thermodynamique, et par delà lui donner accès à ses exigences et à sa beauté, et si possible la lui faire aimer. C'est bien ainsi que la lecture du document me fait comprendre le titre, choisi par Etienne Gaviot en forme de clin d'oeil.

Parfait me dira-t-on, mais pourquoi ajouter cet ouvrage à tous ceux que la thermodynamique a inspirés à d'autres pédagogues patentés ? Aussi, l'intérêt de l'ouvrage réside-t-il en ce que son auteur, faut-il s'en formaliser, ne l'a pas écrit d'après un schéma en usage : ce qu'exprime Etienne Gaviot répond certes avant tout au propos rappelé en sous-titre (où notions fondamentales et applications pratiques s'enchaînent), mais porte encore la marque de sa culture personnelle, par laquelle il a su capturer, de l'exposition et du développement à la strette et au final, cette "chaleur" que lui autorisent intelligence didactique et liberté intellectuelle.

"Il faut aimer le poète avec partialité" écrivait Goethe. Je m'inscris sans doute dans cette logique et j'invite par suite le lecteur à réfléchir au sens et au contenu du message, juste et consciencieux, qui nous est offert par l'auteur.

Michel Bruneau
Professeur Emérite
Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Maine





ÉLÉMENTS PHIL-ENTROPIQUES

COMPLÉMENTS AU COURS DE THERMODYNAMIQUE DE L'ENSIM
Formation initiale ou continue

TROISIÈME ÉDITION

Avant-propos et remerciements

Ce document constitue un complément aux cours dispensés à l'ENSIM, pour approfondir les éléments abordés en première année. La rédaction comporte vraisemblablement encore quelques erreurs, l'imperfection (trace d'irréversibilité) accompagnant toute évolution : ainsi, je remercie chacun de me donner à connaître d'éventuels défauts notamment quant au plan scientifique. Les nombreuses coquilles de la première édition sont maintenant corrigées, avec l'aide précieuse de **Jean-Yves Pello**, Rédacteur Scientifique et Directeur de la Société **4C-SONS**, que je remercie vivement.

Le lecteur possède vraisemblablement une connaissance préalable de la matière, mais au vu de la tendance actuelle visant à la réduction systématique des heures de cours magistraux, il serait dommage de voir se dégrader l'enseignement de Thermodynamique à l'ENSIM. Lassé des vains débats économique-académiques, cette éventualité m'a encouragé à coucher sur le papier le contenu de ce qui me semble essentiel pour se familiariser avec les raisonnements descriptifs des machines thermiques, afin d'aborder avec aisance les ouvrages spécialisés que l'ingénieur actuel est amené à rencontrer en ses diverses missions. En outre, au regard des collaborations internationales, il importe que les étudiants puissent disposer d'une base écrite pratique, leur évitant une prise de note fastidieuse et quelquefois difficile : les nombreuses anecdotes afférentes à la mise en pratique des matières qu'il m'est donné de dispenser en sont une raison majeure, en dépit de leur caractère indispensable en des exposés destinés à de futurs ingénieurs généralistes. Certes, la mise à disposition d'un document risque d'encourager l'absentéisme : toutefois, ce phénomène ne saurait jamais constituer un problème pour qui sait et doit gérer son temps, notamment pour un futur ingénieur, ayant le devoir constant de savoir analyser les priorités en sa mission.

Le temps passé à la rédaction initiale m'aura épargné, au printemps 2007, un nombre significatif de réunions verbeuses auxquelles s'adonnent (par instinct grégaire ?) certains serviteurs de la fonction publique n'ayant d'autre thème de recherche que celui de leur propre promotion. Hélas, favoriser et exprimer toute forme de création, c'est aussi ne point attendre la moindre estime des trop petites gens : Duheim ne qualifiait-t-il pas sa petite université de sépulture de ses travaux ?... *A contrario*, quel qu'en soit le lieu, l'essentiel se résume à vivre une recherche passionnante, et pouvoir enseigner avec enthousiasme. Je pense ici notamment à mes collègues et amis de Rennes et de Paris, **Bruno Bêche** et **Joseph Zyss**. Leur amicale collaboration scientifique m'a rendu cette rédaction fort agréable, et je ne saurais trop les en remercier. Par ailleurs, sans les sages conseils de **Michel Bruneau**, à qui je dois la chance de pouvoir travailler au LAUM depuis 1999, ni le succès des Microtechnologies au Mans, ni ce document n'auraient eu lieu d'exister : je lui exprime donc mes sincères remerciements. Enfin, il convient de reconnaître que toute tâche quotidienne est catalysée par le sourire, la simplicité et la bonne humeur ; à cette égard, un grand merci à **Safia Vieira**.

Préface à face

Ainsi, ce livre est de bonne foi, Lecteur... Il te donne ce que tu n'as peut-être pas. Et si, écrire ne sert plus guère de nos jours, devant la surabondance des communications unilatérales ;-), l'avantage de n'y proposer aucune fin personnelle, est de n'avoir pas à compter son temps : j'ai donc juste appris à compter jusqu'au début de l'échelle du mien, avant quelque accroissement d'entropie....

Etienne Gaviot

Préface de Michel Bruneau

Avant-propos et remerciements

Sommaire (provisoire)

Bibliographie

Constantes physico-chimiques usuelles

Chapitre I

Généralités sur les Raisonnements de la Thermodynamique

I.1] *Liminaire*

I.1.1 *Une science évolutive, à plusieurs niveaux*

I.1.2 *Une science impliquant un caractère orienté à la dimension temporelle*

I.1.3 *Existence d'une thermodynamique des phénomènes irréversibles*

I.1.4 *A propos d'irréversibilité*

Conclusion quant au premier chapitre

Chapitre II

Grandeurs Physiques & Conservation

II.1] *Notion de système*

II.2] *Systèmes en équilibre thermodynamique*

II.2.1 *Equilibres statiques*

II.2.2 *Equilibres dynamiques*

II.3] *Grandeurs conservatives*

II.3.1 *Rappels sur la définition de la notion de divergence en physique*

II.3.2 *Extensités et principe de conservation d'une grandeur physique*

II.3.3 *Principe et équation de conservation : (échanges continus en systèmes ouverts)*

Conclusion quant au chapitre II

Chapitre III

Grandeurs d'État & Variables d'État Conjugées à l'Énergie, Premier Principe de Thermodynamique

III.1] *Notion de variable et fonction d'état*

III.1.1 *Variables d'état*

III.1.2 *Fonctions d'état*

III.2] *Variables extensives et intensives conjuguées à un domaine énergétique*

III.2.1 *Propriétés des grandeurs conjuguées à l'énergie*

III.2.2. *Domaines énergétiques et leurs variables conjuguées*

III.2.3 *Exemples et conséquences*

III.2.4 *Propriétés essentielles des extensités*

III.2.5 *Conséquences de l'analyse énergétique en termes de grandeurs conjuguée*

III.3] *Principe d'équivalence Chaleur / Energie et Premier Principe de Thermodynamique*

III.3.1 *Principe d'équivalence*

III.3.2 *Importance des transformations cycliques*

III.4] *Observations complémentaires*

III.4.1 *Energie interne d'un système chimique*

III.4.2 *Transformations quasistatiques*

Conclusion quant au chapitre III

Chapitre IV

Thermodynamique des Gaz

IV.1] *Caractéristiques générales d'un gaz parfait*

IV.1.1 *Notion de gaz parfait*

IV.1.2 *Loi de répartition statistique de Maxwell-Boltzmann*

IV.1.3 *Vitesse la plus probable*

- IV.1.4 Vitesse moyenne
- IV.1.5 Vitesse quadratique moyenne
- IV.1.6 Température cinétique
- IV.2] *Équation d'état d'un gaz parfait*
- IV.2.1 Equipartition de l'énergie
- IV.2.2 Pression d'un gaz
- IV.2.3 L'équation d'état des gaz parfaits
- IV.2.4 Équations d'état phénoménologiques
- IV.3] *Classification des transformations thermodynamiques*
- IV.3.1 Transformations réversibles gazeuses
- IV.3.2 Intérêt des fonctions d'état
- IV.3.3 Transformations isoparamétriques
- IV.4] *Température absolue d'un corps*
- IV.5] *Rendement d'un cycle thermodynamique*
- IV.6] *Échanges spécifiques de chaleur avec un gaz parfait : relation de Mayer*
- IV.6.1 Relation de Mayer
- IV.7] *Transformations adiabatiques réversibles des gaz parfaits*
- IV.8] *Transformations isobares : fonction d'état Enthalpie d'un système*
- Conclusion quant au quatrième chapitre

Chapitre V

Le Second Principe de Thermodynamique

- V.1] *Étude d'un cycle diatherme réversible à quatre branches : cycle de Carnot*
- V.1.1 Machines thermiques et machines réfrigérantes
- V.1.2 Le cycle de Carnot
- V.1.3 Cycles moteurs en continu
- V.1.4 Cycles résistants en continu (Machines réfrigérantes)
- V.2] *Étude des transformations polythermes*
- V.3] *La grandeur entropie fonction d'état*
- V.3.1 Bilans d'entropie
- V.3.2 Entropie d'un gaz parfait
- V.4] *Énoncé du second principe de thermodynamique*
- V.5] *Invariance de l'entropie d'un système isolé*
- V.6] *Description succincte de quelques cycles thermodynamiques*
- V.6.1 Cycle de Diesel (Rudolf 1858-1913)
- V.6.2 Cycle de Beau de Rochas ou d'Otto
- V.6.3 Cycle de Stirling
- V.6.4 Cycle de Lenoir
- V.6.5 Cycle de Joule
- Conclusion quant au cinquième chapitre

Chapitre VI

Convertisseurs d'Énergie & Second Principe

- VI.0] *Liminaire*
- VI.1] *Modalités d'échange énergétique réversible pour un domaine d'énergie*
- VI.1.1 Confessions d'un moteur gravitique
- VI.1.2 L'affaire du moteur électrique
- VI.1.3 Modalités d'échanges pour le domaine chaleur
- VI.1.4 Modalités d'échanges élémentaires entre domaines énergétiques
- VI.2] *Couplage par conversion (transduction) réversible entre domaines*
- VI.2.1 Transduction d'énergie entre deux domaines d'énergie noble
- VI.2.2 Transduction d'énergie entre le domaine chaleur et un domaine d'énergie noble
- VI.3] *Second Principe de Thermodynamique et Théorème de Gouy-Stodola*
- VI.3.1 Figuration des extensités et résumé de leurs propriétés
- VI.3.2 Le théorème de Gouy-Stodola
- VI.3.3 Le cas d'irréversibilité totale
- VI.3.4. Exemples de processus dissipatifs

VI.3.5 La conduction de chaleur en régime permanent
VI.3.6 Exemple de perte exergetique et ordres de grandeur
Conclusion quant au chapitre VI

Chapitre VII

Fonctions Thermodynamiques des Systèmes Fermés

VII.1] *Variables d'état utilisables pour une représentation du système*

VII.2] *Construction et description de quatre fonctions d'état*

VII.2.1 Fonction Énergie interne U

VII.2.2 Fonction Enthalpie H "Heat Function"

VII.2.3 Fonction Enthalpie libre F "Free energy"

VII.2.4 Fonction Enthalpie libre de Gibbs G et ses caractéristiques

VII.3] *Application des fonctions d'état à l'étude thermodynamiques des gaz réels*

VII.3.1 Les deux relations de Clapeyron pour des gaz réels

VII.3.2 Généralisation de la relation de Mayer

VII.4] *Généralisation des quatre fonctions d'état*

VII.4.1 Fonction généralisée Énergie interne U

VII.4.2 Fonction généralisée Enthalpie H

VII.4.3 Fonction généralisée Enthalpie libre F

VII.4.4 Fonction généralisée Enthalpie libre de Gibbs G (ou énergie libre de Gibbs)

VII.4.5 Propriétés des quatre fonctions d'état

VII.5] *Propriété générale des gaz réels*

VII.5.1 Relation cyclique de Ridge

VII.6] *Application de l'enthalpie libre de Gibbs à l'étude des propriétés d'un système comprenant un condensateur disposé dans une enceinte sous pression*

Conclusion quant au chapitre VII

Chapitre VIII

Fonctions Thermodynamiques des Systèmes ouverts

VIII.1] *Prise en compte des constituants du système*

VIII.1.1 Une définition plurale du potentiel chimique

VIII.2] *Introduction à la relation de Gibbs-Duheim*

VIII.2.1 Potentiel chimique et énergie libre de Gibbs

VIII.2.2 Relation de Gibbs-Duheim-Mayules

VIII.3] *Détermination du potentiel chimique d'un mélange de gaz*

VIII.3.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait

VIII.3.2 Potentiel chimique des constituants d'un mélange de gaz parfaits

VIII.3.3 Potentiel chimique du gaz seul ou en mélange à une pression donnée

VIII.3.4 Potentiel chimique pour un corps en solution liquide

VIII.4] *Présentation des systèmes échangeant de la matière avec l'extérieur*

VIII.4.1 Systèmes homogènes et hétérogènes

VIII.4.2 Conditions d'évolution ou d'équilibre des systèmes hétérogènes

VIII.5] *La règle des phases*

VIII.5.1 Variance d'un système physico-chimique

Conclusion quant au chapitre VIII

Annexe : Considérations provisoires pour l'évaluation énergétique d'un système refroidisseur indépendamment de la technologie de son module de refroidissement

Bibliographie à l'origine et pour aller au-delà de ce document

Livres et ouvrages généraux traitant de thermodynamique

- 1] I. Prigogine, "Physique, temps et devenir", Ed. Masson, Paris, 1982
- 2] M. Dodé, "Le deuxième principe de Thermodynamique", Ed. Sedes, Paris 5ème, 1965
- 3] L. Landau, E. Lifchitz, " Physique théorique, Mécanique" Ed. Mir, 3ème Ed, Moscou, 1969
- 4] A. I. Veinik, "Thermodynamics, a generalized approach", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1964
- 5] H.B. Callen, "Thermodynamics", John Wiley & Sons, New York, 1960
- 6] A. Bejan, "Entropy generation through heat and fluid flow", Ed. J. Wiley & Sons, 1960
- 7] L. Landau, E. Lifchitz, "Electrodynamique des milieux continus", Ed.Mir, Moscou, 1959
- 8] J. Tillieu, "La thermodynamique, Théorie phénoménologique", Presses Univ. de France, 1990
- 9] P. Glansdorff & I. Prigogine, "Structure, stabilité, et fluctuations", Masson, Paris, 1971
- 10] M. Ravaille, R. Didier, "Chimie générale", Editions J.B. Baillière, 19 rue Hautefeuille, Paris, 1979
- 11] M.A. Biot, "Variational principles in heat transfer", Oxford University Press, 1970
- 12] G. Bruhat, "Thermodynamique", 6ème Ed, Masson, Paris, 1968
- 13] P. Chartier & al., "Application de la thermodynamique du non-équilibre", Hermann, Paris, 1975

Livres et ouvrages généraux traitant de thermique

- 12] H.S. Carslaw & Jaeger, "Conduction of heat in solids", 2nd Ed. , Clarendon Press, Oxford, 1995
- 13] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", 4ème Ed., J. Wiley & Sons Inc., New York, 1971
- 14] D.M. Rowe, "CRC Handbook of Thermoelectrics", CRC Press, London, 1995
- 15] J. Hladik, "Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux, chap.XI, E. Gaviot, D. Leclercq, P. Thery, Fluxmètres thermiques à circuits imprimés bimétalliques' ", Ed. Masson, Paris, 1990
- 16] A. J. Chapman, Rice University, "Heat transfer", 4th Ed., Mac Millan Publishing Cie, London
- 17] A.B. De Vriendt, "La transmission de la chaleur", 3 tomes, Ed. Gaëtan Morin, 1982
- 18] J. Charrier, J.A. Marucic, "possibilité d'utilisation des méthodes thermiques à des fins d'essais non destructifs en Génie civil", Rapport de recherche LPC n° 113, Avril 1982
- 19] G.Ash & al., "Les capteurs en instrumentation industrielle", Ed. Dunod, Paris, 1983
- 20] G. Gaussorgues, "La thermographie infrarouge", Ed. Tech. & Doc, Lavoisier, Paris, 1983
- 21] E.C. Magison, "Temperature measurement in industry", Inst. Soc. of America, 1990
- 22] P.W. Chapman, "Smart sensors", Inst. Soc. of America, 1996
- 23] G.S.Brady, H.R. Clauser, "Materials Handbook", 13ème Ed., McGraw-Hill inc., New York, 1991
- 24] D.Hernot, G. Porcher, "Thermique appliquée aux bâtiments", Ed CFP, Paris, 1984
- 25] D. Biau, "les applications industrielles du chauffage par rayonnement infrarouge, Eyrolles, Paris, 1986
- 26] R. Thomas, "Environmental Design", Ed. E & FN Spon, Chapman & Hall, London, 1996
- 27] Hsueh Tou, T&JC. Cleary, "The blue Cliff Record", Shambhala, Boston & London, 1992

Mémoires et Thèses

- t1] A. Péneloux, "La thermodynamique des phénomènes irréversibles et ses possibilités d'application en chimie", *Thèse d'Etat*, Université de Nancy, 1957
- t2] R. A. Kougebadjo , "Identification de la diffusivité thermique par traitement du transfert de chaleur à travers une paroi homogène en régimes impulsif et pseudo-aléatoire. Application des méthodes de corrélation en thermocinétique". *Thèse de 3^e cycle*, Université de Lille, 1980
- t3] E. Gaviot, "Application des méthodes de la théorie du signal à la dissociation des énergies en régime variable". *Thèse de 3^e cycle*, Université de Lille, 1985
- t4] B. Duthoit, "Les méthodes de la théorie du signal appliquées à l'étude des interactions énergétiques entre une paroi opaque et son environnement", *Thèse d'état*, Université de Lille, 1985
- t5] E. Gaviot, "Conception et optimisation des radiomètres thermiques à absorption différentielle distribuée (ADD)", Monographie, Habilitation à la Direction des Recherches Scientifiques HDR, Université de Lille, 1997

CONSTANTES PHYSICO-CHIMIQUES USUELLES

Constante des gaz parfaits

$$R = 8,3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$R = 1,9872 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$R = 0,082058 \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$R = 82,058 \text{ cm}^3.\text{atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$R = 6,23 \text{ l.cmHg.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Nombre d'Avogadro

$$N_A = 6,022\ 045 \times 10^{23} \text{ molécules.mol}^{-1}$$

Volume molaire des gaz parfaits (à 0°C et 1 atm)

$$V_0 = 2,241\ 383 \times 10^{-2} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$$

Constante de Boltzmann

$$k = 1,380\ 662 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Constante de Planck

$$h = 6,626\ 176 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

Constante de Faraday

$$F = 96\ 487 \text{ Cb.mol}^{-1}$$

$$F = 23\ 061 \text{ cal.V}^{-1}.\text{Eq}^{-1}$$

Constante de vitesse de la lumière

$$c = 2,997\ 924 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Cheval-Vapeur : ancienne unité mécanique dont le symbole est CV ou Ch, autrefois définie par 75 kilogrammètres par seconde, soit 1CV # 736 W.



CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES RAISONNEMENTS DE LA THERMODYNAMIQUE

Oui, c'est cela mon cher Lucilius, revendique la possession de toi-même. Ton temps, jusqu'à présent, on te le prenait, on te le dérobait, il t'échappait. Récupère-le, et prends-en soin. La vérité, crois-moi, la voici : notre temps, on nous en arrache une partie, on nous en détourne une autre, et le reste nous coule entre les doigts. Mais il est encore plus blâmable de le perdre par négligence.

Sénèque, *Lettres à Lucilius*

■ I.1] Liminaire

■ I.1.1 Une science évolutive, à plusieurs niveaux

La thermodynamique est une branche des sciences physiques ayant pour objet l'appréhension des phénomènes vus de façon macroscopique. Le raisonnement considère systématiquement un nombre d'atomes très élevé et requiert donc un outil statistique plus ou moins adapté ou efficace. A ce titre en effet, le concept d'équipartition de l'énergie ne se révèle pas systématiquement applicable dans la réalité des phénomènes observables : par exemple, le système peut s'auto-organiser sous l'action d'un fort gradient de la grandeur intensive directrice du processus ; ce sont les courants pseudo cycliques que chacun observe dans le cas des courants de convection, dits de Bénard, lorsqu'une simple casserole d'eau est chauffée au dessus d'une flamme ou d'une plaque électrique. Le mouvement d'ensemble devient statistiquement orienté, contrairement à ce que prévoit l'agitation thermocinétique totalement désordonnée. L'existence même de molécules auto-réplicables (source de la vie) serait impossible dans le simple cadre de l'agitation thermocinétique sous-tendue par l'équipartition de l'énergie en chacune des trois directions (x,y,z) d'une représentation cartésienne de l'espace.

Quelquefois, l'évolution d'un système diffère fondamentalement en fonction des conditions initiales, et il apparaît des points dits de bifurcation (Travaux de Nicolis et Prigogine^[1]), où les solutions aux équations de comportement du système deviennent non-univoques, observant une pluralité de trajectoires, avec un caractère ni totalement déterministe ni purement aléatoire. Il est facile de constituer de tels systèmes en combinant des éléments soumis à des phénomènes de relaxation.

■ I.1.2 Une science impliquant un caractère orienté à la dimension temporelle

La thermodynamique classique introduit une direction privilégiée à l'écoulement du temps, ce que n'envisagent pas directement les concepts de la physique classique, sauf au travers du signe imposé à certaines grandeurs systématiquement associées à la conversion d'énergie noble en chaleur. Ces grandeurs, facteurs d'amortissement, cachent alors la notion d'irréversibilité des processus.

Exemples

1• Cas de l'oscillateur harmonique

Un tel système est tripartite, avec [masse, ressort, amortisseur], et dans le simple cas, physiquement irréel, où le facteur d'amortissement $f = 0$, la solution harmonique, typiquement sinusoïdale, présente un caractère invariant si t est changé en $-t$ (donc vis-à-vis du sens de l'écoulement du temps). En effet l'équation de comportement s'écrit :

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + f \cdot \frac{dx}{dt} + k \cdot x = 0. \quad [I-1]$$

Si $f \neq 0$, alors $f \geq 0$; donc jamais négatif : la solution oscillatoire amortie présente un décrétement logarithmique (paramètre représentatif d'une relaxation), de telle sorte qu'une inversion du sens du temps conduirait à une amplification des oscillations, divergence incompatible avec la réalité physique (observation phénoménologique). A l'examen des équations de comportement, la **stabilité naturelle** du système exige simultanément que [$f > 0$ et $t > 0$].

En mécanique, un coefficient de frottement négatif ne s'observe pas, et de même, en électricité, une résistance négative n'est pas concevable en termes de composant passif. A noter

que dans ce dernier cas, il faut un artifice consommateur d'énergie — le composant est alors actif — pour assurer un phénomène de "réaction" propre au domaine des asservissements.

En théorie, dans de tels systèmes, rien, hormis l'observation expérimentale, n'oblige à observer le respect de la condition [$f > 0$ et $t > 0$]. Il convient alors de parler de comportement **phénoménologique**.

2• Cas de la propagation d'un champ électromagnétique dans le vide

Limitée par la vitesse de la lumière, la propagation n'est pas instantanée, mais la permutation de \mathbf{t} en $-\mathbf{t}$ laisse invariantes les équations de Maxwell, n'affectant ainsi en aucune manière la propagation du champ considéré. En effet, l'équation propre à la composante électrique du champ s'écrit (sur un axe x) :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x^2} = \mu_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad \text{avec} \quad \mu_0 \cdot \epsilon_0 = \frac{1}{c^2} \quad \text{et} \quad c = 2,997924 \times 10^8 \text{ m/s} \quad [\text{I-2}]$$

le temps étant exprimé exclusivement sous forme quadratique par suite de l'élévation de un degré de dérivation des équations fondamentales. Il en est de même quant à l'expression relative à la composante magnétique (\vec{H}).

3• Cas de la diffusion de la chaleur (écoulement monodimensionnel)

La majorité des auteurs s'accordent à refuser le terme de "propagation" en ce qui concerne la chaleur^[5,t1]. L'inversion du sens du temps impose que la diffusivité thermique \mathbf{a} (m^2/s) soit systématiquement positive ; $\mathbf{a} > \mathbf{0}$, comme la conductivité thermique λ exprimée en $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; $\lambda > 0$. Dans un milieu homogène et isotrope, l'équation de comportement (dite de Fourier) s'exprime :

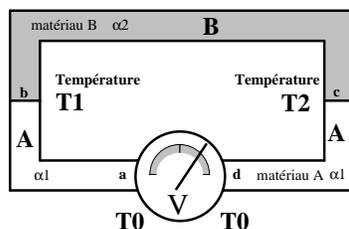
$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} , \quad [\text{I-3}]$$

avec $a = \lambda/\rho \cdot c$ (ρ , masse volumique, et c , chaleur spécifique)

Ces considérations sont dites **phénoménologiques**.

■ I.1.3 Existence d'une thermodynamique des phénomènes irréversibles

En fait, seule la thermodynamique des phénomènes irréversibles (TPI) permet d'appréhender et de percevoir l'évolution du temps ; le système converge vers un état attracteur défini selon un critère spécifique (critère de Lyapounov) établi à partir de l'équation de comportement^[4,t1]. La thermodynamique des phénomènes irréversibles met aussi en lumière les phénomènes de **couplage entre les différents domaines énergétiques** : par exemple, les **phénomènes thermoélectriques**, à la base des mesures de température par thermocouples, sont expliqués par les relations de couplage (réciprocité) établies par Lars Onsager (Oslo 1911 – Miami 1976, prix Nobel de Chimie en 1968).



Couplage thermoélectrique :

L'effet Seebeck se traduit par l'établissement d'une tension lorsque les deux jonctions a et b de l'association de deux conducteurs différents sont soumises à une différence de température.

Figure I-1 : Exemple de couplage thermodynamique entre thermique et électricité

La **thermodynamique** classique mérite mal son nom, en ce que les notions d'état et de fonctions d'état constituent des visions statiques, *photographies* en quelque sorte, par nature indépendantes du trajet des paramètres observables, donc de l'histoire (t) du système. Il s'agit en fait de **thermostatique**. Pour une connaissance totale du système, la notion d'irréversibilité, traduisant l'impossibilité de retour aux états antérieurs, demande une vision "dynamique" des variables observables (T, dT/dt), (P, dP/dt), etc...

■ I.1.4 A *propos d'irréversibilité*

- Le concept n'est pas systématiquement lié à la cinétique naturelle d'une transformation, car une transformation peut être quasi instantanée et cependant réversible ; par exemple, la réflexion d'un faisceau de photons sur un miroir parfait.
- Le concept peut être le plus souvent rapproché d'une perte de cohérence d'un mouvement d'ensemble orienté vers une agitation incohérente, tendance naturelle au "désordre" du modèle affecté de la propriété d'équipartition de l'énergie. Par exemple, dans le cas de l'effet Joule, les électrons participant du phénomène de conduction cohérente cèdent leur énergie au réseau du matériau en termes de mouvement incohérent pourvu d'une émission électromagnétique en Infrarouge. L'énergie calorifique, caractérisée par ses trois mécanismes de propagation (conduction, convection, rayonnement), constitue une forme énergétique spéciale. Nous verrons que sa spécificité découle de la non-conservation de l'extensité "entropie" associée aux échanges impliquant le domaine de la thermique.

Remarque impertinente ☺

Même si l'écoulement du sens du temps est imposé par le processus considéré, il n'y a irréversibilité que s'il y a conversion (dissipation) d'énergie noble en chaleur. Un exemple quasi-paradoxal (bien sûr physiquement impossible) est donné par un générateur de Thévenin idéal connecté sur un court-circuit idéal (supraconducteur) : le courant de charge tends vers l'infini (cinétique de divergence), et faisant abstraction de la tension mesurable (là est le paradoxe), le temps est imposé par le sens obligatoire de la transformation. Les éléments étant idéaux, le phénomène n'est pas entaché d'irréversibilité.

■ *Conclusion quant au premier chapitre*

L'irréversibilité est systématiquement associée à la notion de transfert énergétique d'un domaine d'énergie "noble" vers le domaine de l'énergie thermique. Il apparaît qu'une distinction fondamentale doit être faite entre les processus réversibles et ceux entachés d'irréversibilité. De fait, nous verrons que seuls les processus irréversibles contribuent à la production de la grandeur Entropie : par exemple, les réactions chimiques, la conduction de la chaleur, les phénomènes de diffusion sont systématiquement entachés d'irréversibilité. Les processus réversibles correspondent à des phénomènes tels que la propagation des ondes en l'absence d'absorption. Si le premier principe vise à énoncer la conservation de l'énergie, le second principe établit le fait que les processus irréversibles conduisent à l'existence d'une direction privilégiée du temps. En effet, les travaux de **Prigogine et Nicolis** ^[1] montrent que la direction positive du temps est associée à la croissance de l'Entropie d'un système isolé.



CHAPITRE II

GRANDEURS PHYSIQUES & CONSERVATION

Belles lettres closes

L'authentique ne s'exprime pas par de doctes paroles... Le sourire remplace la grammaire avec d'incontestables avantages en termes de chaleur humaine et d'intemporalité conjuguées.

Mimile, *Livre VII*, 2003

II.1] Notion de système

Au sens de la théorie des systèmes, un système thermodynamique peut être considéré comme une boîte (plus ou moins) noire au comportement descriptible avec un ensemble de paramètres représentatifs de l'état du système. Les parties en communication avec l'extérieur du système constituent des **accès**, où la mesure (réelle ou virtuelle) des paramètres descriptifs donne lieu à la notion d'**observables**. Il convient de raisonner en fonction du système d'une part, et de l'extérieur avec lequel le système interagit d'autre part^[3]. Pour ce faire, le système est considéré englobé dans un volume fictif d'observation, dont l'enveloppe, de forme variable, constitue ce qu'il est convenu d'appeler la **surface de contrôle**.

Au sens de la théorie des systèmes, il est possible de définir une "entrée" et une "sortie", comme étant deux accès particuliers utilisés pour étudier le système. En ce sens, toutes les grandeurs physiques (signaux) peuvent être analysées en termes de signaux et de relations :

$$\text{Etat de sortie} = \mathbf{f}(\text{état d'entrée, temps, extérieur})$$

Définition : Matériellement, le système est un corps ou un ensemble de corps susceptibles d'**échanges** de matière et d'énergie avec l'extérieur. Un système peut également être composé d'éléments discrets ou de milieux continus.

Il convient de distinguer **trois "classes" de grandeurs d'échanges** :

- 1• Echange de travail : le terme recouvre les domaines énergétiques dits nobles dans une vision exempte de dissipation en chaleur. Les domaines de l'électricité, de la mécanique et de la chimie sont notamment concernés par cette terminologie.
- 2• Echange de chaleur : le domaine exclusif de la thermique est considéré ici, avec l'énergie calorifique susceptible de stockage en termes de chaleurs sensible (échauffements et refroidissements exempts de changement de phase) et latente (réorganisation structurale).
- 3• Echange de matière : c'est ici le domaine de l'énergie chimique qui est visé.

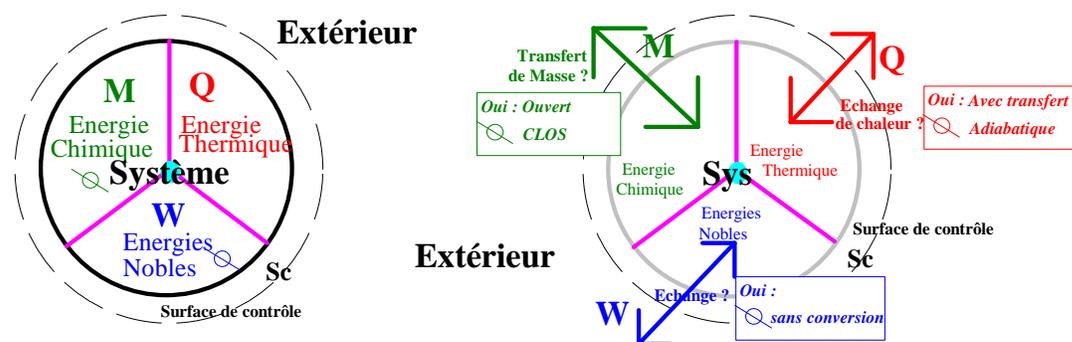


Figure II-1 : Les trois classes énergétiques d'un système

Les deux premières classes sont directement liées à l'énergie, et à ce titre, il convient de souligner que les physiciens suivent la convention suivante :

Convention de signe :

Toute forme énergétique reçue par le système est comptée positive. Cette convention fait l'objet de la **norme NF 02104**.

Trois situations particulières, illustrées sur la figure II-1, peuvent caractériser le système :

1• Si le système n'échange absolument rien avec l'extérieur (ni chaleur, ni travail, ni matière), alors il est dit **SOLE**. Le terme est à distinguer de l'emploi habituel de la langue française où l'on sous-entend l'isolation thermique ou électrique. Le cas particulier concernant l'annulation des échanges thermiques avec l'extérieur est qualifié de **condition adiabatique**.

2• Si le système n'échange pas de matière avec l'extérieur, alors, il est dit **CLOS**.

Remarque : l'analyse des systèmes clos est traitée par de nombreux auteurs en comptant positive la chaleur entrant dans le système et positif le travail sortant du système : il s'agit historiquement de la **convention des machines à vapeur**. Cela marche très bien, mais... gare aux confusions si l'on n'est pas habitué !

3• Si le système est susceptible de tout échanger avec l'extérieur, en termes de chaleur, travail et matière, alors il est dit **OUVERT**.

II.2] Systèmes en équilibre thermodynamique

Définition : Un système est dit en équilibre thermodynamique lorsque, en l'absence de toute interaction avec l'extérieur, son état reste invariant au cours du temps.

Cette absence de modification recouvre toutefois des notions plus complexes au travers des états métastables. Par exemple, un pendule dressé rigoureusement à la verticale est sensé le rester, et... le reste, sauf à être exposé à la moindre perturbation, et retourner alors à la position basse après avoir été l'objet d'un régime oscillatoire amorti ; l'énergie potentielle s'est dissipée en chaleur après diverses conversions entre énergie cinétique et potentielle. Un ressort de montre, en position "remonté" avec le mécanisme à l'arrêt, constitue aussi une réserve d'énergie potentielle susceptible d'évoluer après "déblocage" ; il advient qu'une petite quantité d'énergie est nécessaire pour apporter la perturbation nécessaire à la relaxation du système ; le pendule oscille, la montre déroule son ressort... A ce titre, les réactions de fusion nucléaire ou l'équivalence Matière & Energie peuvent être considérées, dès lors qu'une énergie d'activation doit être apportée pour que l'on puisse observer le système évoluer vers un état de moindre d'énergie, en convertissant son énergie interne et en évacuant une partie hors de la surface de contrôle.

■ II.2.1 Equilibres statiques

Si chaque élément de la surface de contrôle (S_c) peut faire l'objet d'un examen local quant aux échanges respectifs des trois observables, les trois cas particuliers suivants peuvent se présenter :

1• Equilibre thermique

$\forall dS \in S_c$, $\Phi_{(dS)} = 0$, où Φ désigne une densité de flux locale en W/m^2 . La chaleur ne s'échange en aucun endroit avec l'extérieur du système.

2• Equilibre mécanique

$\forall dS \in S_c$, $P_{(dS)} = 0$, où P désigne une puissance locale d'énergie noble (mécanique) en W . Le système n'échange de travail en aucune manière avec l'extérieur.

3• Equilibre chimique en termes de matière

$\forall dS \in S_c$, $(dm/dt)_{(dS)} = 0$, où dm/dt représente le débit massique de toute entité chimique échangeable avec l'extérieur.

■ II.2.2 Equilibres dynamiques

C'est maintenant en termes de bilan surfacique sur l'ensemble du système que l'examen sera effectué. Les échanges mentionnés précédemment peuvent donner localement lieu à des valeurs non nulles, mais sur l'ensemble de la surface de contrôle, un apport d'une certaine quantité, à un endroit donné, est exactement compensé par un départ d'une même valeur en d'autres endroits.

Par exemple, dans le cas de la chaleur, il entre autant de chaleur qu'il n'en sort, avec pour exemple la conduction de la chaleur à travers une cloison en régime permanent (écoulement considéré monodimensionnel) ; on écrira ainsi :

$$\oiint \varphi \cdot dS = 0, \forall t \quad [\text{II-1}]$$

Dans le cas d'échange de matière, lorsqu'il entre autant de matière qu'il n'en sort, on parle d'écoulement **stationnaire** ; c'est le cas d'une portion de tuyau (sans fuite) parcouru par un fluide. Le bilan s'effectue en entrée et sortie du tuyau, l'absence d'échange par ailleurs (pas de fuite) simplifiant l'analyse pour ne considérer que les débits massiques identiques à l'entrée et à la sortie.

II.3] Grandeurs conservatives

■ II.3.1 Rappels sur la définition de la notion de divergence en physique

Une grandeur physique orientée et définie en un point de l'espace peut être qualifiée de fonction de point à valeur vectorielle, par exemple un champ électrique, magnétique ou gravitationnel.

Notons \vec{A} une telle grandeur. Si \vec{A} est défini, appliqué en un point M de l'espace, on considère un volume élémentaire noté $\Delta\tau$ centré autour de M. Ce volume élémentaire est affecté d'une surface globale notée ΔS résultant d'un ensemble de surfaces infinitésimales adjointes les unes aux autres et notées $d\vec{S}$. La direction de chaque élément de surface est définie normale à l'enveloppe, et sa valeur surfacique est comptée positive pour une direction considérée vers l'extérieur de sa surface.

Définition : On appelle **flux du vecteur** \vec{A} ("net flow" chez les anglo-saxons), la quantité suivante, à caractère non orienté (scalaire).

$$d\Phi = \vec{A} \cdot d\vec{S} \quad [\text{II-2}]$$

La grandeur \vec{A} , à caractère vectoriel, est appelée **densité de flux**, alors que le flux net défini ci-dessus est une grandeur essentiellement scalaire, à caractère de bilan surfacique.

Définition : On appelle **divergence** de la densité de flux la limite du rapport ;

$$\vec{\text{Div}} \cdot \vec{A} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta\Phi}{\Delta\tau} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\vec{A} \cdot d\vec{S}}{\Delta\tau} \quad [\text{II-3}]$$

Remarque : Puisque l'on convient d'orienter le vecteur unitaire \vec{n} normalement à une unité de surface et vers l'extérieur lorsque la surface est fermée, un vecteur est dit sortant (>0) lorsqu'il

est dirigé de la face interne vers la face externe, et le flux est alors considéré sortant (>0) et positif (ce n'est pas conforme à la convention thermodynamique précédemment citée).

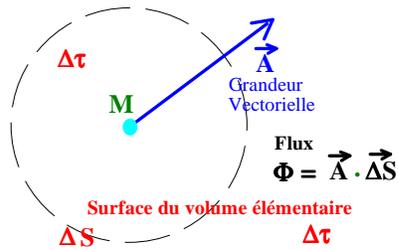


Figure II-2 : Flux d'une grandeur vectorielle \vec{A}

Le **théorème d'Ostrogradsky** s'exprime suite à la définition de la divergence. En effet, si localement, considérant un volume élémentaire $d\tau$ au sein d'un système, on vérifie :

$$d\tau \cdot \text{div} \vec{A} = \vec{A} \cdot d\vec{S}, \quad [\text{II-4}]$$

alors, sous forme intégrale, au sens des bilans respectifs sur chaque unité de volume et des unités de surface englobant le volume, on peut écrire ;

$$\iiint \text{div} \cdot \vec{A} \cdot d\tau = \oiint \vec{A} \cdot d\vec{S} \quad [\text{II-5}]$$

Cette relation constitue une expression du **théorème de la divergence** (ou d'Ostrogradsky).

II.3.2 Extensités et principe de conservation d'une grandeur physique

La charge électrique et la masse (en mécanique classique) sont des grandeurs dites sommables et conservatives (...l'on paye deux paquets de beurre de 500g le prix d'un kilo de beurre...).

Si l'on adjoint deux systèmes respectivement décrits par des paramètres $(\lambda_i, \mu_i)_1$ et $(\lambda_i, \mu_i)_2$, alors le nouveau système obtenu est décrit par un même type de paramétrage. S'il advient que pour un paramètre indicé i , les autres possédant une valeur commune préalablement au couplage, $[\lambda_i = \lambda_{i1} + \lambda_{i2}]_{\lambda_i=\text{cst}, \mu_i=\text{cst}}$, alors ce paramètre est sommable et constitue une grandeur physique extensive ou extensité. Par exemple l'adjonction de deux packs de lait à température dans des conditions standard entraîne un volume double, la température et la pression du système commun étant restées invariées dans ce couplage agricole. Ainsi, un volume est une grandeur extensive, alors qu'une pression et une température sont des grandeurs caractérisantes dites intensives.

En thermodynamique, les extensités peuvent être étudiées sous forme de flux. Par exemple, un courant électrique I désigne le flux de la densité de courant notée \vec{J} .

$I = \vec{J} \cdot \vec{S}$ où $I = dQ/dt$ au sens d'un écoulement de charges q à travers une section de conducteur.

Remarque : Le lecteur notera toutefois, quant à cette terminologie, le choix infortuné de notre langue française pour laquelle le courant électrique se nomme **intensité** ; il apparaît de fait que l'intensité électrique est une extensité thermodynamique.

Reprenant le cas de l'électricité, si l'on considère un générateur idéal de Thévenin connecté sur une charge en régime permanent, pour un régime donné, la charge peut faire l'objet de stockage d'énergie noble (accumulateur en régime de charge, donc forme énergétique chimique) et de dissipation Joule. Pour une simple résistance traversée par une quantité de charge δQ sous une tension (grandeur intensive) notée E (qui résulte en fait d'une différence de potentiel $E=\Delta V$), la source fournit à la charge, par unité de temps un travail élémentaire ;

$$\delta W = E \cdot \delta Q \quad \text{[II-6]}$$

Les mécanismes de conversion et de dissipation de l'énergie sont systématiquement complémentaires vis-à-vis de l'échange d'énergie entre source et système. Toutefois, et quel que soit le régime, permanent ou transitoire (hormis les régimes d'antenne), un ampèremètre idéal mesurera systématiquement un courant électrique de valeur identique aux deux bornes de la charge. En d'autres termes, **le courant électrique se conserve intégralement** en traversant le récepteur, car il ne saurait exister **ni génération ni annihilation** de la charge électrique.

Remarque : en régime transitoire les éléments dissipatifs sont affectés d'une synchronicité d'évolution entre les valeurs instantanées du courant et de la tension aux bornes de l'élément. Par contre, les éléments aptes au stockage font apparaître une simple corrélation, comme les déphasages de quadrature des éléments selfiques et capacitifs en régimes sinusoïdaux.

Dans un cas simple de mécanique, si une masse d'eau δm est élevée entre deux niveaux différents d'une hauteur H (différence de biefs, en fait $H=\Delta h$), il faut apporter à ce système une énergie potentielle de valeur :

$$\delta W = d(\delta m \cdot g \cdot H) = d(Hg \cdot \delta m) \quad \text{[II-7]}$$

g caractérisant la constante d'attraction de la pesanteur (m/s^2)

Ici, la masse δm est intégralement conservée lors de la transformation, au sens où il s'agit d'une grandeur sommable de type extensité conservative. La grandeur Hg est de type intensive (on parle d'une intensité thermodynamique par opposition aux extensités) et constitue une différence de potentiel newtonien. Nous reprendrons par la suite cet exemple pour étudier le degré d'irréversibilité des mécanismes de conversion de l'énergie.

■ II.3.3 Principe et équation de conservation : échanges continus en systèmes ouverts

Notons Ω une grandeur physique de type extensité (grandeur sommable) contenue dans une surface de contrôle fermée englobant le système considéré de volume noté τ . Un bilan temporel et surfacique conduit à la formalisation du principe de conservation. En notant ρ la densité volumique de grandeur Ω , soit $\rho = d\Omega/d\tau$, le décompte en grandeur Ω s'exprime ;

$$\Omega = \iiint_{\tau} \rho \cdot d\tau \quad \text{[II-8]}$$

Ainsi, le taux de variation du contenu global Ω par unité de temps s'exprime ;

$$\frac{d\Omega}{dt} = \iiint_{\tau} \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot d\tau \quad \text{[II-9]}$$

soit un échange comptabilisable avec l'extérieur entre deux instants séparés de dt ;

$$d\Omega = dt \cdot \iiint_{\tau} \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot d\tau \quad \text{[II-10]}$$

Aux abords de la surface de contrôle, les valeurs de Ω susceptibles de sortir du système concernent les contenus de volumes élémentaires tels que $d\Omega = \rho \cdot d\tau$ où ces volumes élémentaires peuvent être assimilés par exemple à de petits cylindres, de section droite normale à la surface et de génératrice $v \cdot dt$, si l'extensité Ω est animée d'une vitesse v à proximité de la surface.

En exprimant que la perte en grandeur Ω , notée $d\Omega$, est constituée de ce qui est sorti du système, en observant l'ensemble de sa surface, il apparaît :

$$-d\Omega = \oiint_S \rho \cdot \vec{v} \cdot dt \cdot d\vec{S} \quad \text{[II-11]}$$

En appliquant le théorème de la divergence, cette fuite hors du système s'exprime :

$$-d\Omega = \oiint_S \rho \cdot \vec{v} \cdot dt \cdot d\vec{S} = dt \cdot \oiint_S \rho \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} = dt \cdot \iiint_{\tau} \vec{div} \cdot \rho \cdot \vec{v} \cdot d\tau \quad \text{[II-12]}$$

Cette quantité comptabilisée en sortie entre deux unités de temps doit s'égaliser avec le résultat de la relation [II-10] exprimé en fonction de la densité volumique de l'extensité. Selon ce bilan comparé au résultat précédent,

$$d\Omega = dt \cdot \iiint_{\tau} \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot d\tau = -dt \cdot \iiint_{\tau} \vec{div} \cdot \rho \cdot \vec{v} \cdot d\tau \quad \text{[II-13]}$$

Il ressort donc de cette égalité qu'au sein du volume τ ,

$$\iiint_{\tau} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{div} \cdot (\rho \cdot \vec{v}) \right] d\tau = 0 \quad \text{[II-14]}$$

En divisant, par la pensée, le système en plusieurs sous-systèmes adjoints, cette relation intégrale doit rester valable pour chacun des sous-systèmes dont le nombre peut tendre vers l'infini en présentant des dimensions de plus en plus restreintes. La relation II-14 ne peut ainsi être vérifiée que si, localement,

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{div} \cdot (\rho \cdot \vec{v}) = 0} \quad \text{[Equation de conservation de l'extensité } \Omega \text{ de densité volumique } \rho \text{]} \quad \text{[II-15]}$$

Cette expression, sous forme d'une équation locale, résulte de la quantification d'une extensité Ω de densité volumique ρ au sein d'un système, et exprime **l'équation de conservation de Ω** . La signification de ce résultat est qu'aucune quantité de Ω ne peut être ni générée ni annihilée.

Si l'on observe ;

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad \text{[II-16]}$$

alors le régime de transfert de la quantité est qualifié de stationnaire. C'est la notion d'équilibre dynamique mentionné précédemment [Eq.II-1].

Si l'on s'écarte "légèrement" du régime précédent, pour un critère d'échelle fixé ;

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \approx 0, \text{ alors le régime est qualifié de quasi stationnaire.} \quad \text{[II-17]}$$

Si l'on considère le domaine énergétique de l'électricité, la charge Q constitue l'entité Ω , et sélectionnant un volume élémentaire au sein d'un milieu continu : $dQ = \rho \cdot dt$. Si le volume élémentaire est une courte section droite d'un conducteur filaire (surface S) où les charges circulent à vitesse v : $d\tau = S \cdot v \cdot dt$ et la charge traversant un plan de référence par unité de temps s'exprime :

$$dQ = \rho \cdot S \cdot v \cdot dt \quad (\text{en Cb})$$

En termes de courant de charge I (courant d'extensité $I = J_Q$),

$$I = dQ/dt = \rho \cdot v \cdot S = J \cdot S \quad (\text{en A}).$$

J constitue la densité de courant (A/m^2). De fait, la loi de Kirchhoff sur les courants n'est qu'une expression discrétisée de l'équation de conservation de l'extensité conjuguée à l'énergie électrique en régime stationnaire.

Plus rigoureusement, $I \Leftrightarrow \vec{J} \cdot \vec{S}$ avec $\vec{J} = \rho \cdot \vec{v}$. Ainsi, compte tenu de la relation II-15, la densité de courant électrique relève de l'équation de conservation ;

$$\vec{div} \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad [\text{II-18}]$$

Si l'on considère le domaine énergétique de la mécanique, en termes de milieu continu l'équation de conservation Eq.II-15 est souvent utilisée en physique. En localisant au sein d'un système une masse élémentaire $\delta m = \rho \cdot dt$, et en reprenant l'équation de conservation II-18, il est possible de *multiplier chaque membre par $d\tau$* (valeur d'un volume élémentaire), avec en conséquence :

$$\vec{div} \cdot (\delta m \cdot \vec{v}) + \frac{\partial \delta m}{\partial t} = 0 \quad [\text{II-19}]$$

La quantité $\delta m \cdot v$ peut être considérée comme un débit massique par unité de surface (de façon analogue à la densité de courant électrique), mais c'est avant tout la quantité de mouvement associée à la masse élémentaire ($\delta p = \delta m \cdot v$). Le principe de conservation de la quantité de mouvement peut ainsi s'exprimer :

$$\vec{div} \cdot (\delta \vec{p}) + \frac{\partial \delta m}{\partial t} = 0 \quad [\text{II-20}]$$

Dans le cas de la mécanique classique, lorsque la masse reste invariante et ne peut faire l'objet ni de génération ni d'annihilation (principe de Lavoisier), alors $\vec{div}(\delta \vec{p}) = 0$. Au demeurant, le concept d'équation de conservation s'étend à la mécanique relativiste.

Au sens de la relation II-15, toute variation de densité ρ d'extensité Ω est subordonnée à un échange via la surface de contrôle d'un "courant surfacique" ($\rho \cdot v$) associé à ρ .

Remarque : La multiplication de chaque membre par $d\tau$ permet encore d'énoncer : toute variation $d\Omega = \rho \cdot dt$, de Ω , est subordonnée à un échange via la surface de contrôle d'un "courant" ($\rho \cdot v \cdot dt$) associé à $d\Omega$. En électricité, pour un écoulement filaire monodimensionnel en x ($d\tau = S \cdot dx$), et $\rho \cdot v \cdot dt = J \cdot dt = (I/S) \cdot S \cdot dx = I \cdot dx$: soit ;

$$\text{div}(I \cdot dx) \Leftrightarrow \frac{\partial(I \cdot dx)}{\partial x} \Leftrightarrow \Delta I \quad (\text{bilan différentiel de courant entre deux stations séparées de } dx)$$

Conclusion quant au chapitre II

En conclusion, les équations de conservation des extensités descriptives d'un système sont essentiellement représentatives de la quantification de ses échanges au travers de la surface de contrôle du système ; ces derniers se rapportent chacun à un domaine énergétique donné et sont donc pilotés par des "forces généralisées" dont nous verrons le caractère systématiquement intensif au chapitre suivant. Il importe de retenir qu'une équation de conservation ne traite exclusivement que de grandeurs extensives incapables de génération ou d'annihilation.

Maintenant, ayant défini des quantités d'extensité comptabilisables au sein d'un système, la question reste de déterminer les paramètres déterminants à l'origine de la migration. Bien sûr, nos connaissances en électricité nous permettent de savoir que les charges électriques se déplacent sous l'action de différences de potentiel, et que le débit massique d'eau observé auprès d'un barrage hydroélectrique s'exerce sous l'action d'une différence de potentiel newtonien. Il convient de qualifier de telles différences de potentiel en termes de fonctions d'état, objets du chapitre suivant.

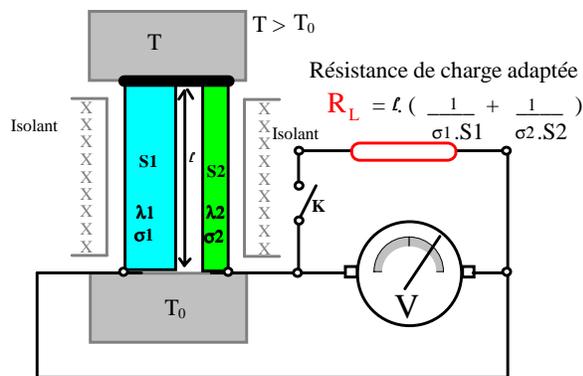


Figure II-3 : Illustration d'un principe de mesure thermique par couplage thermoélectrique optimisé (artistique n'est-ce pas ?)



CHAPITRE III

GRANDEURS D'ETAT & VARIABLES D'ETAT CONJUGUEES A L'ENERGIE

"Qu'est-ce que la vérité ?

En matière de religion, c'est tout simplement l'opinion qui a survécu.

En matière de science, c'est l'ultime sensation.

En matière d'art, c'est notre dernier état d'âme."

Oscar Wilde

III.1] Notion de variable et fonction d'état

III.1.1 Variables d'état

Considérant un système physique donné, la connaissance totale de ce système à un instant donné (le terme **état** est employé) n'est possible qu'avec celle de la valeur de divers paramètres descriptifs ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots \lambda_m$) constituant les observables du système. Admettant que ces paramètres ou variables soient au nombre de $m > n$, alors :

- la connaissance de $n-1$ paramètres est insuffisante pour une description exhaustive,
- la connaissance de $n+1$ paramètres apporte une redondance pour la description.

De telles variables sont nommées **variables d'état**. Une description exhaustive ne demande que n paramètres et se formule à l'aide d'une relation entre leur diverses valeurs, avec une expression du type :

$$f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots \lambda_n) = 0 \quad \text{[III-1]}$$

Cette équation de comportement du système porte le nom d'**équation d'état**.

Exemple : Pour connaître l'état d'une quantité donnée de gaz, trois mesures de quantité physiques sont suffisantes : Pression P , Volume V , Température T .

L'équation d'état se formule à l'aide d'une relation entre les trois grandeurs, du type :

$$f(P, V, T) = 0 \quad \text{[III-2]}$$

Une mole de gaz dit parfait présente un équation d'état dont la forme simple est :

$$P \cdot \mathcal{V} = R \cdot T \quad \text{où } R = \mathcal{N} \cdot k = 8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \mathcal{V} = \text{Volume molaire} \quad \text{[III-3]}$$

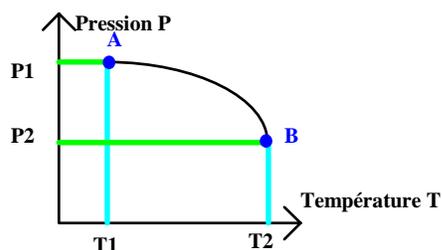


Figure III-1 : Deux états particuliers d'un gaz parfait

Ainsi, si par exemple P et T sont connus, le volume est immédiatement déterminé par $\mathcal{V} = R \cdot T / P$. Supposons que deux situations séparées dans le temps (état initial et état évolutif) fassent l'objet de deux couples d'observables $[P_1, T_1]_{t=0}$ et $[P_2, T_2]_t$, l'évolution continue entre les deux états peut être décrite de façon paramétrique (sans évoquer le temps). Avec $n = 3$, la transformation peut être simplement décrite à l'aide d'une relation entre deux des variables : par exemple $P = g(T)$ ou $P = f(V)$; une telle représentation $P = f(V)$ porte le nom de **diagramme de Clapeyron** et est fréquemment utilisée en thermodynamique classique.

L'état, c'est moi !
Citation célèbre

III.1.2 Fonctions d'état

Au cours d'une transformation au sein d'un système, un échange d'extensité et d'énergie est mis en œuvre avec modification de l'ensemble des paramètres. Si la grandeur considérée est à valeur énergétique, c'est-à-dire exprimable en joules, il est possible de construire une **fonction d'état** :

$$\mathcal{F} = f(\lambda_i, \text{Energies}) \quad [\text{III-4}]$$

Propriété : Une fonction d'état présente toujours une forme différentielle de nature "totale exacte". Supposons une fonction de deux variables x et y :

$$\mathcal{F} = g(x,y) \quad \delta g = d\mathcal{F} = P(x,y).dx + Q(x,y).dy \quad [\text{III-5}]$$

$$\text{Avec } P(x,y) = \frac{\partial g(x,y)}{\partial x} \quad \text{et} \quad Q(x,y) = \frac{\partial g(x,y)}{\partial y}. \quad [\text{III-6}]$$

Une seconde dérivation de chacun de ces objets conduit à :

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial^2 g}{\partial x \partial y} \quad \text{et} \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial^2 g}{\partial y \partial x}. \quad [\text{III-7}]$$

Les mathématiciens expriment la condition dite d'Euler (holomorphisme des fonctions complexes), pour établir le caractère de type différentielle totale exacte attribué à $[d.\mathcal{F}]$:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}. \quad [\text{III-8}]$$

Condition d'Euler, telle que $\delta g = d\mathcal{F} = P(x,y).dx + Q(x,y).dy$ est totale exacte.

Si δg n'est pas totale exacte (on parle alors d'une *forme de Pfaff*), il convient de rechercher un facteur intégrant, fonction de x et de y , du type $\mu(x,y)$ tel que ;

$$\mu \delta g = \mu.P(x,y).dx + \mu.Q(x,y).dy \quad \text{et} \quad \frac{\partial(\mu \cdot P)}{\partial y} = \frac{\partial(\mu \cdot Q)}{\partial x}. \quad [\text{III-9}]$$

Par exemple, un échange élémentaire de chaleur δQ ne constitue pas une différentielle totale exacte, et il convient d'appliquer le facteur $1/T$ (inverse de la température absolue) pour considérer la grandeur suivante ;

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad \text{Cette grandeur se rapporte à l'entropie du système (cf. chap. V)} \quad [\text{III-10}]$$

Remarque importante : Considérant un état donné au système (à un instant "t") au cours d'une transformation, la valeur d'une fonction d'état ne dépend exclusivement que des valeurs (instantanées) que présentent les différentes variables thermodynamiques, quelle que soit l'histoire du système (valeurs aux états antérieurs). L'état est invariant vis-à-vis du chemin paramétrique des variables d'états antérieurs.

III.2] Variables extensives et intensives conjuguées à un domaine énergétique

Nous avons vu précédemment que le couplage de systèmes permet de caractériser les grandeurs extensives. Considérons maintenant par exemple deux systèmes rigoureusement identiques, notamment en température, pression, et volume. Prenons ainsi deux boîtes cubiques adjacentes remplies d'air, et imaginons ce que deviendrait ce système, lorsque l'on saurait faire disparaître la cloison commune de contact. De fait, le nouveau système obtenu posséderait un

volume deux fois supérieur à l'élément de base, lors que ni la pression ni la température n'auraient été modifiées par le couplage.

Ainsi le volume, grandeur comptabilisable, constitue une extensité. En contrepartie, l'invariance des grandeurs paramétrant le système dans un tel processus (couplage de systèmes identiques) caractérise le fait de grandeurs dites intensives.

Exemple : Nous avons vu, respectivement pour la mécanique et l'électricité, que la masse et la charge constituent des extensités associées à ces domaines. Le potentiel newtonien et la tension électrique constituent pour ces domaines les grandeurs intensives conjuguées à tout échange énergétique rapporté au domaine.

III.2.1 Propriétés des grandeurs conjuguées à l'énergie

Les grandeurs intensives et extensives présentent des propriétés permettant de conduire à leur identification en termes d'observables d'un système.

1• Les grandeurs extensives sont additives et peuvent présenter des valeurs négatives. Toutefois, nous n'insisterons pas outre mesure sur la phénoménologie des masses négatives ni des volumes négatifs.

2• Les grandeurs intensives (**intensités ou tensions**) sont affectées de valeurs exclusivement positives et possèdent un zéro. C'est le cas notamment de la température absolue. Concernant le domaine de l'électricité, il convient de ne pas oublier que les systèmes ne voient que des différences de potentiel en termes de sources de tension, et toute considération de transfert de charge se rapporte à un potentiel de référence dont aucune valeur n'est généralement considérée par l'homme du métier.

3• Le rapport de deux extensités peut constituer une grandeur intensive. Par exemple, une masse volumique $\rho = dm/d\tau$ respecte les deux critères précédents. De même la concentration d'une espèce chimique.

4• L'équilibre statique d'un système est établi par l'uniformité de ses variables intensives. En effet, au repos un système gazeux présentera une pression et une température identiques en tous points, notamment près de la surface de contrôle. Si cette dernière est le siège de non-uniformité de l'une des intensités, alors des mécanismes de couplage apparaissent entre les domaines d'énergie, et l'équilibre est assorti de gradients de grandeurs intensives. Par exemple, une boîte cubique contenant un mélange de deux gaz, et dont deux des faces en regard sont portées à des températures différentes, présentera en régime d'équilibre, un gradient de concentration couplé au gradient de température. Les mécanismes de couplage ont été étudiés par Onsager, avec d'importants résultats pour la thermodynamique des phénomènes irréversibles (TPI).

III.2.2. Domaines énergétiques et leurs variables conjuguées

Une grandeur énergétique peut toujours être représentée par le produit de deux facteurs, l'un de nature intensive et l'autre de nature extensive. Ces deux quantités physiques sont dites *conjuguées par rapport à la nature de l'énergie considérée*. La grandeur énergétique, fondamentalement scalaire, est intimement liée à la notion de norme hermitienne associée au produit scalaire des espaces de Hilbert. Ces concepts relèvent de la nécessité de pouvoir décrire les systèmes physiques indépendamment du référentiel dans les espaces métriques, une fois les unités définies.

Par exemple, l'espace étant défini à l'aide de coordonnées, la mécanique classique déterministe prévoit l'existence de fonctions conservant, lors des états de mouvement, une valeur constante, exclusivement dépendante de l'état initial du système.

De telles fonctions sont appelées intégrales premières^[3] et possèdent des propriétés de conservation et d'extensité. L'analyse d'un système physique doit toujours aboutir aux mêmes lois de comportement quel que soit l'observateur ou l'appareil de mesure. C'est pourquoi on est amené, lorsqu'on parle d'évolution, à considérer une description associée à la notion de temps. A cet égard, vis-à-vis des phénomènes de transferts thermiques, nous avons vu que la résolution de l'équation de Fourier [Eq.II-3] n'apporte aucune information quant au sens de l'évolution d'une perturbation^[1]. C'est d'un point de vue purement phénoménologique que la conductivité est une grandeur toujours positive. Ce n'est que dans le cadre plus général de la thermodynamique des phénomènes irréversibles que l'étude des fonctions de Lyapounov^[1,4] justifie $\lambda > 0$.

Le tableau suivant donne à titre d'exemple dans divers domaines énergétiques, les variables conjuguées associées et les expressions rapportées à une transformation élémentaire.

Facteur de tension ou grandeur intensive X	Extensité ou grandeur extensive x	Variation énergétique élémentaire (J) dU = X.dx	Courant d'extensité <i>flux nets</i> dx/dt Jx	Puissance associée (W) dU/dt X(t).d[x(t)/dt]
Mécanique Xm xm <i>travaux mécaniques</i>				
F force (N)	l distance (m)	F.dl	$v = dl/dt$ (m/s)	$P_m = F.v$
τ couple (N.m)	α angle	$\tau .d\alpha$	$\omega = d\alpha/dt$ (s-1)	$P_m = \tau.\omega$
v vitesse (m/s)	p Qté de mv' (Kg.m/s)	$v.dp = c^2dm \forall \text{ cas}^{[2]}$	$dp/dt = F$ (N)	$P_m = v.F$
H.g pot. Newton	M masse (Kg)	H.g.dM	$J_m = dM/dt$ (Kg/s)	$P_m = (H.g).J_m$
P pression (N/m ²)	V volume (m ³)	P.dV	dV/dt	
Electricité Xe xe <i>Travail électrostatique</i>				
V potentiel (V)	Q charge (Cb)	V.dQ	$I = dQ/dt$ (A)	$P_e = V.I$
Thermique Xt <i>Extensité non conservative</i> Xt <i>Travail thermique</i>				
T température (K)	S entropie (J/K)	T.dS	$J_s = dS/dt$	$J_Q = T.dS/dt$

Tableau 1: Grandeurs conjuguées pour différents domaines énergétiques

Toute variation énergétique peut être exprimée sous la forme **X.dx** où **X** désigne la tension sous laquelle est effectué le processus et **dx** la quantité d'extensité échangée. Les variables d'intensité et d'extensité sont reliées l'une à l'autre par un coefficient dépendant du système, de type Capacité. Il ressort essentiellement que l'extensité circule d'un point de vue *spatial* et subit de façon *causale* l'action des différences de tension qui imposent le sens de l'échange.

III.2.3 Exemples et conséquences

Nous noterons U l'énergie contenue dans un système, au sens de **l'énergie interne**. L'énergie interne est typiquement une fonction d'état, et il importe d'examiner quelques exemples simples, où le système ne comprend qu'une seule forme d'énergie.

• Energie potentielle d'un ressort

Pour un ressort de traction linéaire, une extension de longueur dx résultant de l'application d'une force de module F entraîne un stockage d'énergie potentielle :

$$dU = F.dx, \text{ avec } F \text{ exprimée en Newton : } F = \frac{\partial U}{\partial x} \quad [\text{III-11}]$$

La force **F est ici la grandeur intensive** conjuguée à l'**extensité dimensionnelle dx**. Un ressort spiral est affecté d'une extensité en termes de couple et le moment appliqué est la grandeur intensive. Une expression phénoménologique entre l'intensité et l'extensité met en œuvre une équation de comportement en termes de capacité généralisée (\mathcal{C}). Ici, si $F = k.x$, la dureté k du ressort est liée à cette forme de capacité, et de fait, l'accroissement élémentaire d'énergie interne s'exprime sous une forme quadratique (caractère essentiellement positif) soit de l'intensité soit de l'extensité:

$$dU = d[\frac{1}{2}k.x^2] = d[\frac{1}{2}.\mathcal{C}.F^2] \text{ avec } \mathcal{C}=1/k \quad [\text{III-12}]$$

• Energie potentielle (potentiel newtonien)

Nous avons vu précédemment [Eq.II-7] l'expression de l'énergie potentielle newtonienne sous la forme de l'échange élémentaire $\delta W = d(\delta m.g.H) = Hg. \delta m$. La variation d'énergie interne d'un tel système est alors :

$$dU = Hg. dm, \text{ avec } Hg = \frac{\partial U}{\partial m} \quad [\text{III-13}]$$

La quantité Hg , en tant que potentiel newtonien, constitue la grandeur intensive conjuguée à l'extensité de masse dm , vis-à-vis de l'énergie potentielle newtonienne.

• Energie cinétique

Une masse à vitesse v observant une variation de quantité de mouvement dp (ici une augmentation), est alors affectée d'une variation d'énergie cinétique :

$$dU = v.dp \quad \text{et} \quad v = \frac{\partial U}{\partial p} \quad [\text{III-14}]$$

L'équation de comportement entre intensité et extensité traduit encore une capacité généralisée avec ;

$$dU = d(\frac{1}{2}m.v^2), \text{ avec ici la masse en termes de capacité généralisée } \mathcal{C} = m \quad [\text{III-15}]$$

• Energie électrique

Le travail élémentaire d'apport d'une charge dq au sein d'un champ électrique au potentiel V s'exprime par :

$$dU = V.dq \quad \text{avec} \quad V = \frac{\partial U}{\partial q} \quad [\text{III-16}]$$

Un élément de type condensateur peut stocker une énergie potentielle sous forme d'une différence élémentaire de charge exprimée par une équation de comportement liant les variables conjuguées ; $dq = C.dV$. Alors,

$$dU = d(\frac{1}{2}C.V^2) \text{ avec ici la capacité généralisée } \mathcal{C} = C \quad [\text{III-17}]$$

• Energie échangée avec un gaz comprimé

Considérant un gaz contenu dans volume cylindrique muni d'une paroi mobile (piston de surface S), le travail élémentaire fourni à l'extérieur du système par le gaz lors d'un déplacement dx du piston (le volume est augmenté si $dx > 0$; on parle de détente) :

$$\delta W = P.S.dx = PdV \text{ avec } dV > 0 \quad [\text{III-18}]$$

De fait, le travail est extrait du système et donc comptabilisé négativement pour ce dernier. Si aucun autre mode d'échange n'est concerné, notamment aucun échange de chaleur (la transformation est alors qualifiée d'**adiabatique**), alors la variation d'énergie interne s'écrit :

$$dU = - P.dV \quad [\text{III-19}]$$

Si le système est affecté de plusieurs natures d'énergie, alors :

$$dU = \sum_{i=1}^n X_i \cdot dx_i, \text{ avec pour intensités thermodynamiques ; } X_i = \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{dx_j \neq i=0} \quad [\text{III-20}]$$

III.2.4 Propriétés essentielles des extensités

P1 : L'extensité représente toujours une grandeur physique dont la nature détermine celle de la manifestation énergétique.

P2 : L'extensité subit directement l'action de sa tension conjuguée, ou plus exactement l'action d'une différence de tension imposée par deux niveaux de tension.

Remarques :

- La propriété **P2** mentionne l'influence directe de la tension spécifiquement conjuguée à l'extensité du domaine énergétique considéré. Une question pertinente consiste à examiner si l'échange d'une extensité d'un domaine énergétique donné peut être altérée par l'action d'une tension relative à un autre domaine. De fait, la réponse est positive et sous-tend les mécanismes de couplages observés par exemple en thermoélectricité, thermodiffusion etc... Ces couplages, objet des relations de Onsager, sont à la base de la Thermodynamique des Phénomènes irréversibles (**TPI**).
- Les échanges thermiques mettent en jeu la grandeur extensive Entropie qui, à la différence des autres extensités - associées aux énergies dites "nobles" - n'est pas conservative. C'est ce point fondamental qui donnera lieu à la formulation du second principe de thermodynamique que nous étudierons ultérieurement (cf. chapitre V).
- Conformément aux définitions de ce document, nous désignerons par **flux nets** les courants d'extensité tels que définis dans le **Tableau 1**.
- D'autre part, une énergie étant comptabilisable — et positive car de caractère quadratique —, en ce qui concerne le domaine thermique, il est courant de désigner un flux net d'échange d'énergie interne exprimé en Watts. Lorsqu'on considère des grandeurs locales, l'appellation **densité de flux** est alors utilisée (W/m² pour la thermique, tout comme les A/m² pour l'électricité). Ces considérations, bien que constituant un abus de langage, car sources de confusion avec les définitions d'extensité, sont valables vis-à-vis des trois mécanismes de transfert de la chaleur (conduction, convection, rayonnement).

III.2.5 Conséquences de l'analyse énergétique en termes de grandeurs conjuguée

Le mode de description des échanges énergétiques à l'aide des concepts précédents peut être considéré comme pertinent en ce sens qu'il supporte les résultats généraux de la physique. Considérons par exemple le cas de l'énergie cinétique :

Un référentiel étant fixé, une masse m , considérée invariante, portée à une vitesse v présente une énergie cinétique $W = \frac{1}{2}.m.v^2$. Notre formalisme exprime toute variation énergétique sous la forme $dW = X.dx$. Comme étudié précédemment [Eq.III-14], la vitesse constitue la tension propre au domaine énergie cinétique, quand la quantité de mouvement p constitue l'extensité, soit :

$$dW = mv.dv, \text{ et toute variation d'extensité s'exprime : } dx = d(m.v) \quad \text{[III-21]}$$

Le **principe de Descartes** de la mécanique classique, énonce : Pour un système isolé, la quantité de mouvement est une grandeur conservative : ainsi, l'énergie cinétique est assortie d'une extensité conservative. Ainsi un apport élémentaire de quantité de mouvement se traduit par une variation d'énergie interne :

$$dU = v.dp \quad \text{[III-22]}$$

Cette formulation est en fait générale et valide, même aux vitesses élevées de la mécanique relativiste ; elle permet notamment, compte tenu de la relation d'Einstein-Langevin ($e = m.c^2$), en notant m_0 la valeur d'une masse au repos et c la vitesse de la lumière, de rendre compte de la relation :

$$m = f(v, m_0, c) \quad \text{[III-23]}$$

En effet, avec :

$$U = m.c^2, \text{ la relation d'Einstein-Langevin, } dU = c^2.dm \quad \text{[III-24]}$$

$$\text{La relation III-22, décrivant le même valeur, } dU = v.d(m.v) \quad \text{[III-25]}$$

$$\text{Soit : } c^2.dm = v.(m.dv + v.dm) = mv.dv + v^2.dm \quad \text{[III-26]}$$

$$\text{D'où } (c^2 - v^2).dm = mv.dv = m. \frac{1}{2}.dv^2 \quad \text{[III-27]}$$

$$\text{Soit : } \frac{dm}{m} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dv^2}{(c^2 - v^2)} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d(c^2 - v^2)}{(c^2 - v^2)} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)} \quad \text{[III-28]}$$

D'où, en termes de dérivée logarithmique :

$$d[\text{Log}(m)] = -\frac{1}{2} \cdot d\left[\text{Log}\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)\right] = d\left[\text{Log}\left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}\right)\right] \quad \text{[III-29]}$$

En intégrant ce résultat, il vient :

$$\text{Log}(m) = cste + \text{Log}\left(1/\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right), \text{ où la constante se définit au repos} \quad \text{[III-30]}$$

Si $v \rightarrow 0$, alors, $\exp(cste) = m_0$, la valeur de la masse au repos. Il vient alors :

$$m = m_0 / \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad \text{[III-31]}$$

Ce résultat bien connu de la physique relativiste montre que la dualité **extensité** vs **intensité** des observables conjuguées d'un domaine est un concept fondamental quant à la qualification énergétique des systèmes.

III.3] Principe d'équivalence Chaleur / Energie et premier principe de thermodynamique

III.3.1 Principe d'équivalence

Les expériences de **Hirn**, utilisant des machines à vapeur de puissances supérieures à cent chevaux, visant à convertir par frottement une énergie mécanique (type noble) en chaleur au sein d'un milieu, ont permis d'établir que la chaleur constitue une forme énergétique à part entière, et permis de définir la grandeur "calorie". Les expériences menées avec de l'eau (milieu en fait très complexe), ont conduit à établir la définition suivante :

Définition : On appelle **calorie** la quantité d'énergie nécessaire à l'élévation en température de 1 degré Celsius d'un gramme d'eau (initialement à 14,5 °C) : il faut, de fait, apporter 4,186 joules.

La chaleur est donc une forme d'énergie à part entière, ce qu'exprime le **principe d'équivalence** (cf. *infra* Eq.III-33) :

Que l'expérience soit menée en convertissant par frottement une énergie mécanique, ou par effet joule en dissipant une énergie électrique, le bilan reste identique, et il y a toujours une relation entre l'énergie apportée au système et la chaleur recueillie au terme de cette conversion. Pour un travail W converti totalement en chaleur, notée Q et exprimée en joules :

$$|W| = |Q|. \quad \text{[III-32]}$$

Principe de conservation de l'énergie : Un système considéré isolé, donc n'échangeant aucune entité (chaleur, énergie noble, matière) conserve son énergie. (Un système isolé est *a fortiori* clos et adiabatique).

Supposons qu'un système décrit par ses variables d'état subisse un ensemble de transformations au terme desquelles le système retrouve son état initial traduit par d'égales valeurs de ses variables d'état. Ce processus assorti d'un retour à l'état initial porte le nom de **cycle thermodynamique**.

Par exemple, pour un gaz décrit par les trois variables P , V , T à l'aide d'une équation d'état telle que $f(P,V,T) = 0$, la connaissance de P et de V entraîne celle de T pour tout couple d'observables $[P,V]$. Il est possible de décrire sur un diagramme toutes les valeurs observées pour ces valeurs dans un diagramme $P = g(V)$. Une telle représentation porte le nom de **diagramme de Clapeyron** et présente une représentation couramment employée pour décrire une transformation au sein d'un gaz.

Un cycle représenté sur un diagramme de Clapeyron définit une forme de "trajectoire", sur laquelle on peut distinguer plusieurs branches représentatives de la manière dont le système est amené à transiter d'un état au suivant. La trajectoire avec retour à l'état initial englobe une surface exprimable en joules (cf. dimensions de Eq.III-19). Quelles que soient les manières de revenir au point initial, en termes de bilan de ce qui est reçu tant en énergie noble (W) ou en chaleur (Q), la trajectoire fermée est significative d'un bilan énergétique global nul :

$$W + Q = 0. \quad \text{[III-33]}$$

Cette relation exprime le **principe d'équivalence**.

Lorsqu'un système subit une suite de transformations le ramenant à son état initial, la somme du travail et de la chaleur reçues de l'extérieur est nulle.

L'ensemble [Energies nobles + Chaleur] prend le nom **d'énergie interne** du système : sa valeur restant indépendante de la nature de la transformation, c'est-à-dire de l'histoire du système, constitue une fonction d'état exprimée simplement par :

$$U = W + Q. \quad \text{[III-34]}$$

Il est maintenant possible de formuler à travers l'expression de l'énergie interne le premier principe de thermodynamique :

Premier principe de thermodynamique : Entre deux états thermodynamiques notés A et B, la variation d'énergie interne du système est égale à la somme du travail et de la chaleur reçus par le système. Les grandeurs Q, W, et U doivent être formulées dans les mêmes unités. Un bilan énergétique rapporté à chaque domaine entre A et B s'exprime par :

$$\Delta U = [U]_A^B = U_B - U_A = [Q]_A^B + [W]_A^B$$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad \text{[III-35]}$$

Lorsque la transformation est qualifiée de cyclique (ou fermée), $\Delta U = 0$, et l'on retrouve le principe d'équivalence.

III.3.2 Importance des transformations cycliques

Si au cours d'un cycle le système reçoit de la chaleur, alors il fournit du travail. Le cycle, caractérisé par un retour récurrent à l'état initial à énergie interne invariante, peut être reproduit indéfiniment, convertissant à chaque fois une certaine quantité de chaleur en travail (ou l'inverse). Le cycle se décompose en plusieurs transformations appelées "temps", pouvant faire chacune l'objet d'une analyse. La finalité des transformations cycliques n'est rien d'autre que cette aptitude à la conversion "travail-chaleur". Si le paramètre temps est pris en compte, c'est en termes de puissance que l'analyse énergétique est menée.

Remarque : Dans une transformation cyclique, on considère le phénomène vu à l'extérieur de la surface de contrôle, et il convient de comptabiliser les chaleurs empruntée à l'extérieur et rendue à l'extérieur. Si l'extérieur fournit Q_1 (par le biais d'une source chaude), puis au cours d'autres temps reçoit Q_2 (par le biais d'une source froide), le bilan (où est compté positif ce qui entre dans le système) s'exprime $\Delta Q = Q_1 - Q_2$.

III. 4] Observations complémentaires

III.4.1 Energie interne d'un système chimique

Nous montrerons que le domaine spécifique de l'énergie thermique peut être associé aux variables conjuguées :

Grandeur intensive \leftrightarrow Température absolue **T**, en K

Grandeur extensive \leftrightarrow Entropie **S**, en J/K (**non conservative !**)

Lorsque le domaine de l'énergie chimique est pris en compte, les variables d'état utilisées sont aussi :

Grandeur intensive \leftrightarrow Potentiel chimique de l'espèce *i*, μ_i en J/mol

Grandeur extensive \leftrightarrow Nombre de moles de l'espèce *i*, *n*

Compte tenu du premier principe et de la relation III-20, et si l'on désigne par X_i les intensités propres aux domaines d'énergies nobles (au nombre de *n*), la variation d'énergie interne d'un système de *k* constituants chimiques pourra s'exprimer :

$$dU = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dn_i + T \cdot dS + \sum_{j=1}^k X_j \cdot dx_j , \quad \text{[III-36]}$$

III.4.2 Transformations quasistatiques

La considération de ces transformations constitue une approche — discutable et sur laquelle nous reviendrons — du concept de réversibilité en minimisant toute forme de pertes, frottements mécaniques et effet Joule électrique ; ces pertes étant essentiellement fonction de la cinétique de la transformation, il convient d'envisager cette dernière comme la suite d'une infinité d'états d'équilibre dont l'enchaînement est à chaque fois non entaché d'irréversibilité.

Quoi qu'il en soit, si les transformations sont irréversibles, il reste toujours possible de calculer la variation de l'énergie interne par la seule connaissance des variables d'état entre l'état initial et celui objet de l'issue de la transformation, puisque l'énergie interne est une fonction d'état. Une démarche usuelle consiste à **imaginer une transformation totalement réversible conduisant entre les deux états**.

Ainsi, par exemple, considérant pour un gaz le premier principe et la relation III-19 appliquée au travail échangé par le gaz avec l'extérieur, une variation élémentaire s'exprime ;

$$dU = -P.dV + T.dS \quad \text{[III-37]}$$

Dans une telle écriture, la variation élémentaire de l'extensité propre à la chaleur (entropie) est considérée définie par un processus d'échange réversible.

Conclusion quant au chapitre III

L'énergie interne d'un système isolé reste toujours invariante. Énoncé sous cette forme, le premier principe va au-delà de la simple équivalence chaleur-travail. Il affirme que l'énergie ne peut ni être annihilée ni générée, et constitue littéralement un principe philosophique⁸. La seule possibilité réside en diverses conversions d'une forme à une autre. D'une certaine manière, l'homme et les êtres vivants ne font autre chose qu'exploiter les réserves d'énergie qui leur sont accessibles, en convertissant cette énergie sous les formes leur étant les plus utiles.

Le principe de conservation de l'énergie a pour conséquence l'impossibilité de réaliser un système de "mouvement perpétuel", c'est-à-dire l'impossibilité de mettre au point des machines pouvant fournir du travail sans rien emprunter à l'extérieur. De fait, le principe de conservation de l'énergie peut même être basé sur cette impossibilité d'existence de machines miraculeuses capables de produire du travail sans consommer d'énergie par ailleurs. Historiquement, cette impossibilité advient comme un postulat, en raison de l'échec des innombrables inventeurs ayant tenté l'aventure. De même, aucun être vivant n'a réussi à contourner ce postulat, et si l'évolution du vivant déterminant a conduit à un nombre significatif d'espèces différentes, présentant les mécanismes de gestion énergétique les plus divers, c'est très probablement au regard d'une forme d'optimisation du respect du principe.



CHAPITRE IV

ÉLÉMENTS DE THERMODYNAMIQUE DES GAZ

La parole authentique
N'est pas séduisante
La parole séduisante
N'est pas authentique...

Le bien n'argumente pas
L'argument ne fait pas le bien
La connaissance n'est pas le vaste savoir
Le vaste savoir ignore la connaissance...

Le saint n'accumule pas
Plus il fait pour les autres
plus il a pour lui-même
Plus il donne aux autres
Plus il s'enrichit...

La voie du ciel
Avantage et ne nuit pas
La voie du saint
Agit et ne conteste pas.

Lao Tseu, *Tao Te King* (81)

IV.1] Caractéristiques générales d'un gaz parfait

Il est possible de dégager les propriétés essentielles des systèmes de particules à l'échelle macroscopique en considérant l'état très peu dense de la matière à l'état gazeux, bien qu'il importe de souligner que la thermodynamique a pour objet de décrire toute forme de matière, condensée ou non.

■ IV.1.1 Notion de gaz parfait

Dans un corps à l'état gazeux, les molécules sont en moyenne très éloignées les unes des autres, et de ce fait leur interaction à distance demeure très faible. Il est donc possible de considérer dans un premier temps un système macroscopique que nous définirons comme un gaz parfait.

Définition : Un gaz parfait est un système constitué de molécules ou de particules sans autre interaction mutuelle que des collisions élastiques à caractère instantané, à l'exclusion de toute interaction à distance. L'effet de ces collisions est de changer la direction du mouvement des particules quand celui-ci est uniforme et rectiligne entre deux collisions successives. En raison de ces collisions multiples et aléatoires, toutes les particules sont distribuées de façon homogène dans le volume occupé par le gaz. Ainsi, leurs vitesses sont distribuées au hasard en grandeur et en direction, et de façon rigoureusement isotrope dans tout l'espace.

■ IV.1.2 Loi de répartition statistique de Maxwell-Boltzmann

La qualification de grandeur distribuée au hasard fait toutefois appel à des lois précises établies par la statistique. Il existe diverses lois, et selon la nature des grandeurs objet de l'étude, la distribution statistique est régie selon l'une ou l'autre de ces lois de distribution. Dans le cas de particules en très grand nombre, non assujetties à une quelconque interaction à distance et susceptibles de disposer de n'importe quel niveau d'énergie, la loi sera différente de celle où les éléments seraient l'objet d'un effet de couplage entre eux.

La loi régissant la répartition statistique d'un gaz parfait est la **loi de distribution de Maxwell-Boltzmann**. Il est possible de l'énoncer comme suit :

Pour une particule à température T , susceptible d'être affectée de toute valeur possible de vitesse v (donc d'énergie cinétique E), la probabilité d'observer une vitesse v dont le module est compris entre v et $v+dv$ est proportionnelle à :

$$\text{Prob}(v, v+dv) = \text{cste} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right) \cdot dv, \quad \text{[IV-1]}$$

avec : **E**, l'énergie totale de la molécule,
T, la température absolue du milieu (en Kelvin),
k, la constante de Boltzmann : $k = 1,3805 \times 10^{-23}$ J/K

Dans le cas des gaz parfaits, en négligeant le potentiel newtonien (forces de pesanteur), la seule forme d'énergie à considérer entre deux chocs est l'énergie cinétique, $E = \frac{1}{2} m \cdot v^2$.

Compte tenu de la distribution maxwellienne mentionnée, il apparaît qu'un nombre dN dans un volume donné de gaz, dont le module de la vitesse à température T est compris entre v et $v+dv$ est défini par :

$$dN = f(v) \cdot dv \quad \text{avec ;} \quad \text{[IV-2]}$$

$$f(v) = 4 \cdot \pi \cdot N \cdot \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k \cdot T} \right) \text{ Fonction de répartition [IV-3]}$$

avec : **N**, le nombre total de molécules contenues dans le volume,
k, la constante de Boltzmann,
T, la température du milieu.

La figure ci-dessous illustre l'exemple d'une répartition propre à une mole d'azote N₂ (m = 2,14.10⁻³ kg), pour deux températures respectivement fixées à T₁ = 273 K et T₂ = 773 K.

Les courbes présentent un maximum représentatif de la vitesse la plus probable, et systématiquement, la surface totale sous la courbe a pour valeur le nombre N de particules (ici, N = N_A ≃ 6,02 × 10²³ molécules). La surface définie entre deux abscisses proches l'une de l'autre est régie par l'équation Eq.IV-2.

A partir de la fonction de distribution des vitesses, il est possible de déterminer diverses grandeurs caractéristiques de la distribution, pour une température donnée.

IV.1.3 Vitesse la plus probable

La fonction f(v) présentant un extremum, l'annulation de sa dérivée en v, g(v) = df(v)/dv conduit à définir v_p la vitesse la plus probable à une température T donnée ; le calcul analytique montre que :

$$v_p = \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T}{m}} \quad \text{[IV-4]}$$

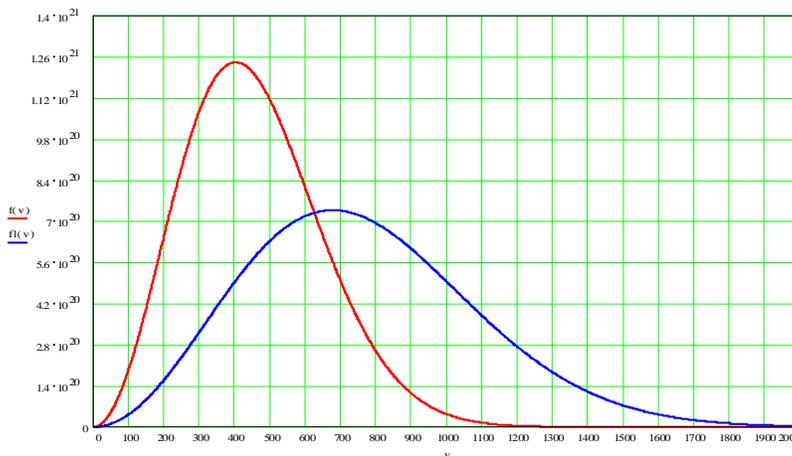


Figure IV-1: Fonction de répartition de l'azote pour T = 273K et T = 773K (résultat Mathcad en mode métafichier)

IV.1.4 Vitesse moyenne

Cette grandeur se définit par rapport à un échantillonnage de petites quantités de particules :

$$(dN_1) \cdot v_1, (dN_2) \cdot v_2, \dots (dN_i) \cdot v_i, \dots (dN_n) \cdot v_n ;$$

$$\text{Soit ; } \langle v \rangle = \frac{\sum dN_i \cdot v_i}{\sum N_i} = \frac{\int_0^\infty v \cdot dN}{\int_0^\infty f(v) \cdot dv} = \frac{\int_0^\infty v \cdot f(v) \cdot dv}{\int_0^\infty f(v) \cdot dv} \text{ où le calcul détermine : [IV-5]}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}} \quad \text{[IV-6]}$$

■ IV.1.5 Vitesse quadratique moyenne

Les considérations énergétiques sont à la base des différents concepts que nous avons énoncés. Si l'on considère l'énergie d'une particule ($E = \frac{1}{2} m \cdot v^2$), alors l'énergie de N entités rapportée au nombre d'entités s'exprime :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{\sum dN_i \cdot E_i}{\sum N_i} = \frac{\sum dN_i \cdot \frac{1}{2} \cdot m_i \cdot v_i^2}{\sum N_i} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \frac{\sum v_i^2 \cdot dN_i}{N} \quad \text{[IV-7]}$$

$$\text{d'où : } \langle E \rangle = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \frac{\int_0^\infty v^2 \cdot f(v) \cdot dv}{\int_0^\infty f(v) \cdot dv} \quad \text{où le calcul conduit à : [IV-8]}$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle \text{ avec ; } \langle v^2 \rangle = 3 \cdot k \cdot T / m = v_q^2$$

La quantité $v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m}}$ est appelée **vitesse quadratique moyenne** [IV-9]

La vitesse quadratique moyenne est représentative de l'état énergétique statistique du système et la relation précédente entraîne :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \cdot 3 \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad \text{[IV-10]}$$

En appliquant les résultats précédents, on trouve à $T = 273 \text{ K}$ une vitesse quadratique moyenne $v_q = 493 \text{ m/s}$ pour l'azote et de $v_q = 1840 \text{ m/s}$ pour l'hydrogène.

Remarque : Généralement, la valeur de la vitesse quadratique moyenne diffère de celle de la vitesse moyenne car si a et b sont deux valeurs différentes :

$$\sqrt{\frac{a^2 + b^2}{2}} \neq \frac{a + b}{2} \quad \text{[IV-11]}$$

■ IV.1.6 Température cinétique

La vitesse quadratique moyenne permet de définir la notion de température : en effet, selon l'Eq.IV-10 :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \cdot 3 \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle \quad \text{[IV-12]}$$

Considérons une moles de particules contenant donc \mathcal{N} entités. L'énergie associée, compte tenu du résultat précédent s'exprime :

$$U = N \cdot \langle E \rangle = \frac{3}{2} \cdot \mathcal{N} k T = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \text{ avec } R = \mathcal{N} \cdot k \quad \text{[IV-13]}$$

Cette relation définit la constante des gaz parfaits, $R = 8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Si l'on considère n moles de gaz parfait, l'énergie interne d'un tel système s'exprime :

$$U = n \cdot \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \quad \text{[IV-14]}$$

Il ressort de ce résultat que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend exclusivement que de sa température, dite **température cinétique**, caractérisant l'agitation thermocinétique moléculaire. C'est ce qu'exprime la **première loi de Joule** avec :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{[Première loi de Joule]} \quad \text{[IV-15]}$$

On notera de même que :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0 \quad \text{[IV-16]}$$

IV.2] Équation d'état d'un gaz parfait

■ IV.2.1 Équipartition de l'énergie

Nous considérerons ici un gaz ne comportant qu'un seul type de particules. Ayant vu qu'au sein d'un gaz les molécules présentent des vitesses très différentes les unes des autres tant en grandeur qu'en direction, et considérant une décomposition du vecteur vitesse d'une molécule selon les trois directions d'un repère cartésien, il apparaît :

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad , \quad \text{où } v \text{ est le module de la vitesse.} \quad \text{[IV-17]}$$

La vitesse quadratique moyenne peut aussi s'écrire :

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle. \quad \text{[IV-18]}$$

Maintenant, le gaz étant un milieu isotrope, si pour chaque vitesse \bar{v} les carrés des composantes v_x , v_y , v_z , sont différents, les valeurs moyennes de ces carrés sont égales. Ceci revient à dire que les vitesses sont distribuées au hasard, mais qu'il n'y a pas de direction privilégiée, ce qui traduit le caractère isotrope du milieu. Ainsi on peut écrire :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \langle v^2 \rangle. \quad \text{[IV-19]}$$

Si l'énergie d'un gaz comportant N particules de masse m n'est liée qu'à la translation de ces éléments, alors :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \cdot N \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle. \quad \text{[IV-20]}$$

Cette énergie est donc répartie de façon identique vis-à-vis des trois axes, chaque direction étant affectée du tiers de l'énergie totale. Ainsi, il convient de considérer que les molécules de gaz possèdent **trois degrés de liberté**, et les relations Eq.IV-19 & Eq.IV-20 traduisent le **principe de l'équipartition de l'énergie**.

IV.2.2 Pression d'un gaz

Considérant un gaz parfait à température T , contenu dans un volume cylindrique de section S , avec ν **molécules par unité de volume**, nous allons rechercher les conséquences de l'agitation thermocinétique sur l'une des faces de ce volume d'étude.

Les deux bases que nous noterons A et B sont concernées par la direction x et lui sont normales (orthogonales). En ne s'intéressant qu'à l'une d'entre elles, regardons en termes de variation de quantité de mouvement des particules, l'action des multiples chocs liés à l'agitation : une particule incidente à vitesse \mathbf{v}_x repart après "rebond" à la vitesse $-\mathbf{v}_x$. Après un tel choc, la variation de sa quantité de mouvement s'exprime :

$$d(m \cdot v) = 2 \cdot m \cdot v_x \quad [\text{IV-21}]$$

Cette variation de quantité de mouvement correspond à une **impulsion mécanique** telle que ;

$$d(m \cdot v) = F \cdot dt \quad [\text{IV-22}]$$

En outre, normalement à la paroi du cylindre, la molécule parcourt une distance $v_x \cdot dt$ par unité de temps. Au cours de deux examens consécutifs (séparés par dt) de la paroi, cette dernière reçoit le choc de toutes les particules comprises dans le volume de section S et de longueur $v_x \cdot dt$: $d\tau = S \cdot v_x \cdot dt$

Ainsi, le nombre de chocs reçu entre deux instants séparés par dt est :

$$\text{Nombre de chocs en } dt = \frac{1}{2} \cdot \nu \cdot d\tau \quad [\text{IV-23}]$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ provient du fait que seule la moitié des particules à vitesse v_x se dirige vers la paroi considérée, l'autre moitié allant en sens inverse, vers la paroi en regard. Ainsi,

$$\text{Nombre de chocs en } dt = \frac{1}{2} \cdot \nu \cdot S \cdot v_x \cdot dt, \text{ soit une impulsion globale ;} \quad [\text{IV-24}]$$

$$\Delta(m \cdot v) = F \cdot dt = (\text{Nombre de chocs en } dt) \cdot (\text{impulsion d'un choc}) \quad [\text{IV-25}]$$

$$\Delta(m \cdot v) = \frac{1}{2} \cdot \nu \cdot S \cdot v_x \cdot dt \cdot (2 \cdot m \cdot v_x) = F \cdot dt. \quad [\text{IV-26}]$$

Il ressort que la pression \mathbf{P} exprimée par le rapport \mathbf{F}/S a statistiquement pour valeur ;

$$\mathbf{P} = m \cdot \nu \cdot \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \langle v^2 \rangle \cdot m \cdot \nu \quad (\text{en pascals}) \quad [\text{IV-27}]$$

Compte tenu de l'Eq.69 donnant $v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m}}$, il apparaît :

$$\mathbf{P} = \nu \cdot k \cdot T \quad [\text{Equation "réduite" du gaz parfait}] \quad [\text{IV-28}]$$

IV.2.3 L'équation d'état des gaz parfaits

Reprenant la définition de la concentration volumique ν en tant que nombre de molécules par unité de volume, nous considérons N molécules pour un volume V donné. Si l'on note \mathcal{N} le volume d'une mole de gaz, alors le nombre de particule associé est $N = \mathcal{N} \cdot \nu$. Soit ;

$$\nu = \frac{dN}{dV} = \mathcal{N}^{-1} \mathcal{N} \quad [\text{IV-29}]$$

La relation Eq.IV-28 conduit directement à l'équation d'état du gaz parfait :

$$\mathbf{P} \cdot \mathcal{V} = \mathcal{N} \cdot k \cdot T = \mathbf{R} \cdot T, \quad \text{avec } \mathbf{R} = \mathcal{N} \cdot k. \quad [\text{IV-30}]$$

De fait, $R = 8,3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et si l'on considère **n moles du gaz** occupant donc un volume V égal à n fois le volume molaire, l'équation devient ;

$$\boxed{P.V = n.R.T}$$

[IV-31]

IV.2.4 Equations d'état phénoménologiques

A température constante, le produit $P.V$ devrait rester constant pour toute valeur de la pression réelle.

Dans la réalité, si l'on trace pour une mole de gaz les valeurs du produit $P.V$ mesurées en fonction de diverses valeurs de la pression, le résultat n'est pas invariant.

Une telle représentation est appelée **diagramme d'Amagat**.

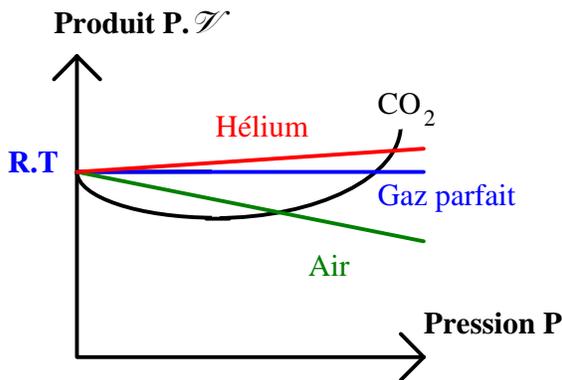


Figure IV-2 : Diagramme d'Amagat (allure schématique)

Le comportement démontré par un tracé d'Amagat, notamment dans le cas de pressions élevées, conduit à rechercher une expression de l'équation d'état plus réaliste que celle du gaz parfait. Une forme polynomiale peut toujours être retenue ;

$$P.V = R.T + P.a(T) + P^2.b(T) + \dots \quad \text{[IV-32]}$$

Les coefficients (dits du viriel) permettent de rendre compte d'un large domaine de pressions : il faut une valeur d'environ 100 bars pour demander une description avec $b(T)$. Ainsi, en pratique, il est rare de devoir dépasser l'ordre trois.

L'usage a retenu principalement trois modèles d'équations d'état :

Considérons un volume molaire soit, $V = V_m$, les trois relations classiques sont ;

• **Equation de Van der Waals :**

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad \text{[IV-33]}$$

le paramètre **a** est appelé pression interne, et tient compte de l'interaction entre les molécules. Le paramètre **b** nommé covolume, prend en compte le volume de chaque molécule, qui n'est donc plus assimilé à un point matériel.

• **Equation de Clausius :**

$$\left(P + \frac{a}{T \cdot (V + \beta)^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad \text{[IV-34]}$$

Cette forme est souvent simplifiée en la forme dite de **Berthelot** :

$$\left(P + \frac{a}{T \cdot V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T . \quad [\text{IV-35}]$$

• **Equation de Dieterici :**

$$P \cdot (V - b) = R \cdot T \cdot \exp\left(\frac{-a}{R \cdot T \cdot V}\right) \quad [\text{IV-36}]$$

IV.3] Classification des transformations thermodynamiques

Chaque état d'un système thermodynamique est affecté d'une énergie interne définie par les observables d'état du système. L'énergie interne est une fonction univoque de l'état du système :

$$U = f(P, T, V, \lambda_i). \quad [\text{IV-37}]$$

Toutefois, la réciproque n'est pas vérifiée, en ce que ; si chaque état possède une énergie interne définie, chaque valeur d'énergie interne ne spécifie pas un état particulier.

■ IV.3.1 Transformations réversibles gazeuses

Le système est en équilibre lorsqu'il n'évolue plus spontanément (forme de relaxation). En de telles circonstances, une transformation ne peut avoir lieu que sous l'action d'une grandeur extérieure. Afin d'approcher le respect de la réversibilité entre deux états **A** et **B**, il est possible, sur un diagramme de Clapeyron, de considérer la trajectoire définie par une infinité d'états d'équilibre entre lesquels on laisse le système uniformiser ses paramètres intensifs. Les transitions élémentaires sont donc effectuées à cinétique infiniment réduite pour assurer ce que l'on appelle ainsi une **transformation quasistatique**.

Remarques :

• La cinétique (vitesse d'évolution) peut être vue comme un facteur dissipatif entre deux états voisins, en ce que, en général sur un mécanisme élémentaire, la puissance dissipée sous l'action d'une force de frottement f s'écrit :

$$P = \delta W/dt = (F \cdot dx/dt) = F \cdot v , \quad [\text{IV-38}]$$

la force de frottement f étant généralement proportionnelle à la vitesse $F = f \cdot v$. Soit :

$$P = f \cdot v^2 \text{ et entre deux états voisins, une énergie dissipée } \delta W = f \cdot v^2 \cdot dt \quad [\text{IV-39}]$$

C'est le caractère typiquement non linéaire des phénomènes dissipatifs qui conduit ainsi à rechercher des évolutions infiniment lentes pour approcher la réversibilité d'une transformation.

• Si le système au cours de sa transformation doit transiter par des états de non-équilibre, alors le processus devient totalement inéquilibré, et la transformation entière est irréversible, parce qu'il devient impossible de revenir à l'état initial par l'observation des mêmes états intermédiaires.

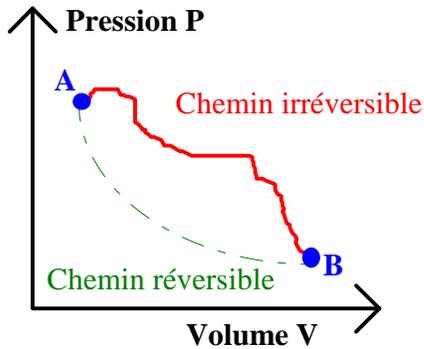


Figure IV-3 : Deux solutions de trajectoires possibles entre états A et B conduisant au même couple d'états

La figure IV-3 illustre au travers d'un diagramme de Clapeyron deux possibilités de trajectoire entre deux états notés A et B.

IV.3.2 Intérêt des fonctions d'état

En conséquence, au vu des remarques précédentes, l'intérêt des fonctions d'état réside dans l'indépendance du chemin suivi entre deux états pour caractériser ces derniers. Ainsi, on peut toujours imaginer et utiliser un chemin réversible ayant conduit d'un état à l'autre.

IV.3.3 Transformations isoparamétriques

Diverses transformations spécifiques permettent de simplifier le traitement des problèmes lorsque des conditions physiques particulières restent observées au cours d'une transformation. Par exemple ;

- Une transformation observée à volume constant est qualifiée d'**Isochore**,
- Une transformation observée à température constante est qualifiée d'**Isotherme**,
- Une transformation observée à pression constante est qualifiée d'**Isobare**,
- Une transformation observée sans échange de chaleur est qualifiée d'**Adiabatique**,
- Une transformation observée à entropie constante est qualifiée d'**Isentropique**,
- Une transformation observée à même quantité de vapeur d'eau est qualifiée d'**Isohydre**.

Un diagramme de Clapeyron permet d'illustrer de façon simple l'allure de trois de ces transformations particulières, l'**isotherme** étant considérée pour un gaz parfait :

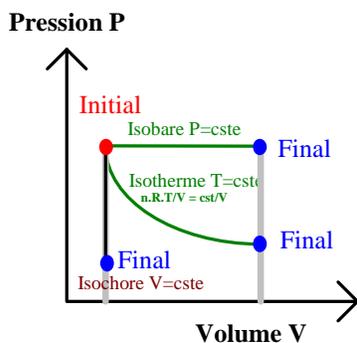


Figure IV-4 : Diagramme de Clapeyron de transformations Isobares, Isochores, Isothermes

Reprenons le cas particulier de la détente d'un gaz contenu dans une enceinte pourvue d'une cloison mobile (piston) dont la position est repérée par une variable x . L'expansion du volume correspond à une augmentation de x et le système échange avec l'extérieur un travail défini par $dW = -F \cdot dx = -P \cdot S \cdot dx = -P \cdot dV$, soit pour x variant de x_0 à x_1 :

$$W = - \int_{x_0}^{x_1} P \cdot dV . \quad [\text{IV-40}]$$

Pour une variation donnée du volume, la valeur de ce travail dépend essentiellement des conditions dans lesquelles la transformation s'est effectuée, notamment du caractère d'irréversibilité affectant le process. En outre, si la détente a lieu en observant une succession d'états d'équilibre, le travail différera selon la manière dont varie la pression : Ainsi, **le travail ne dépend pas uniquement de l'état initial et de l'état final du système**. Il faudra donc connaître les conditions observées au cours de la transformation pour en définir le travail obtensible. Dans le cas de la détente d'une mole de gaz parfait astreinte à la condition isotherme de l'un des cas de la figure IV-4, l'équation d'état ($P \cdot \mathcal{V} = R \cdot T$; Eq.IV-31) entraîne $\mathcal{V} = R \cdot T / P$ et :

$$W = - \int_{V_0}^{V_1} P \cdot dV = - \int_{V_0}^{V_1} P \cdot d \left(\frac{R \cdot T}{P} \right) = \int_{P_0}^{P_1} R T \cdot \frac{dP}{P} = R \cdot T \cdot \text{Log} \frac{P_1}{P_0} . \quad [\text{IV-41}]$$

Il est à noter que P_1 représentant la pression en fin de détente, $P_1 < P_0$, avec $\text{Log}(P_1/P_0) < 0$, donc $W < 0$, ce qui est conforme à l'hypothèse de départ ; ce travail est cédé par le système.

IV.4] Température absolue d'un corps

Supposons deux corps quelconques, disposés au temps t_0 au sein d'un calorimètre (enceinte isolée thermiquement imposant une condition adiabatique vis-à-vis de l'extérieur). Initialement les deux corps présentent des températures différentes. L'état évolue alors spontanément vers un état d'équilibre, tel que la grandeur intensive température T converge vers une égale valeur d'équilibre, et cela quels que soient les mécanismes de transfert de chaleur entre les deux corps (conduction, convection, rayonnement).

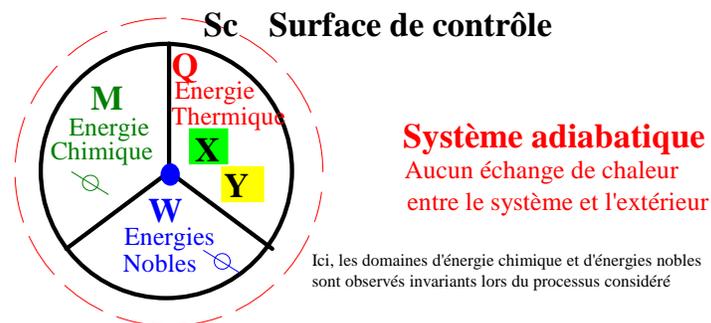


Figure IV-5 : Interaction d'échange de chaleur entre deux corps en milieu isolé

La **figure IV-5** illustre la mise en contact de deux corps **X** et **Y**, toute autre forme d'énergie restant invariante au sein d'un système thermiquement isolé. L'ensemble s'équilibre à une température homogène.

Définition : On appelle **température absolue** d'un corps quelconque, la température cinétique d'un gaz parfait avec lequel le corps serait en équilibre dans un calorimètre. Par exemple, à la pression atmosphérique, un système comportant un mélange d'eau et de glace (glace fondante) s'équilibre à la température de 273,15 K.

IV.5] Rendement d'un cycle thermodynamique

Considérons une transformation fermée comportant deux branches. Le système est considéré fermé, c'est-à-dire n'échangeant pas de matière avec l'extérieur. Un tel type de cycle peut être représenté d'une part à l'aide d'un diagramme de Clapeyron $P = f(V)$ où à chaque cycle parcouru, les deux branches sont respectivement notées α et β , et d'autre part à l'aide d'une représentation symbolique.

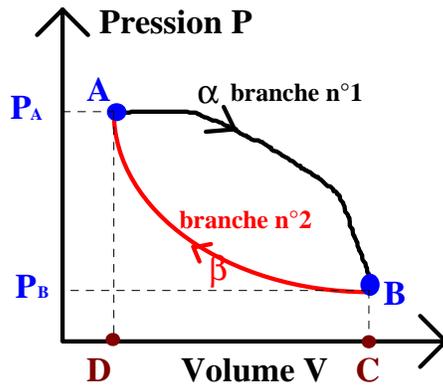


Figure IV-6: Diagramme de Clapeyron : Transformation en deux temps

Au sens du diagramme de Clapeyron, le cycle part de A pour y revenir, après avoir transité par l'état B. Chacune des deux transformations constitutives du cycle peut faire l'objet d'un bilan énergétique en termes respectifs de travail et de chaleur. Pour assurer les deux branches de la transformation, l'extérieur doit pouvoir se comporter alternativement en source chaude puis en source froide.

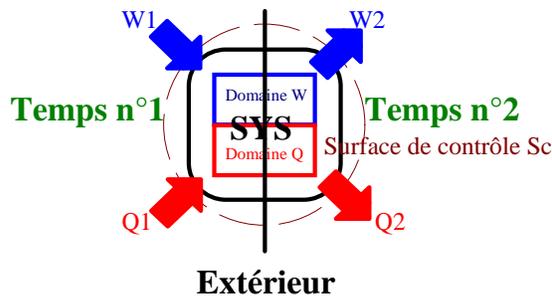


Figure IV-7 : Représentation symbolique d'une transformation cyclique en deux temps

Examinons maintenant la représentation symbolique de cette transformation. Pour un cycle complet, l'énergie interne reste invariante, étant une fonction d'état :

$$\Delta U = 0, \text{ avec } \Delta U = \Delta W + \Delta Q. \quad [\text{IV-42}]$$

Considérant cette visualisation, et comptant positives les grandeurs reçues par le système, au terme du cycle :

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = [W_1 - W_2] + [Q_1 - Q_2]. \quad [\text{IV-43}]$$

Les indices **1** et **2** sont significatifs du séquençement des temps et l'on choisit de désigner avec **1** les grandeurs empruntées par le système à l'extérieur, et avec **2** les grandeurs fournies à l'extérieur.

Examen temps par temps (cf. Figure IV-6) :

Temps 1 : transformation α ,

Le volume est en expansion, donc le système cède du travail :

$$W_{1\alpha} = 0 \text{ et } W_{2\alpha} = \left[\int_A^B P.dV \right]_{\alpha} = \text{surface "A}\alpha\text{BCD" sous la courbe } \alpha \quad \text{[IV-44]}$$

$$\text{Le système reçoit } Q_{1\alpha} \text{ telle que } U_B - U_A = Q_{1\alpha} - W_{2\alpha}, \text{ et } Q_{2\alpha} = 0. \quad \text{[IV-45]}$$

Temps 2 : transformation β ,

Le volume est en rétraction, donc le système reçoit du travail :

$$W_{2\beta} = 0 \text{ et } W_{1\beta} = \left[\int_B^A P.dV \right]_{\beta} = \text{surface "B}\beta\text{CDA" sous la courbe } \beta. \quad \text{[IV-46]}$$

$$\text{Le système cède } Q_{2\beta} \text{ telle que } U_A - U_B = W_{1\beta} - Q_{2\beta}, \text{ et } Q_{1\beta} = 0. \quad \text{[IV-47]}$$

Bilan du cycle :

En termes de travail, **le système fournit** à l'extérieur ce qu'il a cédé au premier temps, moins ce qu'il a reçu au second, soit selon Eq.IV-44 & IV-46 :

$$\mathbf{W} = W_{2\alpha} - W_{1\beta} = \text{la surface "A}\alpha\text{B}\beta" \text{ comprise entre les trajectoires.} \quad \text{[IV-48]}$$

En termes de chaleur, **le système reçoit** de l'extérieur selon Eq.IV-45 & IV-47 :

$$\mathbf{Q} = Q_{1\alpha} - Q_{2\beta} = [(U_B - U_A) + W_{2\alpha}] - [W_{1\beta} - (U_A - U_B)] = W_{2\alpha} - W_{1\beta} = -\mathbf{W} \quad \text{[IV-49]}$$

En conclusion, la surface entre les trajectoires α et β est indicative d'un travail mécanique dont la valeur est égale et opposée à celle du bilan de chaleur : il en ressort que globalement l'extérieur reprend moins de chaleur qu'il n'en a apporté au système ; **la différence a été convertie en travail mécanique** $|\mathbf{Q} = Q_{1\alpha} - Q_{2\beta} = Q_1 - Q_2|$ fourni à l'extérieur.

En termes d'énergie interne, à la fin d'un cycle, U doit rester invariante. En effet, en additionnant Eq.IV-45 & Eq.IV-47 :

$$[U_B - U_A] + [U_A - U_B] = [Q_{1\alpha} - W_{2\alpha}] + [W_{1\beta} - Q_{2\beta}], \quad \text{[IV-50]}$$

$$0 = [Q_{1\alpha} - Q_{2\beta}] + \left[\int_B^A P.dV \right]_{\beta} - \left[\int_A^B P.dV \right]_{\alpha} = \text{chaleur reçue} + (- \text{travail cédé}) = 0. \quad \text{[IV-51]}$$

Ce résultat est représentatif du principe d'équivalence [Eq.III-33]. Il importe toutefois de souligner que phénoménologiquement, si la chaleur reçue de l'extérieur $Q_{1\alpha}$ — que nous noterons dorénavant Q_1 — est supérieure à celle cédée — respectivement $Q_{2\beta}$ que nous noterons Q_2 —, il n'est jamais observé de transformation où l'intégralité de Q_1 serait convertie en travail. Nous verrons les modalités d'obtention de la limite de la chaleur convertible en travail, lors de l'étude du second principe de thermodynamique (chapitre V).

Il nous est maintenant possible de définir un critère de qualification de la transformation en termes de rendement, et c'est en considérant une transformation totalement réversible — nous choisirons celle dite de Carnot — que nous obtiendrons une limite physique à ce rendement.

Ayant basé notre raisonnement sur une chaleur reçue de l'extérieur en vue d'en assurer la conversion, et en convenant implicitement que la chaleur Q_2 restituée est une forme de perte vis-à-vis d'une conversion idéale, il est légitime de rapporter le travail obtenu à la chaleur reçue

de l'extérieur pour définir le rendement noté η de la transformation (de conversion chaleur-travail).

$$\eta = |W|/Q_1 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{[IV-52]}$$

Remarque : pour une **transformation réitérée en continu**, il convient de prendre en compte des échanges de puissance et non plus de travail avec l'extérieur ; notant $\Phi_1 = dQ_1/dt$ et $\Phi_2 = dQ_2/dt$:

$$\eta = 1 - \frac{\phi_2}{\phi_1} \quad \text{[IV-53]}$$

Sur un plan métrologique, ces flux Φ (de même que leurs densités de flux ϕ) sont mesurables à l'aide de **fluxmètres thermiques**. La représentation symbolique de la **Figure IV-7** peut avantageusement être remplacée par une forme de **diagramme fonctionnel** que nous réutiliserons systématiquement dans l'étude des convertisseurs d'énergies.

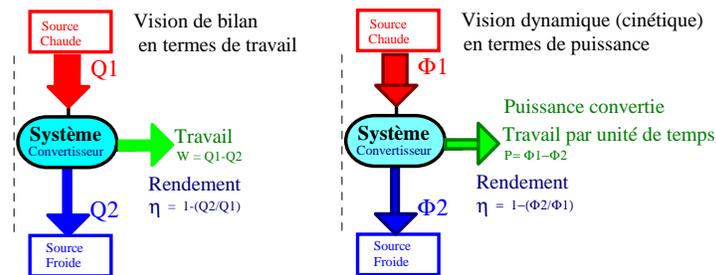


Figure IV-8 : Diagrammes fonctionnels d'une conversion chaleur-travail

IV.6] Echanges spécifiques de chaleur avec un gaz parfait : relation de Mayer

Ayant défini l'énergie interne comme une fonction d'état, la visualisation d'un système ayant transité entre deux états admet l'emploi de raisonnements construits sur **d'hypothétiques transformations réversibles** pour rendre compte de l'état obtenu à l'issue d'une transformation réelle. Ayant montré l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait, [Eq.IV-14],

$$U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T.$$

Nous avons vu que ce résultat démontrait l'indépendance de l'énergie interne d'un gaz parfait vis-à-vis de son degré de compression. Seule sa température (dite cinétique) est représentative de son énergie interne due à l'agitation thermocinétique moléculaire. L'indépendance en volume est exprimée par la première loi de Joule avec :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{[Eq.IV-15]}, \quad \text{de même que} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0 \quad \text{[Eq.IV-16]}.$$

■ IV.6.1 Relation de Mayer

Considérons maintenant l'échauffement d'une seule mole de gaz parfait auprès d'une source chaude. Entre deux états respectivement définis par les températures initiale et finale, et le caractère de fonction d'état de l'énergie interne, le premier principe de thermodynamique s'écrit (Eq III-35 ou Eq.IV-40) :

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q$$

Il nous est possible de choisir une transformation réversible particulière pour transiter entre les deux états ; Si l'on choisit une **transformation isochore** (\Leftrightarrow à volume invariant), alors le système ne peut pas échanger d'énergie mécanique ; $\Delta W = 0$ soit :

$$\Delta U = \Delta Q, \text{ avec en outre pour chaque état énergétique [Eq.IV-14] } U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T,$$

$$\Delta U = \Delta Q = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot \Delta T = n \cdot C_v \cdot \Delta T. \quad \text{[IV-54]}$$

Cette relation permet de définir ainsi C_v la chaleur spécifique molaire du gaz parfait pour une transformation isochore. [C_v : chaleur molaire du gaz parfait à volume constant].

$$C_v = \frac{3}{2} \cdot R \quad (\text{en } J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}). \quad \text{[IV-55]}$$

Si nous choisissons maintenant une transformation réversible isobare (\Leftrightarrow menée à pression constante) de cette mole unité, et si l'échange de chaleur fait l'objet d'un bilan de mesure fluxmétrique idéal, il convient d'écrire alors :

$$\Delta Q = C_p \cdot \Delta T \quad [C_p : \text{chaleur molaire du gaz parfait à pression constante}]. \quad \text{[IV-56]}$$

Le premier principe de thermodynamique entraîne alors :

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = C_p \cdot \Delta T - P \cdot \Delta \mathcal{V}, \quad \text{où } \mathcal{V} \text{ désigne le volume molaire.} \quad \text{[IV-57]}$$

$$\text{Le groupe } P \cdot \Delta \mathcal{V} \text{ se déduit de l'équation d'état [Eq.IV-30] : } P \cdot \Delta \mathcal{V} = R \cdot \Delta T \quad \text{[IV-58]}$$

Ainsi compte tenu de Eq.IV-55 & IV-54, il vient :

$$\Delta U = C_v \cdot \Delta T = C_p \cdot \Delta T - R \cdot \Delta T. \quad \text{[IV-59]}$$

Ce résultat rend compte de la **relation de Mayer** :

$$\boxed{C_p - C_v = R.} \quad (\text{en } J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \text{[IV-60]}$$

Par conséquent :

$$C_p = \frac{5}{2} \cdot R \quad [C_p : \text{chaleur molaire du gaz parfait à pression constante}] \text{ (en } J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \text{ [IV-61]}$$

Remarques importantes :

- Les coefficients calorimétriques C_v et C_p sont ici exprimés en termes de **chaleurs molaires** $J/(K \cdot \text{mol})$, mais il est très fréquent de les voir exprimés, selon la nature du problème en $J/(K \cdot \text{kg})$ où l'on convient de parler de **chaleurs spécifiques**. Les deux terminologies font souvent l'objet de confusion, et il convient donc d'être très attentif sur le choix des unités des divers auteurs.
- Les coefficients calorimétriques C_v et C_p exprimés par les Eq.IV-55 et IV-61 ne sont applicables que pour le modèle d'un gaz parfait monoatomique. De fait, suivant la définition que nous avons donnée du gaz parfait, seuls les mouvements de translations, exprimés selon trois degrés de liberté, étaient à l'origine de l'énergie interne du gaz. Il importe de modifier notre définition pour traiter le cas des gaz polyatomiques, où il faut tenir compte de l'énergie cinétique de rotation des molécules autour de leur centre de masse. C'est sur un plan phénoménologique que l'on peut encore constater que l'énergie interne reste invariante vis-à-vis de la pression : D'autre part si les températures restent proches de l'ambiante, alors les chaleurs molaires peuvent être définies comme :

Gaz Parfaits	Cv	Cp
Gaz monoatomiques	$\frac{3}{2} \cdot R$	$\frac{5}{2} \cdot R$
Gaz diatomiques	$\approx \frac{5}{2} \cdot R$	$\approx \frac{7}{2} \cdot R$
Gaz polyatomiques	$\approx \frac{6}{2} \cdot R$	$\approx \frac{8}{2} \cdot R$

Tableau 2 : Chaleurs molaires des gaz parfaits

IV.7] Transformations adiabatiques réversibles des gaz parfaits

Lorsque le système est thermiquement isolé vis-à-vis de l'extérieur, toute transformation observée dans une telle condition est qualifiée d'adiabatique. Pour la simplicité du propos, nous considérerons une transformation adiabatique portant sur une seule mole de gaz, où \mathcal{V} désignera le volume molaire ($\mathcal{V} = V_0$). Dans ce cas particulier, l'écriture du premier principe se réduit à :

$$\Delta U = \Delta W, \text{ puisque } \Delta Q = 0. \quad [\text{IV-62}]$$

Si le gaz est amené à fournir du travail à l'extérieur, alors son énergie interne en sera d'autant diminuée. Or cette dernière est uniquement fonction de la température et toujours susceptible d'être considérée comme résultant d'une transformation réversible.

Soit, selon Eq.IV-54 (n=1) :

$$\Delta U = C_v \cdot \Delta T = \Delta W. \quad \text{Soit pour une évolution élémentaire :} \quad [\text{IV-63}]$$

$$C_v \cdot dT = -P \cdot dV_0, \text{ avec } P = R \cdot T / V_0 \quad \text{d'où :} \quad [\text{IV-64}]$$

$$C_v \frac{dT}{T} = -R \cdot \frac{dV_0}{V_0} \Leftrightarrow \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \cdot \frac{dV_0}{V_0} = 0. \quad [\text{IV-65}]$$

Cette forme différentielle logarithmique peut être intégrée après emploi de la relation de Mayer. Il vient :

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \gamma - 1, \quad \text{en notant : } \gamma = \frac{C_p}{C_v}, \quad [\text{IV-66}]$$

$$\text{Log } T + (\gamma - 1) \cdot \text{Log } V_0 = \text{cste}, \quad \text{ou encore :} \quad [\text{IV-67}]$$

$$\text{Log} [T \cdot V_0^{(\gamma-1)}] = K_1, \quad \text{soit ; } [T \cdot V_0^{(\gamma-1)}] = K_2. \quad [\text{IV-68}]$$

D'autre part, l'équation d'état de ce gaz parfait entraîne :

$T = P \cdot V_0 / R$, valeur que l'on introduit dans l'écriture précédente :

$$[P \cdot V_0^\gamma] = K_3. \quad [\text{IV-69}]$$

Ce résultat caractérisant une détente adiabatique réversible a été établi pour une seule mole, mais la même démonstration peut être conduite sur une masse quelconque de gaz occupant un volume V donné. Ainsi, de façon générale, pour une transformation adiabatique réversible, la variation de pression d'un gaz parfait est liée à celle de son volume de telle manière que :

$$\boxed{P \cdot V^\gamma = \text{cste}} \quad [\text{transformation adiabatique réversible}] \quad [\text{IV-70}]$$

Ce type de transformation peut être représenté sur un diagramme de Clapeyron [$P = f(V)$], et la trajectoire correspondante comparée à celle observée dans le cas d'une transformation isotherme. A l'examen de la **figure IV-9**, il apparaît que la décroissance de l'évolution de pression en condition adiabatique est plus prononcée que dans le cas de l'évolution observée en condition isotherme. En effet, dans le cas de la transformation isotherme, une partie de la chute de pression est compensée par un apport externe de chaleur.

La différence des taux de décroissance se comprend aisément en considérant le résultat de l'Eq.IV-70 tel que $\gamma > 1$:

Cas adiabatique : avec $\gamma = C_p/C_v$ et $C_p = R + C_v > C_v$, soit $\gamma > 1$ $P = \text{cste} / V^\gamma$ [IV-71]

Cas isotherme : $P = n \cdot R \cdot T / V$, avec T invariant, soit : $P = k / V^1$ [IV-72]

Pression P

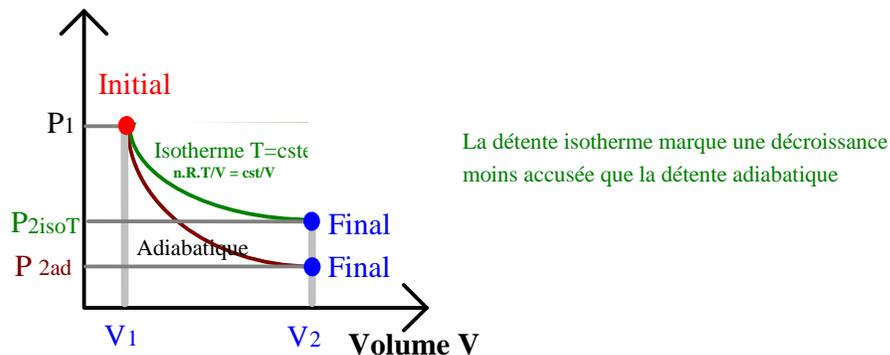


Figure IV-9 : Comparaison des détente adiabatique et isotherme d'un gaz parfait

Remarque sur les travaux cédés à l'extérieur : La surface sous chacune des courbes est indicative des **quantités de travail fournies par le système à l'extérieur** au cours des transformations considérées.

Dans le cas d'une **transformation adiabatique réversible** ; $\Delta U = C_v \cdot \Delta T = \Delta W$, puisque $\Delta Q = 0$. Si les états extrêmes sont respectivement notés **1** et **2**, il vient ;

$$\Delta W = C_v \cdot (T_2 - T_1), \quad \text{avec } T_2 < T_1. \quad \text{[IV-73]}$$

Pour une application numérique, ayant connaissance de T_1 par l'équation d'état, la température T_2 se calcule à l'aide de la relation Eq.IV-68 :

$$\left[T_1 \cdot V_1^{(\gamma-1)} \right] = \left[T_2 \cdot V_2^{(\gamma-1)} \right] \quad \text{soit ; } T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{(\gamma-1)}. \quad \text{[IV-74]}$$

Dans le cas d'une **transformation isotherme réversible** ;

$$[\Delta W]_i^f = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV, \quad \text{avec } P = R \cdot T / V \text{ et } T = \text{cste}, \text{ soit :} \quad \text{[IV-75]}$$

$$[\Delta W]_i^f = - \int_{V_1}^{V_2} R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} = - R \cdot T \cdot \text{Log} \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad \text{[IV-76]}$$

Il importe de toujours se rappeler que, par définition, une transformation adiabatique se fait sans échange de chaleur entre le système en cours d'évolution et le milieu extérieur.

Les transformations réversibles (quasistatiques) que nous avons étudiées sont considérées nécessairement très lentes et nous verrons qu'elles seront alors qualifiées d'isentropiques : de fait, l'extensité entropie sera toujours conservative pour des transformations réversibles.

Dans le cas de transformations rapides réelles, telles que la brusque détente d'un gaz, il sera fréquemment possible de considérer la condition d'adiabaticité, en raison du fait qu'aucun échange de chaleur significatif n'aura eu le temps de se produire durant la transformation. Ces transformations réelles sont entachées d'irréversibilité et ne peuvent donc pas être considérées isentropiques.

IV.8] Transformations isobares : fonction d'état Enthalpie d'un système

Parmi les transformations isoparamétriques, l'étude des chaleurs spécifiques nous avait conduit à considérer des transformations isochores et isobares. Considérant maintenant ces dernières, nous allons nous intéresser à l'expression de bilans calorimétriques rapportés à l'observation de transformations d'un gaz parfait en condition isobare.

Supposons la transformation isobare d'un gaz parfait — la pression est donc maintenue invariante pour tout le process — à l'issue de laquelle on observe un accroissement du volume de ce dernier. L'augmentation de volume de V_1 à V_2 ($V_2 > V_1$) est notée $\Delta V = (V_2 - V_1)$. Le travail reçu par le gaz s'exprime :

$$W = [\Delta W]_I^P = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = -P \cdot \Delta V = -P \cdot (V_2 - V_1). \quad [IV-77]$$

Le cas particulier de la transformation isobare, du fait que $P = \text{cste}$, implique, contrairement au cas général en thermodynamique, que le travail ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Ainsi, la quantité de chaleur mise en jeu dans ce type de transformation s'écrit :

$$Q_p = U_2 - U_1 - W = [U_2 - U_1] + P \cdot [V_2 - V_1], \quad \text{soit encore :} \quad [IV-78]$$

$$Q_p = [U_2 + P \cdot V_2] - [U_1 + P \cdot V_1] = H_2 - H_1. \quad [IV-79]$$

Il apparaît ainsi possible d'introduire une nouvelle fonction caractéristique de l'état du système ; cette **fonction d'état** est appelée l'**Enthalpie du système** :

$$\boxed{H = U + P \cdot V}. \quad [IV-80]$$

Cette fonction d'état est telle que dans le cas particulier où la transformation est isobare, sa variation est égale à la chaleur échangée par le système avec l'extérieur :

$$Q_p = H_2 - H_1. \quad [IV-81]$$

Remarques :

- Les transformations isobares sont particulièrement fréquentes ; c'est le cas notamment de toutes les évolutions s'effectuant à la pression atmosphérique : les domaines de la chimie et de la mesure hygrométrique que nous verrons l'an prochain sont particulièrement simplifiés par le recours à la fonction enthalpie. Comme pour toute fonction d'état, sa valeur ne dépend que des états initial et final des grandeurs caractérisant la fonction. Nous avons vu de même que pour l'énergie interne la variation ne dépend que des températures initiale et finale de la transformation.

- Pour un gaz parfait, $H = U + P.V = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T + R \cdot T = \frac{5}{2} \cdot R \cdot T$. [IV-82]

Ainsi, il apparaît que l'Enthalpie ne dépend, elle aussi, que de la température du gaz parfait. Plus formellement, il est d'usage d'écrire :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0, \quad [\text{Deuxième loi de Joule}] \quad \text{[IV-83]}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0. \quad \text{[IV-84]}$$

■ Conclusion quant au quatrième IV

Les considérations statistiques de Maxwell-Boltzmann nous ont apporté les éléments pour écrire l'équation d'un gaz parfait, la définition de deux fonctions d'état, l'énergie interne et l'enthalpie. Ayant mis l'accent sur la nature plus ou moins réversible des transformations thermodynamiques, nous avons souligné l'intérêt des transformations impliquant l'invariance d'un paramètre (transformations isoparamétriques). La mise en équilibre thermique d'un corps quelconque au contact d'un gaz parfait au sein d'une enceinte isolée a permis de définir la notion de température absolue, intimement liée à l'agitation thermocinétique des éléments composant le gaz.

Ayant observé la nature énergétique commune des deux domaines thermique et travail composant l'énergie interne au travers du principe d'équivalence, l'application du premier principe au comportement du gaz parfait à travers son équation d'état a permis de définir les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante. La corrélation entre les deux est soulignée par la relation de Mayer.

A l'aide de diagrammes de Clapeyron nous avons dégagé l'importance des transformations fermées encore appelées cycles thermodynamiques, dont l'intérêt essentiel réside en la possibilité d'assurer une conversion énergétique entre le domaine thermique et les domaines d'énergie noble. Des considérations de bon sens nous ont conduit à définir une expression du rendement de telles transformations.

Nous disposons maintenant des éléments permettant de conduire au second principe, objet du chapitre suivant.



CHAPITRE V

LE SECOND PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

Entropie : 1877 Clausius : du Grec *Entropia* "retour en arrière"

L'entropie est désignée universellement par la lettre S. On se souviendra que, selon Clausius, la fonction d'état S évolue en termes de variations calculées sur une transformation théoriquement réversible ; soit entre deux états A et B :

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

La lettre S provient du symbole intégrale dont l'expression \int est la déformation du "S" de la somme au sens de **Riemann** (Σ).

Avant d'atteindre la rivière

Apprenez à vous arrêter pour observer la pierre brillant au fond du torrent. Comme elle, l'une de nos pensées est visible un court instant, agitée par les remous de la conscience, mais presque impossible à retrouver après en avoir regardé une autre. L'être vulgaire la piétine et la renverse, sans même l'observer.

Mimile, *Livre V*, 2003

Chapitre V : LE SECOND PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

V.1] Etude d'un cycle ditherme réversible à quatre branches : cycle de Carnot

Nous avons étudié la notion de cycle thermodynamique au paragraphe 5 du chapitre précédent. Le processus cyclique a été décrit comme un **mode de conversion** de chaleur reçue de l'extérieur, moyennant un bilan nécessitant deux sources, en travail cédé à l'extérieur au cours d'une "période" (observation de l'ensemble des branches) du cycle.

Il convient de définir, par cycle ditherme, un cycle au cours duquel le système est exposé de façon récurrente à deux sources thermiques idéales : de telles sources sont dites "**puits thermiques parfaits**", et présentent une conductivité thermique infinie par leur aptitude à transmettre de la chaleur sans générer d'entropie.

■ V.1.1 Machines thermiques et machines réfrigérantes

Dans le cycle ditherme que nous avons étudié, le bilan conduisait à une certaine quantité de chaleur excédentaire reçue par le système thermodynamique, dont la fonction a consisté à convertir cet excédent de chaleur ($Q_1 - Q_2$) en travail (W , énergie noble). Un tel système porte le nom de **machine thermique (moteur thermique)**.

Il nous aurait été possible de parcourir le cycle dans l'autre sens, et prélevant de la chaleur Q_2 à la source froide T_2 apporter un excédent de chaleur $Q_1 = Q_2 + W$ à la source chaude T_1 moyennant la conversion réversible de W en chaleur. Un système fonctionnant selon un tel cycle ditherme constitue une **machine réfrigérante**.

Les observations précédentes permettent de conclure que le premier principe de thermodynamique permet à un système de convertir indifféremment un excédent de chaleur en travail ou, à l'inverse, de fournir un excédent de chaleur à l'issue de la conversion réversible d'un travail. Moyennant le respect de transformations réversibles, les deux processus sont réalisables et font l'objet des machines thermiques (motrices) d'une part, et des machines frigorifiques d'autre part.

■ V.1.2 Le cycle de Carnot

Liminaire : Autrefois, on imaginait la chaleur comme une sorte de matière dite "le calorique" qui pouvait s'écouler des corps chauds vers les corps froids. Sadi Carnot (1796-1832) explique en 1824 : "Lorsqu'une hypothèse ne suffit plus à l'explication des phénomènes, elle doit être abandonnée. C'est le cas où se trouve l'hypothèse par laquelle on considère le calorique comme une matière, comme un fluide subtil . [...] La chaleur n'est autre que la puissance motrice, ou plutôt, que le mouvement qui a changé de forme. C'est un mouvement dans les particules des corps."

Le **cycle de Carnot** constitue un cycle ditherme, composé de l'enchaînement de **quatre transformations réversibles** constituant respectivement chacune des branches du cycle. Il en ressort, dans une application en moteur, la possibilité d'une conversion maximale de chaleur extraite de la source la plus chaude en travail (énergie noble dont l'extensité présente le caractère de conservation).

Le cycle de Carnot est composé de deux transformations isothermes et de deux transformations adiabatiques imposées alternativement et réversiblement à un fluide en évolution (gaz ou mélange gaz-liquide).

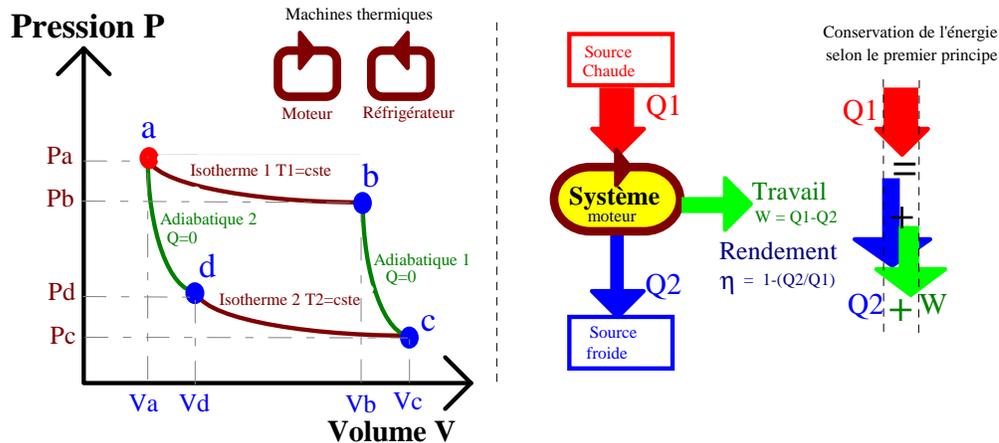


Figure V-1 : Cycle ditherme de Carnot

Dans le cas de la machine motrice présentée sur la figure V-1, le système parcourt le cycle selon les branches *abcd*. Le fluide emprunte une chaleur Q_1 à la source chaude — puits thermique à la température T_1 —, au cours d'une transformation isotherme réversible représentée par la branche *ab*, se détend de façon adiabatique (branche *bc*), puis restitue une chaleur Q_2 à la source froide (isotherme *cd* à température T_2), avant une compression adiabatique (*da*) conduisant à l'état initial.

Dans une machine "réceptrice" (réfrigérateur ou pompe à chaleur), le cycle est identique au précédent, mais parcouru en sens inverse *adcb*, le sens des échanges énergétiques étant donc également inversé.

Remarque : Une approche intéressante^[2] consiste à réduire l'analyse à un "microcycle" constitué de branches infinitésimales, réduisant ainsi le tracé à un pavage de parallélogrammes...

Considérons le cycle de Carnot appliqué à **une mole de gaz parfait**. En examinant respectivement les travaux et les chaleurs échangées au cours des deux espèces de transformations mises en jeu, il est possible de synthétiser ces grandeurs en un tableau permettant d'établir un bilan énergétique simple.

- Pour les transformations isothermes :

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q = C_v \cdot \Delta T = 0 \quad \Rightarrow \Delta W = -\Delta Q. \quad [V-1]$$

selon l'Eq.IV-76 définie d'un état initial **1** à un état final **2** :

$$[\Delta W]_1^2 = - \int_{V_1}^{V_2} R \cdot T \cdot \frac{dV}{dV} = -R \cdot T \cdot \text{Log} \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad [V-2]$$

- Pour les transformations adiabatiques d'un état initial **1** à un état final **2** :

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q = \Delta W + 0 = C_v \cdot \Delta T = C_v \cdot [T_2 - T_1]. \quad [V-3]$$

La structuration en quatre temps consécutifs du cycle peut maintenant être résumée dans le tableau suivant :

Transformations	Variation du volume molaire V	Variation de la température T	Travail reçu par le système W	Chaleur reçue par le système Q
Détente isotherme $a \rightarrow b$ $\Delta U = 0$	$V_a \rightarrow V_b$	$T_1 = \text{cste}$	$-R \cdot T_1 \cdot \text{Log}\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$	$+R \cdot T_1 \cdot \text{Log}\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$
Détente adiabatique $b \rightarrow c$ $\Delta Q = 0$	$V_b \rightarrow V_c$	$T_1 \rightarrow T_2$	$C_v \cdot [T_2 - T_1]$	0
Compression isotherme $c \rightarrow d$ $\Delta U = 0$	$V_c \rightarrow V_d$	$T_2 = \text{cste}$	$+R \cdot T_2 \cdot \text{Log}\left(\frac{V_c}{V_d}\right)$	$-R \cdot T_2 \cdot \text{Log}\left(\frac{V_c}{V_d}\right)$
Compression adiabatique $d \rightarrow a$ $\Delta Q = 0$	$V_d \rightarrow V_a$	$T_2 \rightarrow T_1$	$C_v \cdot [T_1 - T_2]$	0

Tableau 3 : Evolution des paramètres observables du cycle de Carnot

Considérant la **détente adiabatique bc**, selon les Eq.IV-70 et IV-74, il vient :

$$\left[P_b \cdot V_b^\gamma \right] = \left[P_c \cdot V_c^\gamma \right] \text{ avec respectivement en } b \text{ et en } c, \quad P = R \cdot T/V \text{ soit :} \quad [\text{V-4}]$$

$$\left[T_1 \cdot V_b^{(\gamma-1)} \right] = \left[T_2 \cdot V_c^{(\gamma-1)} \right]. \quad [\text{V-5}]$$

De même, pour la **compression adiabatique DA**,

$$\left[T_2 \cdot V_d^{(\gamma-1)} \right] = \left[T_1 \cdot V_a^{(\gamma-1)} \right] \quad \left[T_1 \cdot V_a^{(\gamma-1)} \right] = \left[T_2 \cdot V_d^{(\gamma-1)} \right]. \quad [\text{V-6}]$$

En divisant l'une par l'autre les deux relations Eq.V-5 & V-6 nous obtenons :

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}. \quad [\text{V-7}]$$

Le système restant invariant à l'issue d'un cycle, la colonne de droite du tableau permet l'obtention du bilan de chaleur obligatoirement convertie en travail à l'issue du cycle :

$$Q = +R \cdot T_1 \cdot \text{Log}\left(\frac{V_b}{V_a}\right) - R \cdot T_2 \cdot \text{Log}\left(\frac{V_c}{V_d}\right) = R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \text{Log}\left(\frac{V_b}{V_a}\right). \quad [\text{V-8}]$$

En reprenant notre définition de **rendement du cycle** comme l'objet de la chaleur convertie en travail rapportée à la chaleur extraite de la source chaude [Eq.IV-52] :

$$\eta = |W|/Q_1 = Q/Q_1 = \frac{Q}{Q_1} = \frac{R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \text{Log} \left(\frac{V_b}{V_a} \right)}{R \cdot T_1 \cdot \text{Log} \left(\frac{V_b}{V_a} \right)}. \quad [\text{V-9}]$$

D'où la valeur du **rendement de ce cycle de Carnot** :

$$\eta = |W|/Q_1 \quad \text{soit} \quad \eta_c = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad [\text{V-10}]$$

Ce rendement est en fait le rendement maximal de toute forme de cycle, le critère fondamental étant que toutes les transformations intégrées au cycle soient réalisées de manière réversible.

Le rendement idéal du cycle de Carnot ne dépend que des températures des sources thermiques, et permet de définir une grandeur fondamentale :

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{soit} \quad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}. \quad [\text{V-11}]$$

La grandeur Q_1 étant la chaleur cédée au système par la source chaude, le rapport Q_1/T_1 sera appelé **entropie** cédée par la source chaude et reçue par le système :

$$S_1 = Q_1/T_1. \quad [\text{V-12}]$$

La grandeur Q_2 étant la chaleur sortie du système auprès de la source froide, le rapport Q_2/T_2 sera appelé **entropie cédée** par le système à la source froide :

$$S_2 = - Q_2/T_2. \quad [\text{V-13}]$$

Ainsi en termes de bilan, le système a rendu à la source froide autant d'entropie qu'il n'en a reçu auprès de la source chaude. **L'entropie est en fait une fonction d'état et se présente ici comme une grandeur conservative, du fait que la transformation est totalement réversible.** A l'issue d'un cycle :

$$[\text{La variation de l'entropie} = \Delta S = 0] = [\text{L'échange d'entropie avec les sources} = S_1 + S_2 = 0]$$

Dans l'hypothèse de réversibilité, la variation de l'entropie ne résulte exclusivement que du bilan des échanges d'entropie entre le système et la source.

Considérons un cas d'irréversibilité partielle :

$$\eta < \eta_c \quad \text{et} \quad 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{soit} \quad \frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1}. \quad [\text{V-14}]$$

Le système est alors amené à renvoyer à l'extérieur, auprès de la source froide, plus d'entropie qu'il n'en a reçu au contact de la source chaude.

$$-S_2 > S_1, \quad \text{soit} : \quad S_1 + S_2 < 0. \quad [\text{V-15}]$$

La somme des entropies reçues par le système $S_1 + S_2 = \Delta S_{ech}$ correspond au bilan d'échange avec les deux sources constituées par l'extérieur. Par ailleurs, si l'entropie est une fonction d'état, alors, entre le départ du cycle et son issue au même état, la **variation de l'entropie est nulle**. Pour rendre compte de cette invariance, le bilan d'échange négatif $S_1 + S_2 = \Delta S_{ech} < 0$ doit être compensé par une quantité **d'entropie positive générée** par le système :

$$\Delta S_{var} = 0 = \Delta S_{ech} + \delta S_{gen} \quad \Rightarrow \quad \delta S_{gen} > 0. \quad [\text{V-16}]$$

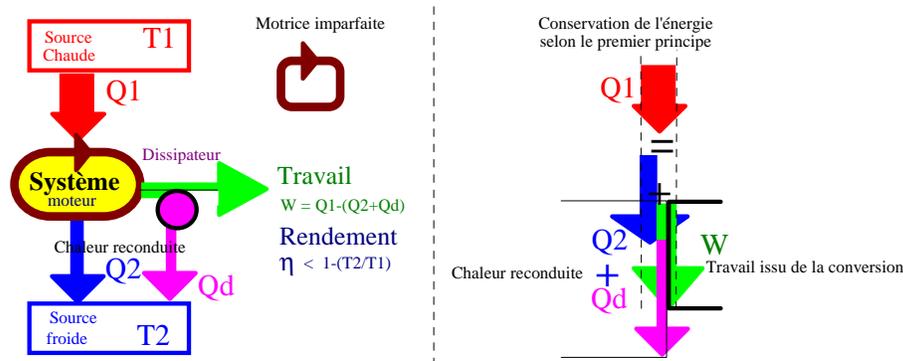


Figure V-2 : Schéma équivalent d'une conversion imparfaite (partiellement irréversible)

Il est toujours possible de rendre compte d'une transformation réelle irréversible par la superposition d'une transformation idéale réversible et d'un mécanisme de dissipation totale d'une partie du travail recueilli dont la chaleur (Q_d) est transférée à la source froide. La figure V-2 donne une illustration de ce mécanisme. Nous étudierons ultérieurement plus en détail cette manière de procéder, Q_d étant associés à une entropie dite générée.

■ V.1.3 Cycles moteurs en continu

Au travers de l'étude d'un cycle réversible (Carnot), nous avons observé la propriété de conservation par le système de la quantité d'entropie. Le système doit rendre à la source froide autant d'entropie qu'il en reçoit auprès de la source chaude.

A ce stade, il nous est possible de travailler avec une **vision continue du processus**, en considérant des échanges de puissances thermiques $\phi = dQ/dt$ dont une partie peut être convertie en puissance noble (P_u , par exemple, puissance électrique ou mécanique). La figure V-3 illustre ce mode d'analyse et permet de visualiser la conservation du courant d'entropie noté J_s :

$$J_s = \frac{\Phi_1}{T_1} = \frac{\Phi_2}{T_2} \quad [V-17]$$

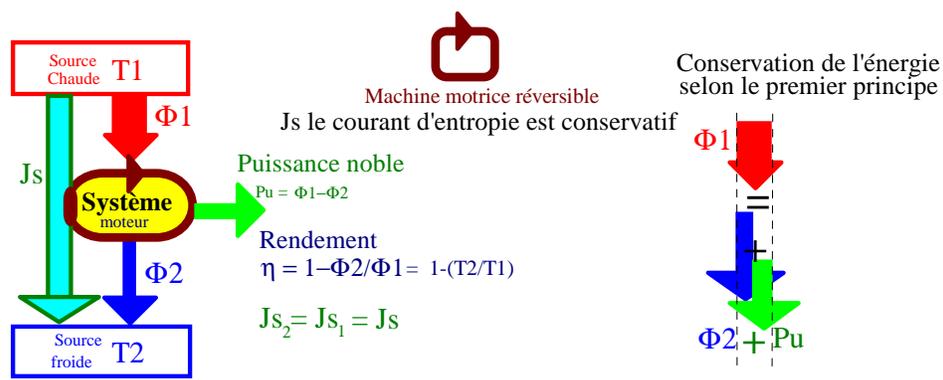


Figure V-3 : Machine motrice en continu

Cette représentation montre immédiatement que la conservation du courant d'entropie liée au caractère réversible du fonctionnement conduit à :

$$Pu = \Phi_1 - \Phi_2 = Js_1 \cdot T_1 - Js_2 \cdot T_2 = Js \cdot (T_1 - T_2) \quad (\text{en W}). \quad [\text{V-18}]$$

Propriété : La puissance noble recueillie à l'issue d'une conversion thermique réversible a pour valeur le produit du courant d'entropie prélevée en source chaude par la différence des niveaux de température exploitables :

$$Pu = Js \cdot \Delta T. \quad [\text{V-19}]$$

Vu du système dont l'état reste invariant, ce mode de conversion motrice peut encore s'écrire :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = 0 = Js \cdot \Delta T - Pu \quad [\text{Expression "dynamique" du premier principe}] \quad [\text{V-20}]$$

Il importe de noter que selon la définition du rendement de Carnot, il faudrait disposer d'une source froide à 0 K pour observer un rendement unité et une conversion intégrale de la chaleur issue de la source chaude en puissance utilisable.

$$Pu = \eta \cdot \Phi_1 = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \cdot \Phi_1 \quad [\text{V-21}]$$

Les considérations précédentes nous permettent maintenant d'étudier le fonctionnement du cycle réversible dans le sens "inverse" de celui des machines motrices.

■ V.1.4 Cycles résistants en continu (machines réfrigérantes)

La figure V-4 représente un tel système où l'apport de puissance noble permet d'extraire un flux de chaleur d'une source froide pour imposer un flux de chaleur à la source chaude. Il s'agit ici du principe de fonctionnement des **réfrigérateurs** et des **pompes à chaleur**.

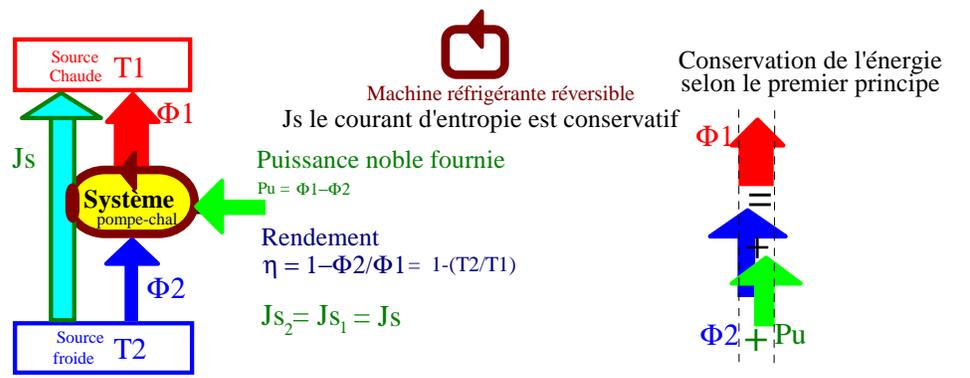


Figure V-4 : Machine réfrigérante en continu [fonction pompage d'entropie]

Dans le cas d'une pompe à chaleur, l'utilisateur doit prélever de la chaleur au milieu froid pour maintenir chaude la température d'une enceinte. Sur le plan pratique, ce qui intéresse l'utilisateur, est la puissance noble qu'il faut fournir, Pu — c'est l'objet de sa facturation ;-) —

pour disposer d'une puissance thermique donnée que nous noterons P_{th} ; cette grandeur est l'équivalent de Φ_1 — le flux net thermique objet de l'échange avec la source chaude. La relation précédente Eq.V-21, reste pertinente, mais il convient de la ré-exprimer :

$$P_{th} = Pu \cdot \frac{1}{1 - (T_2/T_1)} = \frac{1}{\eta_c} \cdot Pu = COPH \cdot Pu . \quad [V-22]$$

Le coefficient COPH dit **coefficient de performance de pompage de chaleur** est, pour ce cas réversible, l'inverse du rendement de Carnot dicté par la température des sources. Il s'agit ici d'observer une valeur maximale du COPH, pour disposer avec une même puissance noble d'un maximum de puissance de chauffe. La valeur est d'autant plus élevée que l'écart en température est réduit.

□ **Exemple pratique :**

Envisageons deux solutions pour résoudre le problème du chauffage de l'appartement de Mimile, dont le somptuaire train de vie est associé à la recherche d'un confort optimal. Pour une température externe à 0°C, il est nécessaire de fournir une puissance de chauffe de 5000 W afin d'entretenir une température de 21°C (*Ah, le goût du luxe !*) . Cette puissance est l'exacte compensation, en régime permanent, des déperditions thermiques du local vers l'extérieur. Pour les besoins de l'illustration, nous supposons une facturation de 0,08 € le kWh et un cumul de 100 jours de chauffe dans l'année.

• *Première solution*

Mimile n'a pas voulu investir dans une pompe à chaleur ; il est équipé de convecteurs électriques basés sur l'effet totalement dissipatif de Joule. Le travail nécessaire pour l'hiver s'exprime :

$$W_J = P_{th} \cdot \Delta t = 5000 \cdot 100 \cdot 24 \cdot 3600 = 4,32 \cdot 10^{10} \text{ J}$$

$$\text{Avec } 1\text{kWh} \Leftrightarrow 1000 \cdot 3600 = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$\text{Soit : } W_{kWh} = W_J / 3,6 \cdot 10^6 \text{ kWh} = 1,2 \cdot 10^4 \text{ kWh} \quad \text{d'où une facturation :}$$

$$\text{Douloureuse} = 0,08 \cdot 1,2 \cdot 10^4 = 960 \text{ €}.$$

• *Seconde solution*

Mimile dispose de l'invention du siècle, avec un dispositif de pompe à chaleur idéal.

Le coefficient de performance idéal pour $t_1 = 21^\circ\text{C}$ et $t_2 = 0^\circ\text{C}$ a pour valeur :

$$T_1 = 294 \text{ K et } T_2 = 273 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad \eta = \eta_c = 1 - \frac{273}{294} = 71,42 \cdot 10^{-3}$$

COPH = $1/\eta_c = 14$, d'où une puissance noble électrique P_u ramenée à :

$$P_u = P_{th} / COPH = 5000 / 14 \approx 357 \text{ W}.$$

Bien sûr, la facture est divisée d'autant, et... n'est-il pas préférable de dépenser $960/14 \approx 68,6$ € au lieu des 960 € que coûterait le chauffage par effet Joule ?... Dans ce dernier cas, tout se passe comme si il fallait aller chercher l'entropie nécessaire à l'apport de chaleur à la température de 0 K, alors qu'un mécanisme réversible permet d'aller la négocier à 273 K.

Dans la réalité, les pompes à chaleur ne sont pas des machines réversibles, et les valeurs de coefficients de performance, en fonction notamment des technologies des échangeurs, varient approximativement entre 2,2 et 5. Pour clore cette anecdote, souvenons nous, en termes de confort relatif, qu'en 1914 les appartements parisiens n'étaient chauffés en moyenne qu'à 14°C...

V.2] Etude des transformations polythermes

Jusqu'à présent, ayant basé nos réflexions sur le comportement d'un gaz parfait au contact alterné entre deux sources de températures, il est naturel de se demander ce qu'il serait possible de convertir en travail à l'aide du même système, si nous disposions d'une source auxiliaire à température $T_1 > T_3 > T_2$. Le diagramme fonctionnel de la **figure V-5** illustre l'exploitation de cette configuration en termes de flux continus.

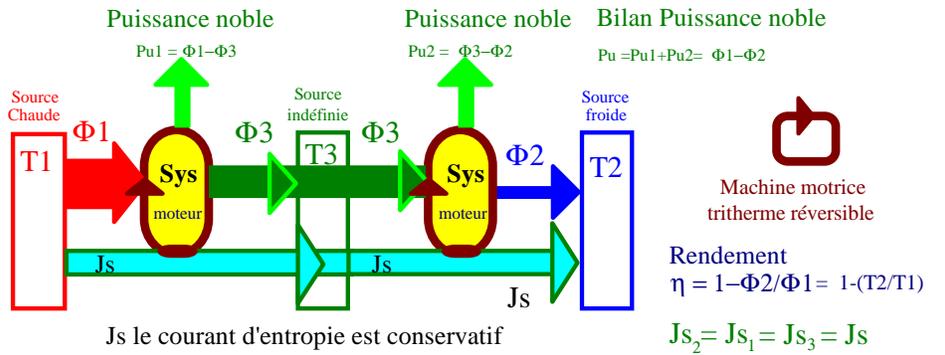


Figure V-5 : Machine motrice tritherme

Entre les sources T_1 et T_3 il est possible de convertir de manière réversible, selon Eq.V-21 :

$$Pu_1 = \eta_{c1} \cdot \Phi_1 = \left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right) \cdot \Phi_1. \quad [V-23]$$

Ainsi, selon le premier principe, $\Phi_3 = \Phi_1 - Pu_1 = \Phi_1 \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right)\right] = \Phi_1 \cdot \frac{T_3}{T_1}$. [V-24]

Maintenant, toujours selon Eq.V-21 régissant la conversion réversible,

$$Pu_2 = \eta_{c2} \cdot \Phi_3 = \left(1 - \frac{T_2}{T_3}\right) \cdot \Phi_3 = \left(1 - \frac{T_2}{T_3}\right) \cdot \Phi_1 \cdot \frac{T_3}{T_1} = \Phi_1 \cdot \frac{T_3}{T_1} - \Phi_1 \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad [V-25]$$

En termes de puissance, le bilan de la conversion globale est donné par la somme des puissances nobles converties par le procédé :

$$Pu = Pu_2 + Pu_1 = \Phi_1 \cdot \frac{T_3}{T_1} - \Phi_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} + \Phi_1 - \Phi_1 \cdot \frac{T_3}{T_1} = \Phi_1 \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right). \quad [V-26]$$

Il en ressort que la source intermédiaire est totalement transparente vis-à-vis de la conversion globale réalisable entre les sources chaudes et froides. Le résultat ne nécessite même pas la condition $[T_1 > T_3 > T_2]$, l'une des machines pouvant fonctionner en réfrigération si la source intermédiaire est plus froide que la source froide. Le point fondamental à observer est ici la conservation du courant d'entropie J_s :

$$J_s = \frac{\Phi_1}{T_1} = \frac{\Phi_3}{T_3} = \frac{\Phi_2}{T_2}. \quad [V-27]$$

V.3] La grandeur entropie fonction d'état

■ V.3.1 Bilans d'entropie

Nous pouvons étendre le raisonnement précédent à une **infinité de sources**, et il en résultera toujours que l'exploitation de l'ensemble [système + sources] se résume à l'exploitation de la différence des niveaux de température (grandeur intensive de l'énergie thermique). Bien sur, si $T_1 = T_2$ alors le procédé est qualifié de monotherme, et aucun flux thermique ne peut être converti en puissance noble. Il est traditionnel de s'étendre sur les propriétés des machines monothermes, mais l'impossibilité fondamentale d'en extraire une conversion n'est pas spécifique au domaine chaleur, ce que nous verrons plus loin (*cf.* chap. VI.1).

Considérons une pluralité **n** de sources, au contact desquelles, deux à deux, le système est amené à réaliser une opération de conversion réversible : pour ce faire, il faut que les sources soient idéales, de même que le mécanisme de mise en contact thermique du système avec chacune d'entre elles. Comme mentionné lorsque nous avons étudié le cycle de Carnot, les Eq.V-12 & V-13 peuvent faire état du bilan d'entropie lié à un cycle réalisé entre les sources notées *i* et *i+1*.

Le système reçoit de *i* une quantité d'entropie : $S_i = Q_i/T_i$ et de *i+1* : $S_{i+1} = - Q_{i+1}/T_{i+1}$.
A l'issue d'un tel cycle : $S_i + S_{i+1} = 0$ (variation identiquement nulles). [V-28]

Deux des sources peuvent être arbitrairement notées respectivement 1 et n, et il est possible d'imaginer que le système soit mis en contact avec toute combinaison des sources deux à deux de 1 à n.

$$\sum_{i=1}^{i=n-1} S_i + S_{i+1} = \sum_{i=1}^{i=n-1} \Delta S_i = \sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0 \quad [V-29]$$

Il est possible, par la pensée, de faire tendre **n** vers l'infini. Les transformations deviennent infinitésimales. Si l'on imagine une infinité de transformation cycliques affectant un système aux dimensions réelles ou virtuelles appropriées, alors quelle que soit la composition d'une transformation globale composite fermée, comprenant une infinité de microcycles, lors que la condition de réversibilité est toujours observée, la relation précédente peut s'écrire :

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0, \text{ avec } T \text{ la température des sources (distribuée de manière continue)} [V-30]$$

Remarque : Il importe d'insister sur le fait que pour toute transformation cyclique réversible le système doit assurer ses échanges de chaleur en maintenant une égale température avec la source locale au cours de l'ensemble de l'échange. Ainsi la relation précédente prend en compte la température propre au système et les échanges élémentaires de chaleur reçus par le système, ce que l'on peut préciser par :

$$\oint_{sys} \frac{dQ_{rev}}{T} = 0. \quad [V-31]$$

Il nous est maintenant possible de scinder l'ensemble du cycle composite précédemment étudié en deux étapes notées **X** et **Y** — *a fortiori* réversibles elles aussi —, ces deux étapes, entre *a* et *b*, puis entre *b* et *a*, ramenant le système à son état initial. Ces deux transformations consécutives respectent :

$$\oint_{sys} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_A^B \left[\frac{dQ_{rev}}{T} \right]_X + \int_B^A \left[\frac{dQ_{rev}}{T} \right]_Y = 0. \quad [V-32]$$

Il advient ainsi que chacune des deux étapes se complète avec l'autre, de telle sorte que :

$$\int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} = -\int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T}. \quad [V-33]$$

Ce résultat est totalement **indépendant du choix du partitionnement de la transformation**. Ainsi, le résultat de l'intégrale $\int \frac{dQ_{rev}}{T}$ observée au long d'un parcours réversible quelconque, est rigoureusement indépendant du chemin suivi, et ne dépend que de l'état initial et de l'état final objets de la transformation. Cette observation constitue une manière d'introduire **l'entropie en termes de fonction d'état**.

Définition : L'entropie S d'un système est une fonction d'état telle que $dS = dQ_{rev}/T$ où dQ_{rev} est la quantité de chaleur cédée par l'extérieur au système **de manière réversible**. Ainsi entre deux états A et B d'une transformation, la **variation d'entropie** se définit par :

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \quad [\text{Variation d'entropie d'un système}] \quad [V-34]$$

La chaleur étant en propre un domaine énergétique intégré à l'énergie interne du système, une quantité de chaleur est une grandeur additive, et il en est de même de l'entropie, grandeur extensive. On se souviendra que S et T sont les variables conjuguées à l'énergie thermique. Si deux corps K_1 et K_2 possèdent une entropie respectivement donnée par S_{K_1} et S_{K_2} , alors :

$$S_{K_{12}} = S_{K_1} + S_{K_2} \quad [V-35]$$

Remarque importante : Les fonctions d'état [U énergie interne] et [H enthalpie] ont été définies pour tous types de transformation réversible ou non, mais il importe de bien comprendre qu'un calcul de **variation d'entropie** impose d'imaginer une transformation réversible pour répondre à la définition de cette fonction d'état [Eq.V-34].

▣ V.3.2 Entropie d'un gaz parfait

Le concept précédent s'applique à tout système, notamment à un gaz. Ayant précédemment étudié le comportement d'un gaz parfait, il est possible d'en rechercher l'entropie. Considérons une mole de ce gaz idéalisé dont le volume molaire sera noté V_0 . La variation de l'énergie interne au cours d'une transformation réversible élémentaire s'exprimera :

$$dU = dQ_{rev} + dW = dQ_{rev} - P \cdot dV_0 \text{ où est l'accroissement de } V_0. \quad [V-36]$$

Compte tenu de la définition du paragraphe précédent, la variation élémentaire de l'entropie molaire associée à cette transformation s'écrit :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} (dU + P \cdot dV_0), \text{ avec } dU = C_v \cdot dT \text{ selon l'Eq.IV-54,} \quad [V-37]$$

$$P = R \cdot T / V_0 \text{ en équation d'état,}$$

$$dS = C_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dV_0}{V_0}. \quad [V-38]$$

L'intégration sur une transformation finie entraîne :

$$S = C_v \cdot \text{Log}(T) + R \cdot \text{Log}(V_0) + kste, \quad [V-39]$$

$$S = C_v \cdot \left(\text{Log}(T) + \frac{R}{C_v} \cdot \text{Log}(V_0) \right) + kste, \text{ avec } R = C_p - C_v \text{ et } \gamma = C_p / C_v, \quad [V-40]$$

$$S = C_v \cdot \text{Log}(T \cdot V_0^{\gamma-1}) + kste, \quad \text{avec } T = P \cdot V_0 / R, \quad [V-41]$$

$$S = C_v \cdot \text{Log}(P \cdot V_0^\gamma) + K, \quad \text{où } K = kste - C_v \cdot \text{Log}R. \quad [V-42]$$

Ayant étudié l'évolution d'une transformation adiabatique, le résultat précédent souligne l'invariance de l'entropie au cours d'une détente ou d'une compression adiabatique réversible. En termes de classification isoparamétrique, on parle d'une transformation isentropique de ce gaz parfait. Toutefois, le résultat est général pour tout système en cours de transformation adiabatique, compte tenu du maintien en tout point du parcours $dQ = 0$.

V.4] Enoncé du second principe de thermodynamique

Reprenons l'observation de la conversion de chaleur en travail, au sens où nous l'avions abordée dans l'étude du cycle de Carnot. Nous avons déjà évoqué la possibilité d'assimiler une transformation réelle, entachée d'irréversibilité, par la superposition d'une transformation réversible avec un processus de dissipation totale (au sens de l'effet Joule) du travail recueilli. La figure V-6 reprend ce concept.

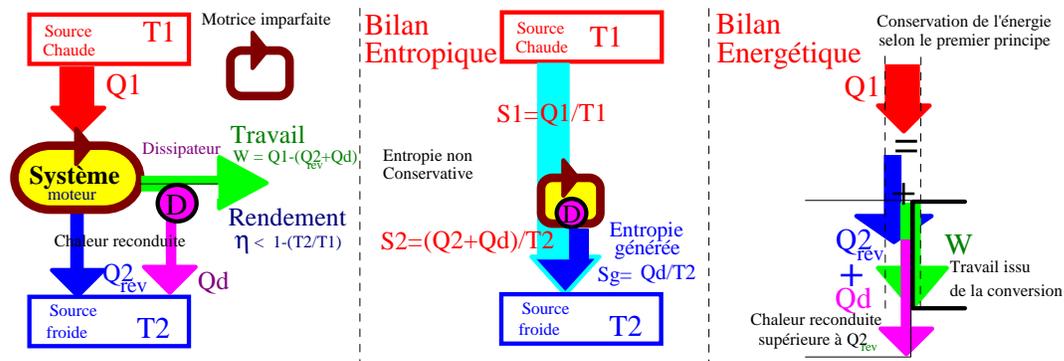


Figure V-6 : Equivalent d'un cycle moteur réel entaché d'irréversibilité

Un cas d'irréversibilité partielle présentera systématiquement un rendement inférieur à la limite idéale du cycle réversible de Carnot : $\eta < \eta_c$. Une partie du travail idéalement récupérable reste (ou repart) sous forme de chaleur Q_d cédée à la source froide à T_2 .

$$\text{Soit : } \left(\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \right) < \left(\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \text{ soit } \frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1} \quad \text{car } Q_2 = Q_{2_rev} + Q_d \quad [V-43]$$

Le système est donc amené à renvoyer à l'extérieur, vers la source froide, plus d'entropie qu'il n'en a reçu au contact de la source chaude. Cette entropie **sortant du système, vue de ce dernier**, est affectée d'un signe négatif.

$$-S_2 > S_1 \quad \text{soit ;} \quad S_1 + S_2 < 0 \quad [V-44]$$

La somme des entropies reçues par le système $S_1 + S_2 = \Delta S_{ech}$ correspond au bilan d'échange avec les deux sources de l'extérieur. Par ailleurs, l'entropie étant une fonction d'état, au cours du cycle, la **variation de l'entropie est nulle**.

Pour rendre compte de l'invariance de l'entropie en termes de fonction d'état, le bilan d'échange négatif $S_1 + S_2 = \Delta S_{ech} < 0$ doit être compensé par une quantité **d'entropie positive générée** par le système :

$$\Delta S_{var} = 0 = \Delta S_{ech} + \delta S_{gen} \quad \Rightarrow \quad \delta S_{gen} > 0. \quad [V-45]$$

Dans notre exemple, la chaleur Qd représentative des pertes de la machine est reconduite à la source froide, dans un échange combiné à température T_2 de la chaleur obligatoirement restituable Q_{2rev} et de la dissipation Qd. Pour le système, Qd présente un signe négatif, étant cédée au travers de la surface de contrôle vers l'extérieur,

$$\Delta S_{var} = 0 = \Delta S_{ech} + \delta S_{gen} = \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_{2rev} + Qd}{T_2} \right) + \left(-\frac{Qd}{T_2} \right) \text{ avec } Qd < 0. \quad [V-46]$$

$$\text{Ainsi pour le système : } \delta S_{gen} = \left| \frac{Qd}{T_2} \right| > 0. \quad [V-47]$$

Au sein du système l'entropie générée est toujours positive, et ce dernier cède plus d'entropie qu'il n'en reçoit de l'extérieur. Bien sûr, si $Qd=0$, dans l'hypothèse de réversibilité, la variation de l'entropie ne résulte exclusivement que du bilan des échanges d'entropie entre le système et la source. Ces considérations conduisent à l'énoncé du second principe de thermodynamique.

Enoncé du second principe de thermodynamique : Toute transformation peut être décrite à l'aide d'une fonction d'état, **l'entropie**, dont la variation doit toujours être calculée comme si la transformation était réversible, mais dont le décompte en termes d'échange au cours d'une transformation réelle fera intervenir d'une part l'entropie échangée avec l'extérieur, augmentée d'autre part d'une quantité d'entropie générée par le système, de telle sorte que :

$$\Delta S_{var} = \Delta S_{ech} + \delta S_{gen} \quad \text{avec } \delta S_{gen} \geq 0 \quad [V-48]$$

La quantité d'entropie générée ne peut être nulle que si la transformation est réversible, auquel cas l'entropie, extensité associée à l'énergie thermique, présente un caractère conservatif. Nous reviendrons sur cette formulation, ses caractéristiques et son emploi pratique à l'aide d'exemples simples.

Reprenons maintenant la définition d'une variation d'entropie au sens de la formulation de l'équation Eq.V-34 :

$$[\Delta S]_A^B = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}. \quad [V-49]$$

Notre formulation du second principe montre que le résultat du calcul sur une trajectoire réversible de **la variation d'entropie ΔS_{var} est toujours supérieur au bilan d'échange** mesuré sur l'ensemble de la surface du contrôle du système :

$$[\Delta S]_A^B = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} = \left[\int_A^B \frac{dQ_{mesuré}}{T} \right] + \int_A^B \delta S_{gen} \quad \text{[Expression du second principe]} \quad [V-50]$$

Sur un plan local, au sein du système, on convient de désigner par $\delta S_{gen} \geq 0$ le quotient :

$$\delta S_{gen} = [\delta w]_{dégradé} / T \geq 0 \quad \text{[Elément d'entropie générée]} \quad [V-51]$$

où T est la température de la source unique recevant l'énergie noble dégradée en chaleur.

Cette façon de procéder souligne la propriété fondamentale caractéristique de l'irréversibilité, traduite par la cession d'énergie à une source unique. L'expression Eq.V-51 constitue l'équation fondamentale des processus irréversibles. Nous verrons ultérieurement qu'elle traduit le **théorème de Gouy-Stodola** (cf. chap. VI.3.2). L'entropie générée caractérise quantitativement le degré d'irréversibilité de la transformation.

La génération d'entropie est systématiquement affectée d'un signe positif, caractérisant la seule possibilité de croissance de l'entropie ; au mieux, il y a conservation, lorsque la réversibilité est observée, et en tout état de cause, l'entropie ne peut être annihilée.

L'entropie qui se trouve créée dans un système l'est toujours en quantité telle que la somme de celle-ci et de l'entropie échangée avec l'extérieur est toujours rigoureusement égale à l'entropie qui serait échangée au cours d'un échange réversible de chaleur.

Au sens de la **figure V-6** tout processus réel peut être identifié à la succession d'une transformation réversible et d'un processus à caractère totalement dissipatif : l'effet Joule ou l'échauffement par frottement en sont des exemples typiques. A cet égard, la dissipation complète d'une énergie noble est qualifiée *d'expérience de Joule-Rumford*, et c'est la réalisation de telles expériences qui a conduit au principe d'équivalence.

V.5] Invariance de l'entropie d'un système isolé

Un système isolé n'échange rien à travers sa surface de contrôle avec l'extérieur : ni matière, ni chaleur, ni énergie noble. Son énergie interne est *a fortiori* invariante.

$$\Delta U = 0, \text{ et vu de l'extérieur, } \Delta W = \Delta Q = 0 \quad [V-52]$$

La **figure V-7** illustre un exemple décliné en deux possibilités : dans le premier cas, aucune mesure ne peut être faite au sein du système et l'absence d'observables à la surface de contrôle est indicative d'une situation totalement inconnue, notamment vis-à-vis de son entropie. L'autre possibilité (accès à la mesure) est traduite par la connaissance possible des paramètres internes du système malgré sa caractéristique isolée.

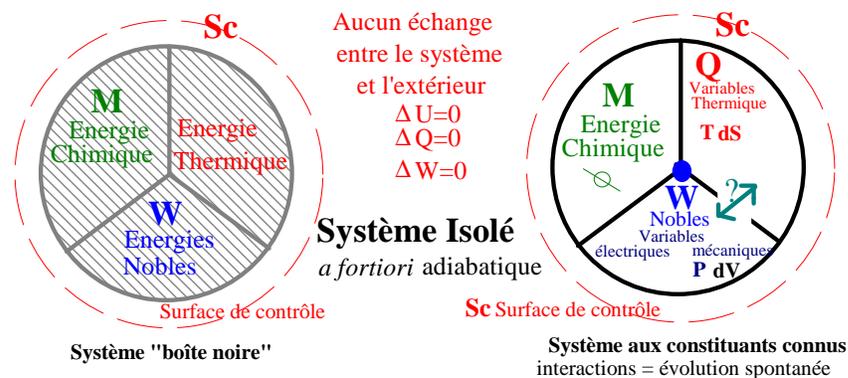


Figure V-7 : Surface de contrôle imperméable d'un système isolé

Si aucune interaction n'a lieu au sein des éléments du système, ce dernier est non évolutif et tous ses paramètres restent invariants (système stationnaire). Si par contre le système est porteur de chaleur et d'énergie noble stockées, alors bien que son énergie interne reste constante, un ensemble de conversions entre les domaines énergétiques peut avoir lieu avec ou sans réversibilité ; toute irréversibilité entraîne un accroissement de l'entropie au sein du système, et seulement à l'équilibre, en fin d'évolution, l'homogénéisation des grandeurs intensives sera marquée par une entropie ayant convergé vers sa valeur maximale.

L'entropie d'un système isolé en équilibre est maximale. Cette condition nécessaire et suffisante à l'équilibre donne à l'entropie sa signification fondamentale. Au sens de la physique statistique, c'est l'état macroscopique dont la probabilité d'existence est maximale. L'état d'équilibre d'un système est l'état macroscopique dans lequel l'entropie du système est maximale. A titre d'application, il est possible d'analyser la condition d'équilibre d'un système conceptuellement simple.

Exemple : Une enceinte est divisée en deux parties **A** et **B** par une cloison mobile sans frottement parfaitement conductrice de la chaleur. De chaque côté de la cloison, on dispose respectivement une mole d'un gaz parfait de type **A** et une mole de gaz parfait de type **B**. Quelles que soient les conditions initiales, le système est rendu isolé, et l'on recherche les conditions paramétriques d'équilibre vers lesquelles l'état stationnaire s'établit.

A l'équilibre, l'entropie maximale est assujettie à respecter la condition :

$$dS_{AB} = dS_A + dS_B = 0, \quad [V-53]$$

avec pour chacun des sous-systèmes : $dU = dQ - P \cdot dV_0 = T \cdot dS - P \cdot dV_0$, [V-54]

$$dS = \frac{dU}{T} + P \cdot \frac{dV_0}{T}, \text{ soit vis-à-vis de Eq.V-53 :} \quad [V-55]$$

$$dS = \frac{dU_A}{T_A} + P_A \cdot \frac{dV_{0A}}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B} + P_B \cdot \frac{dV_{0B}}{T_B} . \quad [V-56]$$

Le système ayant été isolé, l'énergie interne totale et son volume restent invariants :

$$dU_{AB} = dU_A + dU_B = 0, \quad dV_{AB} = dV_{0A} + dV_{0B} = 0 . \quad [V-57]$$

Il en résulte donc :

$$dU_A \cdot \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) + dV_{0A} \cdot \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) = 0. \quad [V-58]$$

Cette dernière relation doit être indépendante de l'énergie interne du gaz **A**, de même que de son volume molaire. Chacune des expressions entre parenthèses devra donc être nulle, ce qui conduit à :

$$\mathbf{T_A = T_B \text{ et } P_A = P_B} \quad [V-59]$$

A l'équilibre, les variables intensives directrices des échanges d'extensités des deux domaines énergétiques mis en jeu à l'intérieur de la surface de contrôle s'égalisent après convergence vers un état d'entropie maximal.

V.6] Description succincte de quelques cycles thermodynamiques

Les considérations précédentes nous ont permis d'introduire les notions de cycle moteurs et résistants, et d'en donner quelques caractéristiques en termes de rendement, à l'aide du second principe. Le paragraphe suivant a pour objet une brève description de quelques cycles thermodynamiques que l'on peut rencontrer en pratique.

■ V.6.1 Le cycle de Diesel (Rudolf, 1858-1913)

Ce cycle résulte d'une troncature du cycle de Joule. Il a été imaginé par Diesel en 1893, et s'adapte à des moteurs à combustion interne dont l'allumage survient après la compression. Initialement destiné à consommer du charbon pulvérulent, ce cycle se prête à l'utilisation des fractions lourdes de distillation du pétrole.

L'air est comprimé en l'absence de carburant, avec l'avantage de pouvoir monter en pression sans risque de réaction prématurée. Cette compression est considérée adiabatique (cf. **figure V-8**). C'est seulement en fin de compression que le carburant est injecté avec inflammation spontanée, la combustion s'achevant au cours de la détente. Avec un rendement en pratique pouvant atteindre 47%, ce cycle a fait l'objet de nombreux développements industriels, après avoir été exclusivement exploité pour la propulsion des navires à l'aide de moteurs à fortes puissances.

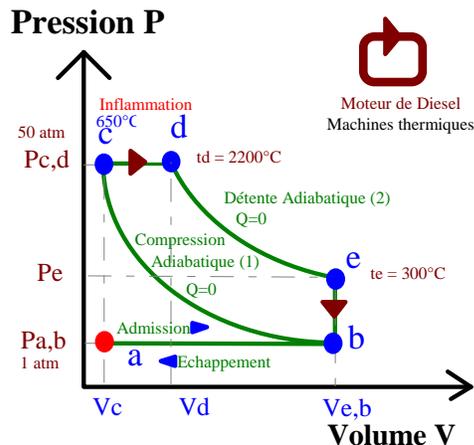


Figure V-8 : Le cycle théorique de Diesel (allure schématique)

V.6.2 Le cycle de Beau de Rochas ou d'Otto

Les moteurs équipant la majorité des véhicules automobiles fonctionnent sur la base de ce cycle. En effet, le fonctionnement du moteur à explosion à quatre temps et allumage déclenché peut être décrit à l'aide du cycle théorique illustré sur la **figure V-9**.

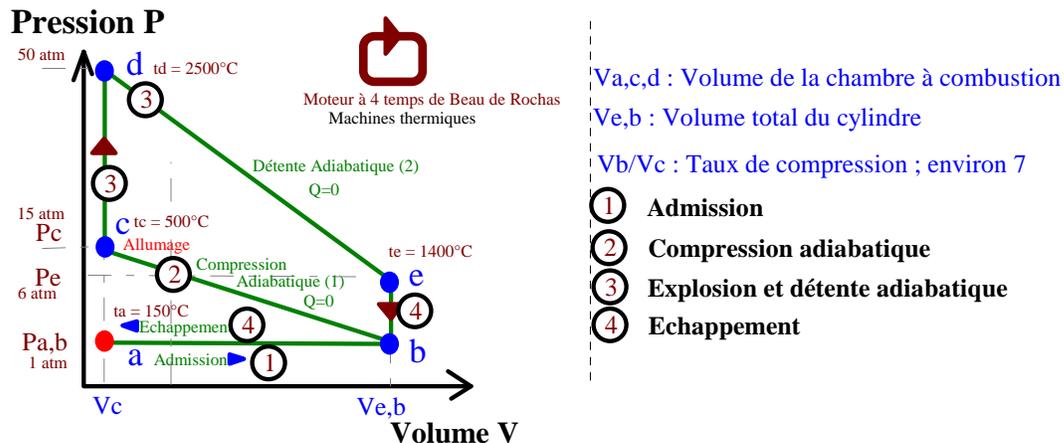


Figure V-9 : Cycle théorique de Beau de Rochas (allure schématique)

Dans la réalité, le diagramme réel ne comporte pas les discontinuités angulaires de la figure théorique, et son tracé est inclus à l'intérieur de la surface fermée. La décomposition des quatre temps peut schématiquement se résumer comme suit :

• Premier temps : Admission

La soupape d'admission étant ouverte, le mélange d'air et d'essence issu du carburateur est aspiré et réparti par turbulence dans le cylindre par la descente du piston (trajet : a,b).

- **Deuxième temps : Compression adiabatique**

La remontée du piston, toutes les soupapes étant fermées, opère l'opération de compression. La transformation ayant lieu très rapidement, l'inertie thermique des éléments permet de la considérer comme adiabatique (trajet : b,c).

- **Troisième temps : Explosion et détente adiabatique**

La combustion quasi instantanée du mélange repousse le piston vers le bas du cylindre et se révèle de fait le **seul temps réellement moteur** du cycle (trajet : d,e).

- **Quatrième temps : Echappement**

L'ouverture de la soupape d'échappement est commandée. La remontée du piston, due au volant d'inertie couplé par une bielle au piston, permet de refouler les gaz de combustion vers l'extérieur (trajet : eba). Les liaisons mécaniques du volant d'inertie permettent l'actionnement des soupapes au cours du cycle.

■ V.6.3 Cycle de Stirling

Ce cycle se rapporte à une machine à combustion externe, et comporte respectivement deux branches isothermes, alternées avec deux branches isochores. Malgré de nombreuses difficultés pratiques de réalisation, ce type de moteur présente un intérêt toujours affirmé par les nombreuses publications scientifiques éditées à son sujet, notamment au regard de la miniaturisation. En pratique le rendement peut atteindre 50%, et diverses configurations ont été déclinées (moteurs en versions alpha, bêta, gamma), couplant quelquefois plusieurs cylindres. En outre, basé sur le concept Stirling, un moteur rotatif a été présenté (voir, par exemple, le site web <http://www.moteurstirling.com>).

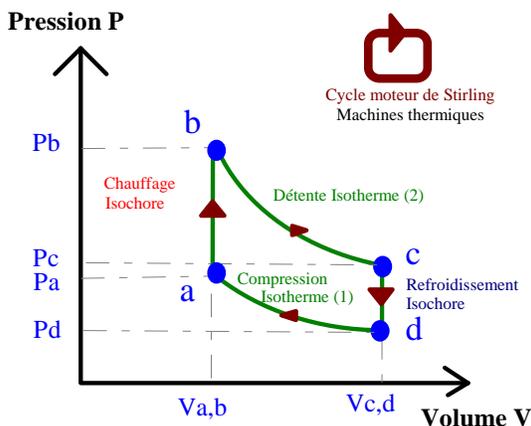


Figure V-10 : Cycle théorique de Stirling (allure schématique)

■ V.6.4 Cycle de Lenoir

Ce cycle est composé de trois branches, comme illustré sur la **figure V-11**. La première branche décrit une détente isobare, la seconde une compression isotherme, et la troisième un refroidissement isochore. En cette conformation, un simple calcul démontre que le cycle est résistant, et se comporte donc en pompe à chaleur.

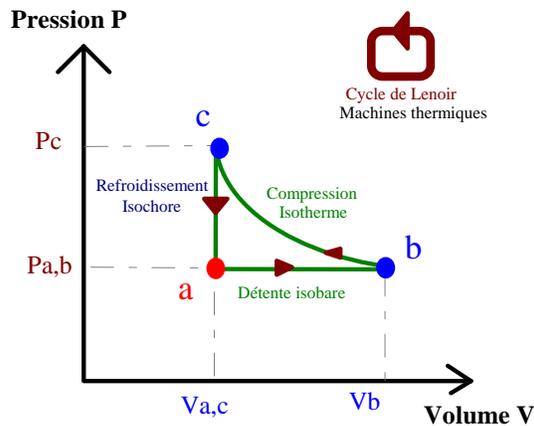


Figure V-11 : Cycle de Lenoir (allure schématique)

■ **V.6.5 Cycle de Joule** (James Prescott, 1818-1889)

Le cycle de Joules est un cycle thermodynamique présentant deux transformations isentropiques et deux transformations isobares alternées. Ce cycle est mis en pratique au sein des moteurs à réaction. En sa version tronquée, c'est un proche voisin du cycle de Diesel.

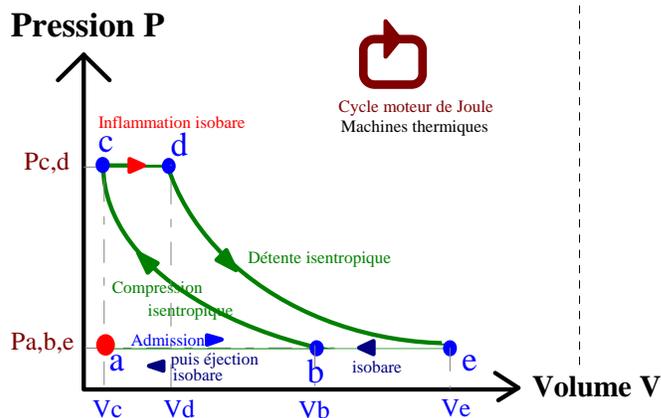


Figure V-12 : Cycle de Joule (allure schématique)

■ **Conclusion quant au chapitre V**

Conversation (extrait) entre deux draps à l'issue d'un lavage à 90°C :

"Ben maintenant nous v'là propres !" (Citation anonyme, 18^e ou 20^e siècle)



CHAPITRE VI

CONVERTISSEURS D'ÉNERGIE & SECOND PRINCIPE

Régimes d'étude

Eveillez-vous, enfants, avant que le savoir-faire des hommes ne vous ait cousu les paupières !

Les équations dont on vous abreuve sont pareilles aux bananes : elles mûrissent au stockage, bien longtemps après la récolte, et consommées trop pures à pleins régimes, elles ne vous laisseront que cauchemars et indigestions...

N'oubliez pas que les plus petites, fruits du soleil et de la terre, sont toujours les meilleures ; elles doivent vous peindre la réalité, même si le rêve en a précédé la récolte.

Mimile, *Livre V*, 2003

■ VI.0] *Liminaire*

Nous avons souligné au chapitre III l'intérêt d'examiner chaque domaine énergétique à partir de ses grandeurs conjuguées à l'énergie interne d'un système, en termes d'extensités et facteurs de tension. Le principe d'équivalence a permis de comparer les formes de l'énergie thermique avec celles d'autres énergie dites nobles, en ce que, en tant que telles, elle ne sont pas sujettes à dissipation. L'étude du second principe nous a montré les propriétés de la fonction d'état Entropie d'un système, tout en permettant de l'identifier avec l'extensité associée à l'énergie thermique. Il nous est possible d'imaginer toute transformation comme susceptible de réalisation par voie réversible, et d'en rendre compte en termes de bilan d'énergie internes avec ;

$$dU = T \cdot dS + \sum_{j=1}^k X_j \cdot dx_j , \quad [\text{Eq.III-36, sans le domaine chimique}]$$

Si seul le domaine mécanique est considéré pour un système gazeux, alors ;

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS \quad [\text{Eq.III-37}]$$

Au regard du premier principe, pour une même valeur globale de variation dU, nous allons en premier lieu nous intéresser aux contingences résultant des échanges de valeurs entre les termes représentatifs des énergies nobles en interaction. Après avoir examiné les propriétés de tels systèmes de conversion entre domaines énergétiques, notamment au sens d'une définition de rendement équivalent à celle de Carnot, nous examinerons les conséquences et spécificités d'une conversion entre un domaine d'énergie noble et le domaine chaleur.

VI. 1] *Modalités d'échange énergétique réversible pour un domaine d'énergie*

Nous considérerons l'un des systèmes *a priori* les plus simples qui soient, à savoir un **moteur gravitique** : qu'est-ce donc que cela ? Nous avons présenté la notion de moteur comme intimement rattachée à l'étude des cycles, et il nous faut maintenant trouver une équivalence entre le cycle thermodynamique d'un gaz parfait et celui d'un moteur basé sur la circulation d'extensité entre deux niveaux d'énergie noble.

■ VI.1.1 *Confessions d'un moteur gravitique*

Disposant d'une différence de niveau du sol terrestre et d'un réservoir d'eau sur le bief le plus élevé, comment envisager l'installation d'une centrale électrique ? Certes, un barrage constitue la solution, mais encore faut-il que... pour le maître d'œuvre...

- L'ingénieur en charge soit capable de réaliser un groupe de turbines génératrices idéales. Bon, nous admettrons que nous en avons rêvé, et que c'est chose faite.
- Le barrage étant réalisé, nous pourrions danser autour de la génératrice le jour où... il n'y a plus d'eau : et, oui, c'est matériel, mais l'eau ne se génère pas (à la différence de l'entropie), et sans eau, point d'énergie (*Dura lex, sed lex*).
- Si les deux points précédents sont résolus, est-on sûr que le bief le plus bas est à même d'évacuer l'eau ? Si la chose relevait d'une évidence, notre ingénieur ingénieux pourrait d'embaucher quelques Shadocks et leur faire creuser un grand trou très profond à proximité de tout réservoir d'eau. Certes, une fois le trou rempli, l'eau remonte au même niveau, et sauf à faire boire nos Shadocks (comme des trous), il n'existe pas de moyen d'annihiler l'eau.

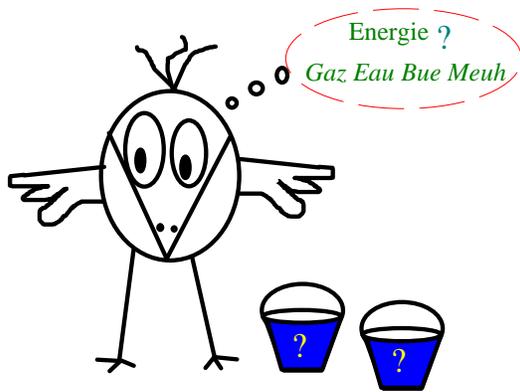


Figure VI-1 : Chapitre qui démarre très fort : véritable Shaddock *(méfiez vous des contrefaçons)*

Il apparaît ainsi que la conservation d'une masse, ou plus précisément d'un débit massique dans un fonctionnement en continu joue un rôle essentiel dans la mise en œuvre d'un convertisseur d'énergie potentielle mécanique en électricité. Dans notre exemple, la pluie et le beau temps permettront à l'eau de refermer la circulation du courant d'extensité...

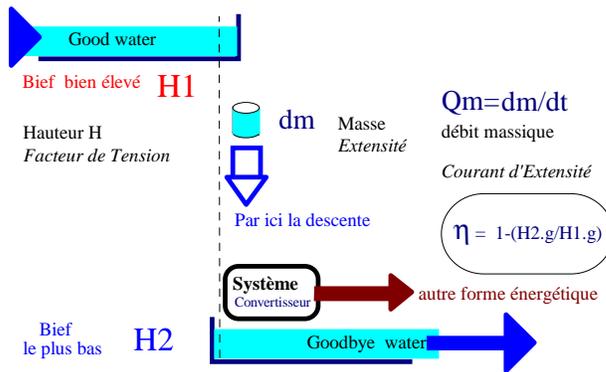


Figure VI-2 : Grandeurs conjuguées à l'énergie gravitique

Supposant nos trois points résolus et nos Shaddocks en congés, nous définirons un cycle mécanique de la façon suivante. Une boîte infiniment légère, de volume apte à contenir une masse unitaire d'eau, est successivement remplie puis descendue à la manière d'un poids d'horloge en actionnant une génératrice électrique idéale. Arrivée en bas, la boîte est vidée, puis remontée pour un nouveau remplissage, débutant ainsi un nouveau cycle. Lors d'un tel cycle, le travail apporté par l'exploitation de la différence de niveau s'exprime :

$$dW = dm \cdot g \cdot (H_1 - H_2) = H_1 \cdot g \cdot dm - H_2 \cdot g \cdot dm, \quad [\text{VI-1}]$$

où g désigne la constante de pesanteur ($9,81 \text{ m/s}^2$). La forme énergétique considérée admet la masse (grandeur conservative au cours du process) dm pour extensité, et le potentiel Newtonien $H.g$ pour facteur de tension (grandeur intensive objet du déplacement causal de l'extensité). Comme il advient pour toute forme d'énergie, l'extensité ne peut se déplacer que sous l'action d'une différence de facteur de tension.

Il nous est maintenant possible de définir un rendement, en prenant pour référence toute relative le niveau du sol où nous pouvons déverser l'eau, la hauteur $h = H_2 - H_1$ nous donnant la mesure de l'intérêt de notre réalisation. Il n'est alors pas stupide de rapporter le travail recueilli à l'issue d'un cycle au niveau énergétique associé au potentiel le plus élevé :

$$\eta = \frac{dW}{dU_1} = \frac{H_1 \cdot g \cdot dm - H_2 \cdot g \cdot dm}{H_1 \cdot g \cdot dm} = 1 - \frac{H_2 \cdot g}{H_1 \cdot g} = 1 - \frac{X_2}{X_1} \quad [\text{VI-2}]$$

Avec au sens général le facteur de tension noté X, ici $\mathbf{X} = \mathbf{H} \cdot \mathbf{g}$, nous obtenons une expression rigoureusement semblable à celle du rendement de Carnot, où $\mathbf{X}_{\text{thermique}} = \mathbf{T}$; la définition du rendement au sens de Carnot est totalement compatible avec tous les domaines énergétiques. **Par simple bon sens, si $X_1 = X_2$, alors aucune transformation énergétique ne saurait avoir lieu** : sans différence de bief, point de barrage...

Remarque impertinente ☺ : Ne nous étonnons donc pas si dans le domaine de la thermique, un moteur monotherme est impossible ; nul besoin du second principe pour énoncer cette quasi-lapalissade.

Bien sûr, le mécanisme peut converger vers un écoulement continu, en superposant continûment un ensemble composite de boîtes travaillant à la suite immédiate les unes des autres. Et bien, nous voici les heureux inventeurs du tuyau ! (J'en vois un qui rigole, là-bas ! Et la roue ? Y avez-vous pensé, lors que même l'évolution n'a jamais doté quelque être vivant connu d'un tel dispositif ?) (pour plus de précisions, consulter l'auteur).

Dans tous les cas de figure, la compatibilité entre la notion discrétisée de cycle peut toujours être considérée en imaginant une succession de "microcycles" dont le nombre par unité de temps tend vers l'infini. Pour exemple, choisissons un autre domaine énergétique où partant d'un échange élémentaire discrétisé nous définirons le rendement de la même manière que précédemment. Nous avons traité des gaz, de l'eau, même des niveaux, eh bien voici maintenant l'électricité... et, cela va sans dire, à tous les étages.

VI.1.2 L'affaire du moteur électrique

La conversion d'énergie électrique en une énergie d'un autre domaine est envisageable au sens de la **figure VI-3**, conformément aux principes précédemment exposés.

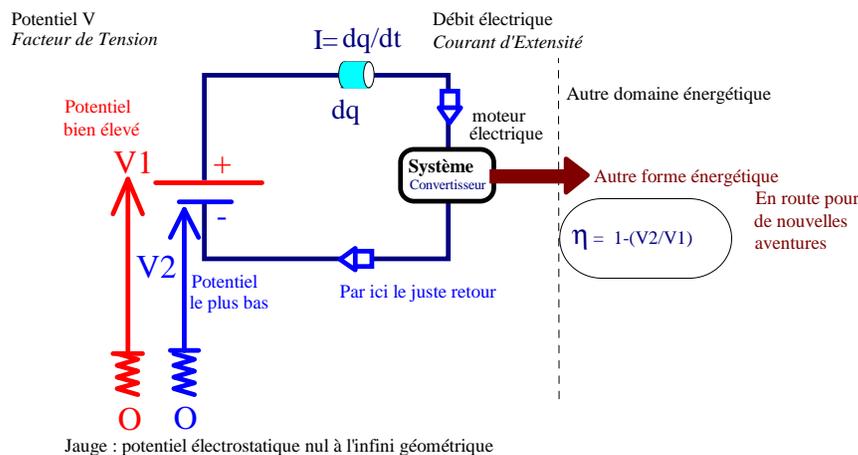


Figure VI-3 : Convertisseur électrique – énergie lambda

Le transfert récurrent de paquets de charges dq au cours du temps suffit à rendre compte de cycles thermodynamiques et d'une nouvelle écriture de l'expression d'un rendement rapporté au potentiel le plus élevé :

$$\eta = \frac{dW}{dU_1} = \frac{V_1 \cdot dq - V_2 \cdot dq}{V_1 \cdot dq} = 1 - \frac{V_2}{V_1} = 1 - \frac{X_2}{X_1}. \quad [\text{VI-3}]$$

Bien sûr, la charge électrique en tant qu'extensité conservative est la grandeur conjuguée à la tension vis-à-vis de l'énergie électrique.

Ces exemples montrent que quand l'extensité se conserve, le rendement au sens de Carnot pour toute machine idéale (système à cycles discrets ou à régime continu) peut s'exprimer ;

$$\eta = \frac{dW}{dU_1} = 1 - \frac{X_2}{X_1}, \quad \text{où } X \text{ est le facteur de tension.} \quad [\text{VI-4}]$$

Ainsi tout système convertisseur doit être pourvu, dans le domaine énergétique où il agit, de deux niveaux (réservoirs) d'extensité, et ne peut fonctionner que sous une différence de tension affectant ces deux réservoirs.

VI.1.3 Modalités d'échanges pour le domaine chaleur

Nous avons vu au chapitre précédent que vis-à-vis du domaine chaleur, la température de l'échelle thermocinétique des gaz constitue le facteur de tension conjugué avec l'extensité entropie :

$$\eta_c = \frac{dW}{dU_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{X_2}{X_1}. \quad [\text{VI-5}]$$

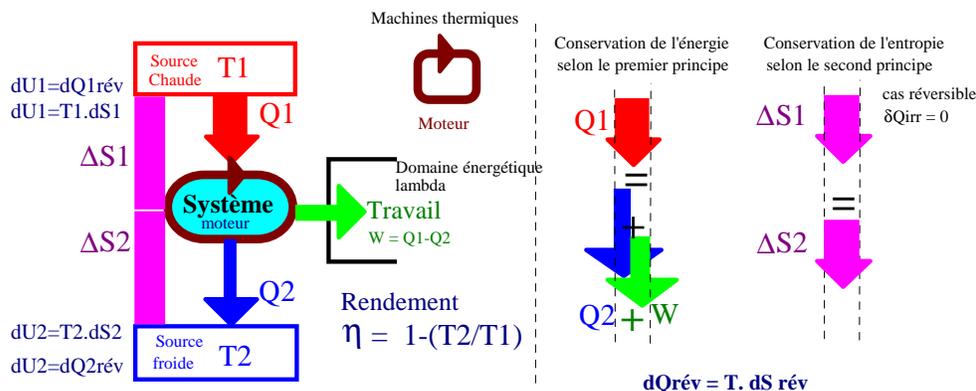


Figure VI-4 : Convertisseur thermique – énergie lambda

La **figure VI-4** résume les éléments dont nous disposons quant au domaine thermique, et montre les similitudes observables au regard des énergies nobles. Pour l'heure, nous gardons égoïstement en silence ce que nous avons fait du travail recueilli.

VI.1.4 Modalités d'échanges élémentaires entre domaines énergétiques

En termes de variations élémentaires il nous est possible de donner pour quelques domaines choisis dans ce cours l'expression des variations énergétiques, à l'aide de leur observables conjuguées :

Cas mécanique newtonien : $dU_{\text{newton}} = Hg \cdot dm$

Cas mécanique du gaz parfait : $dU_{\text{gaz}} = -P \cdot dV$

Cas électrique : $dU_{\text{el}} = V \cdot dq$

Cas thermique : $dU_{\text{th}} = T \cdot dS$

Nous avons vu que fonctionnellement, un cycle polytherme peut se ramener à un cycle ditherme. La même considération rapportée aux autres domaines permet de rendre compte de la mise en série de générateurs électriques ou du cumul d'exploitation de niveaux topographiques. Bien que simples, ces considérations ne relèvent certainement pas de l'évidence, en ce qu'il existe conceptuellement une différence entre notre vision quotidienne d'une simple addition de différence de potentiel et le raisonnement illustré par la **figure V-5**, et les relations Eq.V-23 à V-26.

En réduisant un cycle "polypotentiel" à un cycle "bipotentiel", un mécanisme de conversion peut s'analyser de façon conceptuellement simple. En outre, quel que soit le nombre de branches du cycle, nous pourrions rechercher un cycle équivalent à deux branches, et cela en conditions de parfaite réversibilité. C'est après ce type de construction idéale qu'il nous appartient de superposer un mécanisme dissipateur représentatif de la réalité. Ainsi, dans un domaine énergétique, la prise en compte de l'irréversibilité pourra s'appliquer et se réduire à la **succession virtuelle de trois mécanismes** :

- Cession d'extensité auprès du potentiel le plus élevé [irréversibilité premier transfert]
- Conversion au sein du système [irréversibilité système]
- Cession d'extensité au potentiel le plus bas [irréversibilité second transfert]

De cette manière, nous avons **séparé l'extérieur en deux sous-systèmes**. Les deux principes de thermodynamique seront observés simultanément pour chacun de ces trois mécanismes, du couplage deux à deux, et du couplage relatif au système plus l'extérieur (ensemble des trois mécanismes). La vision ne manque pas d'élégance, mais reste insuffisante devant la réalité où un domaine interagit avec au moins un autre domaine.

VI.2] Couplage par conversion (transduction) réversible entre domaines

Le lecteur est maintenant convaincu qu'il est nécessaire, au sein d'un domaine d'énergie choisi, de disposer d'une différence de facteur de tension pour engendrer le déplacement de son extensité conjuguée.

Ainsi, comme illustré sur la **figure VI-2**, l'eau ne s'écoule que s'il existe une différence de niveau **et** une constante de gravitation, d'où le produit **H.g** dans le potentiel newtonien à caractère absolu (l'application du théorème de **Gauss** montre le "zéro" au centre de la terre).

De façon analogue, comme illustré sur la **figure VI-3**, les charges électriques se déplacent sous l'action d'une différence de potentiel, grandeur dont le caractère absolu est moins immédiat pour le sens physique, sauf à se souvenir que nous admettons en électrostatique que le potentiel est nul à l'infini géométrique d'un paquet de charges.

VI.2.1 Transduction d'énergie entre deux domaines d'énergie noble

Il nous appartient maintenant de réaliser que, de même qu'il faut une différence de potentiel pour obtenir le déplacement d'extensité, le premier principe de thermodynamique associé à ce déplacement une variation énergétique faisant l'objet, dans un second domaine, d'un autre déplacement d'extensité. C'est là le fondement même de la conversion énergétique au sens du premier principe.

Tout convertisseur suppose une interaction entre au moins deux domaines énergétiques, et le domaine chaleur n'a d'autre spécificité que d'être **le domaine par défaut** lorsque aucun couplage en énergie noble n'est possible.

Reprenons les domaines mécanique et électrique, à l'aide des exemples choisis au chapitre III, en considérant le second domaine comme récepteur énergétique : il suffit de coupler les diagrammes fonctionnels, l'un en cycle moteur, l'autre en cycle récepteur non dissipatif. Ce dispositif composite est illustré sur la **figure VI-5**. L'ensemble sous-entend une transduction, où la seconde énergie sera stockée au potentiel le plus élevé. Le système, couplé aux deux différences respectives des facteurs de tension des deux domaines, est le transducteur, siège de deux natures de cycles, et dont l'état reste invariant entre deux cycles couplés :

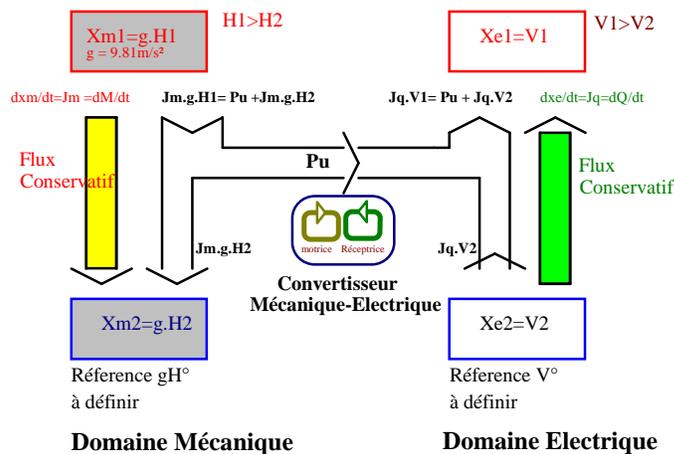


Figure VI-5 : Convertisseur mécanique-électrique

La **figure VI-5** est établie sur la base d'une transduction en continu, où l'extensité mécanique est sous la forme d'un courant de masse échangé entre les deux biefs, et l'extensité électrique un courant électrique circulant entre les deux potentiels. Le système électrique peut être vu comme un accumulateur dont la capacité présenterait une valeur très élevée ; il est alors à noter qu'un autre domaine énergétique pourrait faire l'objet d'une illustration similaire en termes d'énergie chimique.

VI.2.2 Transduction d'énergie entre le domaine chaleur et un domaine d'énergie noble

Reprenant les considérations du chapitre III, le principe de conservation des extensités a montré l'impossibilité d'existence d'un quelconque moteur ou récepteur à une seule source de potentiel. Dans ce cadre **il y a absolue réciprocité entre les différents domaines d'énergies nobles**.

En ce qui concerne le domaine de la thermique, une nette différence apparaît, dès lors que l'existence d'un récepteur monotherme est possible: Il y a ainsi possibilité de créer l'extensité associée (Entropie) moyennant un travail dont la valeur est alors issue d'un domaine d'énergie noble et définie selon le principe de conservation de l'énergie. **La possibilité de céder de l'énergie à un seul réservoir de chaleur rompt la symétrie de la transformation et la rend de ce fait, tout ou partiellement irréversible**. Les frottements mécaniques ou l'effet Joule sont une illustration simple de cette cession d'énergie à l'environnement, réservoir monotherme par excellence. Lord Kelvin considère ainsi en 1852 la chaleur comme une forme d'énergie dégradée.

De fait, pour qu'une transformation soit réversible, il faut et il suffit qu'il n'y ait à aucun moment le phénomène de cession d'énergie à un réservoir unique, c'est à dire génération de l'entropie nécessaire — de toutes façons — à assurer la transformation. Pour une même quantité d'énergie dU_1 extraite à la source chaude par exemple, cette quantité se dissociera en deux composantes telles que $dU_1 = dU_2 + dW$.

Le cas limite d'un transfert totalement réversible impose de toute façon le respect de la relation Eq.VI-4 où les facteurs de tension X sont les températures des sources mises en jeu :

$$\eta = \frac{dW}{dU_1} = 1 - \frac{X_2}{X_1}, \text{ où } X \text{ est le facteur de tension.} \quad [\text{Eq.VI-4}]$$

Il s'agit toujours du **rendement au sens de Carnot**, défini par le rapport du maximum de puissance noble obtensible (P_{uM} en W) sur le flux net de chaleur (Φ_1 en W) cédé par la source chaude.

$$P_{uM} = \eta_c \cdot \Phi_{1_rév} \quad [\text{VI-6}]$$

Considérons par exemple la conversion totalement réversible entre le domaine thermique et le domaine électrique représentée sur la **figure VI-6** : La puissance P_{uM} est intégralement transférée au système électrique. Les grandeurs Φ_1 et Φ_2 désignent respectivement les flux nets thermiques (en W) cédé par la source chaude (T_1) et reçu par la source froide (T_2). Les modifications internes des sources sont considérées elles aussi parfaitement réversibles. Les sources sont alors appelées "**puits thermiques**".

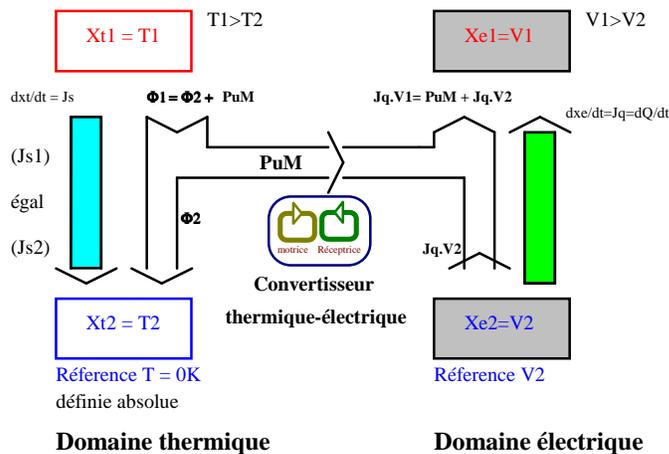


Figure VI-6 : Convertisseur thermique-électrique

D'une façon générale on observe entre deux instants : $dU_1/dU_2 = X_1/X_2$, soit en continu pour le système thermique,

$$\frac{\Phi_{1_rév}}{\Phi_{2_rév}} = \frac{T_1}{T_2}, \quad [\text{VI-7}]$$

où l'on peut noter les courants d'entropie : $J_{s_{1_rév}} = \frac{\Phi_{1_rév}}{T_1}$, et $J_{s_{2_rév}} = \frac{\Phi_{2_rév}}{T_2}$. [VI-8]

Ainsi, ces courants d'entropie échangés par cession pour la source chaude et réception pour la source froide, se caractérisent par :

$$J_{s_{1rev}} = J_{s_{2rev}} \quad [\text{VI-9}]$$

Pour cette conversion réversible **le courant d'entropie Js est conservatif**, et ne diffère en rien des autres extensités vues précédemment.

Remarques : Le sens de l'ensemble des flèches représentées sur la **figure VI-6** peut être inversé dans le cas d'une conversion électrique thermique de type réfrigération.

La relation $\frac{\Phi_{1_rév}}{\Phi_{2_rév}} = \frac{T_1}{T_2}$ permet de définir l'échelle thermodynamique des températures.

En effet, nous avons vu que, sous condition de réversibilité, le rapport des flux échangés était indépendant du nombre de sources intermédiaires et du mode opératoire de la composition des transformations. En pratique, il s'agit des dimensions du moteur (partie dimensionnelle de l'analyse de conception) et de la nature des fluides mis en œuvre (partie structurale). Le rapport T_1/T_2 est déterminé dès que les chaleurs échangées ont fait l'objet d'une mesure idéale, et de ce fait, se justifie indépendamment de la technologie du thermomètre impliqué.

L'échelle thermodynamique des températures est une échelle énergétique totalement comparable à une hauteur ou un potentiel électrique, ce que nous illustrons au paragraphe suivant.

VI.3] *Second principe de thermodynamique et Théorème de Gouy-Stodola*

VI.3.1 Figuration des extensités et résumé de leurs propriétés

La **figure VI-7** illustre la relation graphique entre les grandeurs physiques caractérisant un mécanisme de conversion réversible d'énergie noble extraite d'un domaine donné, où la différence d'énergie $\Delta U = \delta W = U_2 - U_1$ est transférée dans un second domaine. L'extensité mise en jeu, notée Δx , ou bien son courant $Jx = dx/dt$ pour un examen en continu, est figurée par la tangente de l'angle défini par le bilan d'énergie cédée et la différence de tension sous laquelle s'opère la transformation.

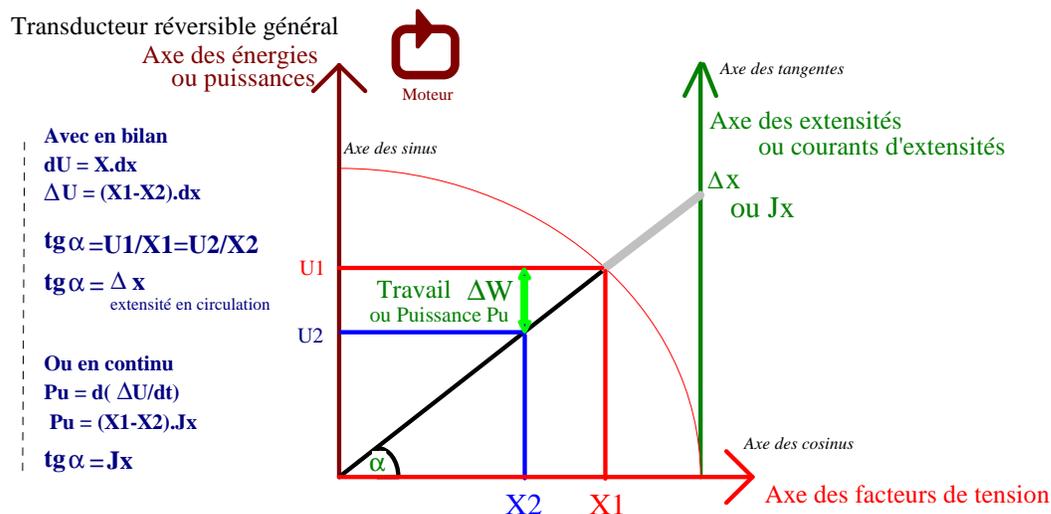


Figure VI-7 : Figuration d'une conversion réversible quelconque

La conservation de l'extensité est figurée par l'invariance de l'angle α , et les différents triangles semblables de la représentation vérifient la définition du rendement selon Carnot :

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{X_2}{X_1} \quad \text{soit ; } \eta = 1 - \frac{U_2}{U_1} = 1 - \frac{X_2}{X_1} \quad [\text{VI-10}]$$

La **figure VI-8**, semblable sur son principe à la précédente, se rapporte au cas particulier du domaine thermique, pour une transformation réversible de type moteur exploitant une différence de niveaux de température. Si J_s caractérise le courant d'entropie conservatif circulant entre les sources, alors la puissance utile objet de la conversion est égale au produit de la différence de température par le courant d'entropie dont elle gouverne l'échange :

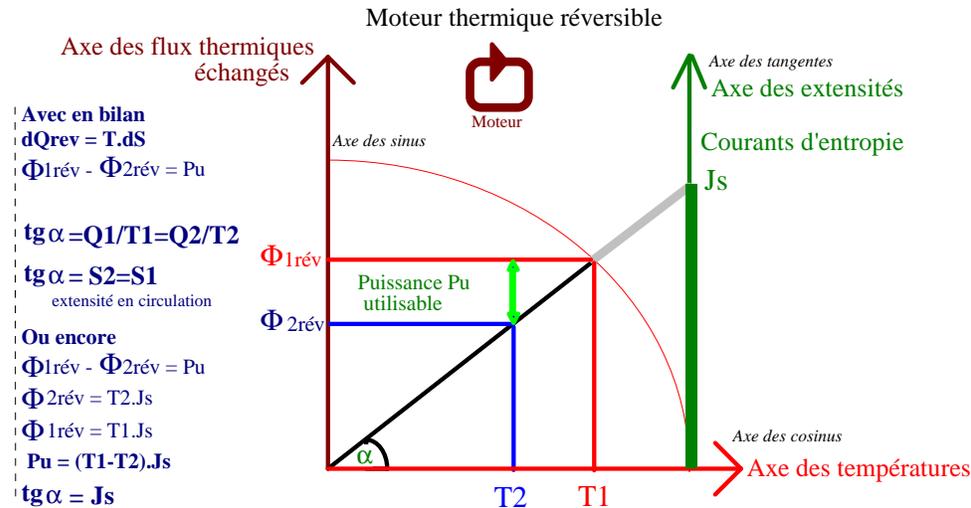


Figure VI-8 : Figuration d'une conversion réversible thermique en continu

La conséquence d'une contribution irréversible au processus de conversion est illustrée sur la **figure VI-9**, où la perte de puissance utilisable est ramenée en chaleur à la source froide. Nous allons considérer successivement les bilans d'énergie au sens du premier principe, et les bilans d'entropie, entre les cas respectivement réversibles et irréversibles.

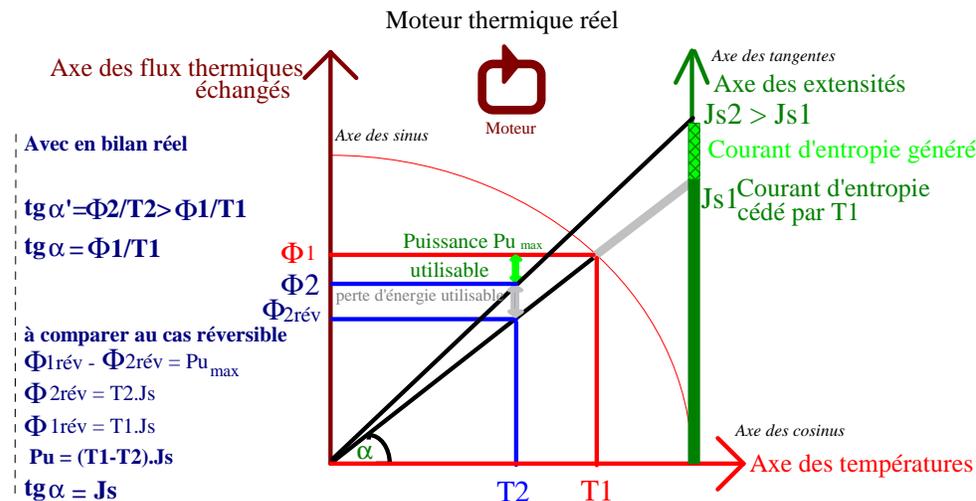


Figure VI-9 : Figuration d'une conversion thermique en continu partiellement irréversible

VI.3.2 Le théorème de Gouy-Stodola

Pour énoncer le théorème de Gouy-Stodola, nous considérerons une vision par cycles, la formulation en continu découlant immédiatement du résultat.

- Dans le **cas réversible** de la **figure VI-8**, entre deux cycles séparés par un comptage dt :

Bilan d'énergie par le premier principe :

$$W_{rév} = Pu \cdot dt = Q_{1_rév} - Q_{2_rév} \quad \text{[VI-11]}$$

Bilan d'entropie par le second principe : $\Delta S_{var} = \Delta S_{éch} + \Delta S_{gén}$,

avec, pour le système, invariance d'état au cours du cycle ; $\Delta S_{var} = 0$.

L'entropie générée est égale et opposée au bilan d'échange :

$$+\Delta S_{gén} = -\Delta S_{éch} = -[Q_1/T_1 - Q_2/T_2] = [Q_2/T_2 - Q_1/T_1] = 0. \quad \text{[VI-12]}$$

- Dans le **cas irréversible** de la **figure VI-9**, entre deux cycles toujours séparés par dt :

Bilan d'énergie par le premier principe :

$$W_{réel} = Pu \cdot dt = Q_1 - Q_2 < W_{rév} \quad \text{[VI-13]}$$

Bilan d'entropie par le second principe : $\Delta S_{var} = \Delta S_{éch} + \Delta S_{gén}$,

avec, pour le système, invariance d'état au cours du cycle ; $\Delta S_{var} = 0$.

L'entropie générée est égale et opposée au bilan d'échange :

$$+\Delta S_{gén} = -\Delta S_{éch} = -[Q_1/T_1 - Q_2/T_2] = [Q_2/T_2 - Q_1/T_1] > 0. \quad \text{[VI-14]}$$

La grandeur fondamentale qu'il importe de déterminer est la **perte d'énergie utilisable** engendrée par le caractère partiellement irréversible du second processus. Il suffit pour cela de remarquer que les deux moteurs prélèvent une égale quantité de chaleur à la source chaude : $Q_1 = Q_{1_rév}$. Ainsi, considérant les relations Eq.VI-11 & VI-13, l'énergie perdue par rapport à la situation réversible s'exprime :

$$W_{perte} = W_{rév} - W_{réel} = [Q_{1_rév} - Q_{2_rév}] - [Q_1 - Q_2], \quad \text{soit :} \quad \text{[VI-15]}$$

$$W_{perte} = Q_2 - Q_{2_rév} = T_2 \cdot \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right) = T_2 \cdot \Delta S_{gén} > 0. \quad \text{[VI-16]}$$

Le résultat obtenu exprime le **théorème de Gouy-Stodola** régissant la **perte d'énergie utilisable** d'une transformation partiellement réversible, dont la génération d'entropie est déterminée.

Enoncé du théorème de Gouy-Stodola : Au cours d'une transformation entachée d'irréversibilité entre deux niveaux de température décroissants (respectivement T_1 et T_2), la perte d'énergie utilisable a pour expression :

$$W_{perte} = T_2 \cdot \Delta S_{gén} > 0 \quad \text{[Théorème de Gouy-Stodola]} \quad \text{[VI-17]}$$

Ce théorème présente une importance fondamentale et permet de définir la notion de rendement réel d'un processus au travers du rapport entre l'énergie convertie réellement et celle d'une transformation optimale : il s'agit alors du rendement exergique ;

Définition : On entend par **rendement exergique** le rapport entre le rendement réel d'une transformation et le rendement maximal physiquement obtensible exprimé à travers le rendement au sens de Carnot.

$$\eta_{exergique} = \frac{\eta_{réel}}{\eta_{Carnot}} = \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right) / \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad \text{[VI-18]}$$

$$\eta_{\text{exergique}} = \frac{\eta_{\text{réel}}}{\eta_{\text{Carnot}}} = \left(\frac{W_{\text{réel}}}{Q_1} \right) / \left(\frac{W_{\text{rév}}}{Q_1} \right) = \left(\frac{W_{\text{réel}}}{W_{\text{rév}}} \right) = \left(\frac{W_{\text{rév}} - W_{\text{perte}}}{W_{\text{rév}}} \right) = 1 - \frac{W_{\text{perte}}}{W_{\text{rév}}} \quad [\text{VI-19}]$$

Cette notion est fondamentale quant à la comparaison des technologies mises en œuvre pour assurer toute forme de transduction entre les différents domaines énergétiques. Le rendement exergique constitue ainsi une mesure du degré de réversibilité d'un processus de conversion.

VI.3.3 Le cas d'irréversibilité totale

L'énergie de tout domaine d'énergie noble peut toujours être convertie en chaleur ; nous parlerons de **dégradation** lorsque ce processus est mené par voie totalement irréversible : C'est le cas de l'échauffement créé par la dissipation de puissance électrique à l'aide d'une résistance morte plongée dans une masse d'eau. Si cette dernière est initialement à température ambiante, en l'absence de changement d'état, l'échauffement dû au processus dissipatif se traduira par une augmentation de température évoluant quasi linéairement dans le temps. La masse et la chaleur spécifique de l'eau déterminent le taux d'évolution de la température au cours du temps, traduisant ainsi le résultat d'un apport de **chaleur sensible** au système (le terme "chaleur sensible" s'oppose à celui de chaleur latente associé aux changements structuraux entre phases).

La **figure VI-10** représente deux modes de conversion dissipative d'énergie noble. En premier lieu, on peut recourir à la dissipation d'énergie électrique par effet Joule, et dans le second cas, il est possible d'assurer la dissipation d'énergie mécanique par frottement visqueux au sein du fluide. Les deux cas sont assortis d'un rendement exergique nul.

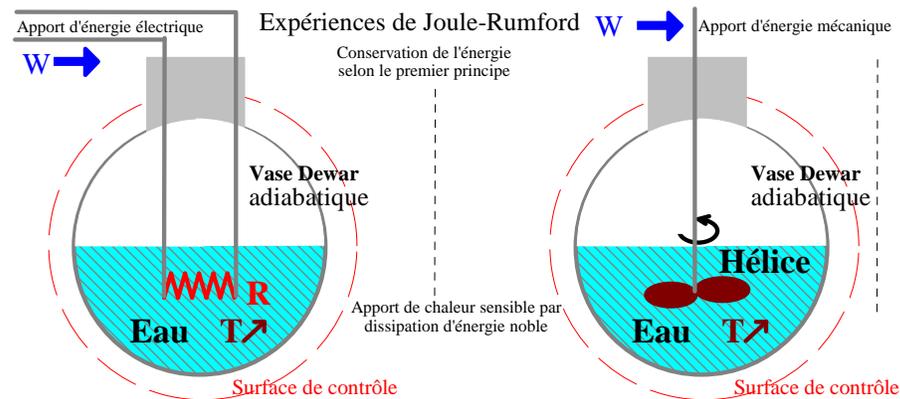


Figure VI-10 : Conversion dissipative de Joule-Rumford

Certes, toute énergie noble peut être transformée en chaleur, mais une fois la transformation effectuée, le système ne dispose d'aucune information mémorisante permettant de distinguer si le changement de son état a été conduit par voie réversible ou non.

Dans l'expérience de Joule-Rumford, l'énergie noble $\delta W_{\text{dégradée}}$ est dégradée par cession à un réservoir unique dont l'état se modifie de la même manière que si il recevait directement de la chaleur (sans transduction électrique-thermique), par un mécanisme éventuellement réversible. Ainsi, vu du système, tout se passe comme si ; $\delta Q_{\text{sensible}} = \delta Q_{\text{rév}}$ et vis-à-vis d'une variation élémentaire de son énergie interne ; $dU = \delta W_{\text{dégradée}} = \delta Q_{\text{rév}} = T \cdot dS$ [VI-20]

Le système en condition adiabatique est incapable d'échanger de la chaleur (donc pas d'entropie) , et sa variation élémentaire d'entropie provient exclusivement du travail dégradé.

Nous pouvons exprimer le second principe sous la forme :

$$\Delta S_{\text{var}} = \Delta S_{\text{éch}} + \Delta S_{\text{gén}} \quad \text{avec } \Delta S_{\text{éch}} = 0, \quad (\text{J/K})$$

$$\Delta S_{\text{var}} = \Delta S_{\text{gén}} = \delta W_{\text{dégradée}} / T. \quad [\text{VI-21}]$$

A chaque instant de la transformation, l'eau est à une température T et la perte d'énergie utilisable relève bien du théorème de **Gouy-Stodola** où T est la température de cession d'énergie. $\delta W_{\text{dégradée}} = T \cdot \Delta S_{\text{gén}}$ forme équivalent à Eq.VI-17.

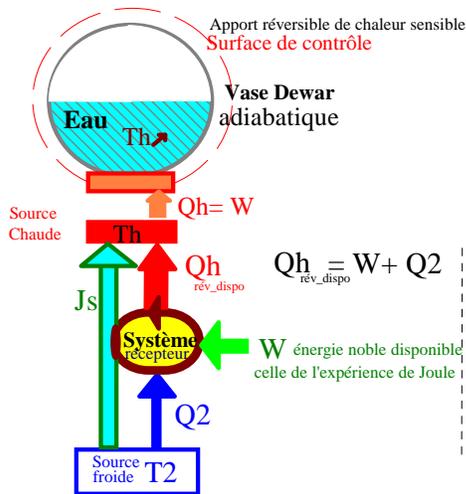
Le résultat précédent [Eq.VI-21] nous indique la variation d'entropie nécessaire au système pour recevoir sa chaleur sensible. Une fois fait cet apport en termes d'énergie interne dU , aucun élément ne permet de supposer que la variation d'entropie est issue d'un échange, d'une génération ou d'une composition des deux.

A titre de comparaison, afin de mettre en évidence l'absence de mémoire du système, supposons maintenant le chauffage de l'eau mené par voie réversible, au sens de la **figure VI-11**. L'échange de chaleur entre la source froide à température T_2 dont on extrait une chaleur Q_2 et la source chaude en interaction avec le système présente une conservation du courant d'entropie à tout instant.

La question se pose maintenant de savoir, pour une même variation élémentaire d'entropie apportée au système, quelle est la valeur de l'entropie qu'il faut "pomper" à la source froide et retransmettre au système ?

Disposant d'une énergie initiale sous forme de travail $\delta W_{\text{dégradée}} = \delta W_{\text{Joule}}$ apporté à notre machine réversible, le premier principe permet de connaître l'apport de chaleur disponible en source chaude :

$$\delta Q_{h_rév_dispo} = \delta Q_2 + \delta W_{\text{Joule}} \quad [\text{VI-22}]$$



La machine, objet de la figure, fonctionne en cycle résistant, en apportant à la source "chaude", en interaction avec le système flottant, l'entropie prélevée au puits thermique à température T_2 .

Ce puits cède une entropie $\Delta S_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2}$

La source chaude reçoit $\Delta S_h = \frac{\delta Q_h}{T_h}$

Avec conservation de ces grandeurs $|\Delta S_2| = |\Delta S_h|$

Le dispositif doit maintenant chauffer le système de façon équivalente à l'expérience de dissipation Joule.

Figure VI-11 : Conversion réversible équivalente à l'effet Joule

Pour un apport de chaleur équivalent à celui obtenu par une dégradation complète d'énergie noble, la relation Eq.VI-22 montre que la chaleur réversible reçue par la source chaude est excédentaire à ce qu'il faudrait, car en fait :

$$\delta Q_{h_rév} = \delta W_{\text{Joule}} \quad [\text{VI-23}]$$

Ainsi, seule une part, **une fraction de ce qu'apporte la machine**, est nécessaire pour assurer la transformation^[2] :

$$\delta Q_{h_r\acute{e}v} = \delta W_{Joule} = \delta Q_{h_r\acute{e}v_dispo} \cdot \left(\frac{\delta W_{Joule}}{\delta Q_{h_r\acute{e}v_dispo}} \right). \quad [VI-24]$$

Dans l'interaction entre la source chaude et le système, c'est la même fraction qui affectera le transfert nécessaire d'entropie pour assurer la transformation :

$$dS = \frac{\delta Q_{h_r\acute{e}v_dispo}}{T_h} \cdot \left(\frac{\delta W_{Joule}}{\delta Q_{h_r\acute{e}v_dispo}} \right) = \frac{\delta Q_2}{T_2} \cdot \left(\frac{\delta W_{Joule}}{\delta Q_{h_r\acute{e}v_dispo}} \right) = \frac{\delta W_{Joule}}{T_h}. \quad [VI-25]$$

Cette valeur constitue l'entropie échangée de la source chaude vers le système (dont la température **T** doit suivre exactement **T_h** pour la réversibilité) pour en assurer la transformation affectée d'une variation d'entropie identique à l'échange. Ici, le second principe est vérifié par une valeur identiquement nulle de la génération d'entropie.

$$\Delta S_{var} = \Delta S_{\acute{e}ch} + \Delta S_{g\acute{e}n} \quad \text{avec} \quad \Delta S_{g\acute{e}n} = 0 \quad (\text{J/K})$$

$$\Delta S_{var} = \Delta S_{\acute{e}ch} = \delta W_{Joule} / T \quad [\text{équivalence à Eq.VI-21}]$$

Ce paragraphe a mis l'accent sur l'étude relative au chauffage d'un système par la gestion d'une quantité d'énergie noble, soit par dissipation, soit par voie réversible. Cette approche a permis de souligner les contributions en termes de génération et d'échange d'entropie pour assurer toute variation d'état du système assortie de la variation de son entropie (fonction d'état). Cette étude est classiquement utilisée pour présenter le second principe de façon rationnelle.

VI.3.4. Exemples de processus dissipatifs

Les figures VI-8 et VI-9 permettent d'illustrer géométriquement les grandeurs mises en œuvre dans une conversion motrice "thermique vs énergie noble". La figure VI-12 présente le cas spécifique d'une dissipation totale au sens des expériences de Joule-Rumford.

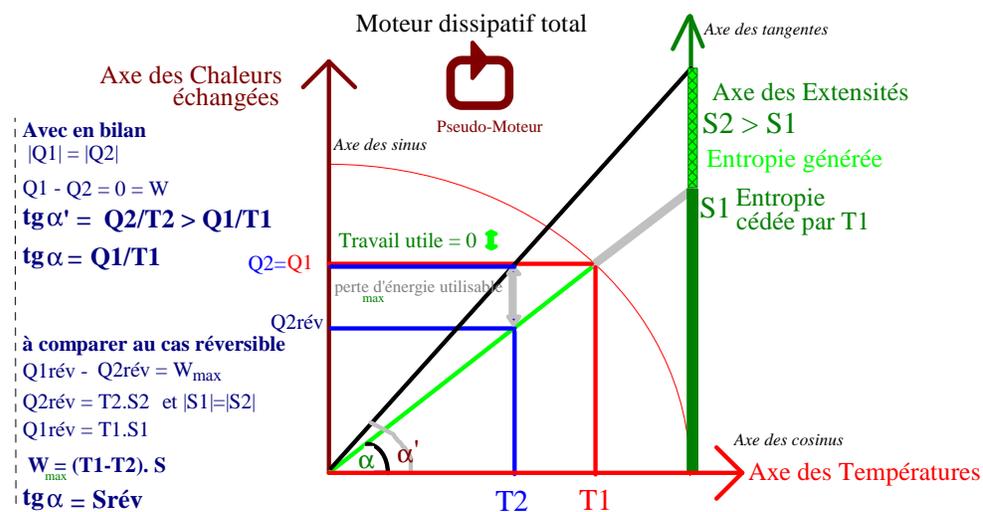


Figure VI-12 : Conversion dissipative de Joule Rumford

VI.3.5 La conduction de chaleur en régime permanent

De manière corrélatrice, reprenons maintenant, au sens de la **figure V-6**, le cas d'un processus de **conduction thermique** au travers d'une paroi homogène, le transfert de chaleur étant considéré en régime permanent. Il suffit d'annuler la valeur du travail recueilli pour imaginer le mécanisme de conduction thermique et analyser son bilan d'entropie. Un tel cas limite est illustré sur la **figure VI-13**.

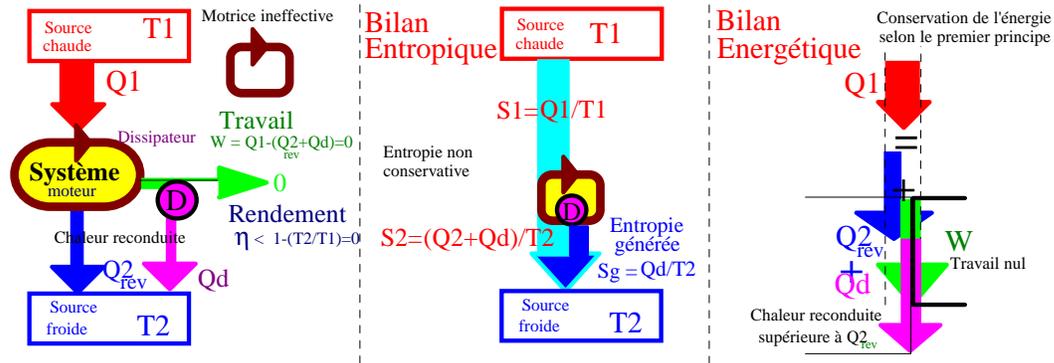


Figure VI-13 : Conversion dissipative au sens de la conduction thermique

• Visualisation continue

Dans un premier temps, la transformation peut être analysée de façon continue, en extrapolant le cas de la **figure VI-9**. Le système étant impropre à assurer une conversion de chaleur en puissance utilisable, toute la chaleur provenant de la source chaude est cédée à la source froide. En imaginant une paroi homogène, la **figure VI-14** illustre ce processus de conduction de la chaleur en régime permanent.

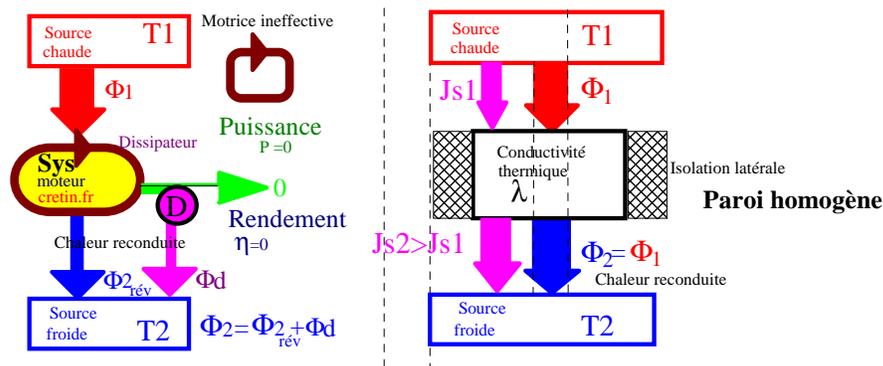


Figure VI-14 : Transfert par conduction thermique en régime permanent

Cette analyse simpliste suppose une condition d'adiabaticité latérale du système, ce qui revient à partitionner l'extérieur en deux sous-systèmes complémentaires (les sources), agissant sur la surface de contrôle, elle aussi objet d'un partitionnement en limites supérieure et inférieure.

L'application du second principe de thermodynamique [$\Delta S_{\text{var}} = \Delta S_{\text{éch}} + \Delta S_{\text{gén}}$] peut être considérée en évaluant chaque terme par unité de temps dt pour satisfaire à l'analyse en continu.

Le système étant invariant, en termes de fonction d'état son entropie l'est aussi d'où :

$$[\Delta S_{\text{var}} / dt = 0] \text{ et, } \Delta S_{\text{gén}} / dt = - \Delta S_{\text{éch}} / dt. \quad [\text{VI-26}]$$

Or, J_{S2} sortant $>$ J_{S1} entrant (contribution de la chaleur reconduite), vu du système :

$$\Delta S_{\text{éch}} / dt = (J_{S1} \text{ entrant} - J_{S2} \text{ sortant}) < 0, \text{ soit :}$$

$$\frac{\Delta S_{\text{gén}}}{dt} = \left(\frac{\Phi_2}{T_2} - \frac{\Phi_1}{T_1} \right) > 0 \text{ avec ; } \Phi_2 = \Phi_1 = \Phi, \quad [\text{VI-27}]$$

$$\frac{\Delta S_{\text{gén}}}{dt} = \Phi \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \Phi \cdot \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right) > 0. \quad [\text{VI-28}]$$

Cette écriture fait apparaître, vis-à-vis de la génération d'entropie, l'inverse des températures absolues en "forces généralisées".

Remarque :

Dans le cas de faibles écarts de température, on note : $T_1 - T_2 = \theta \ll T$, et :

$$\Delta S_{\text{gén}} / dt = \check{S} = \theta \cdot \Phi \cdot (1/T^2). \quad [\text{VI-29}]$$

Une paroi homogène est affectée d'une conductivité thermique, généralement notée λ , et son comportement en régime permanent peut être décrit par une forme équivalente à la loi d'Ohm :

$$T_1 - T_2 = \theta = R_{\text{th}} \cdot \Phi, \text{ où } R_{\text{th}} \text{ est la résistance thermique de la paroi, soit :} \quad [\text{VI-30}]$$

$$R_{\text{th}} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{L}{\text{Surface}} \quad (L \text{ désigne l'épaisseur de la paroi}). \quad [\text{VI-31}]$$

$$\text{Ainsi : } \check{S} = R_{\text{th}} \cdot \Phi^2 \cdot (1/T^2) = (\theta^2 / R_{\text{th}}) \cdot (1/T^2). \quad [\text{VI-32}]$$

Cette formulation du taux de production d'entropie présente ainsi une similitude marquée avec la relation dissipative de Joule.

• *Visualisation en termes de cycles*

Imaginons maintenant un raisonnement plus conventionnel sur le plan académique de la thermodynamique, en termes de visualisation par "cycle" du phénomène de conduction. Une analyse au sens de la figure VI-15 permet de se représenter le mécanisme en deux temps.

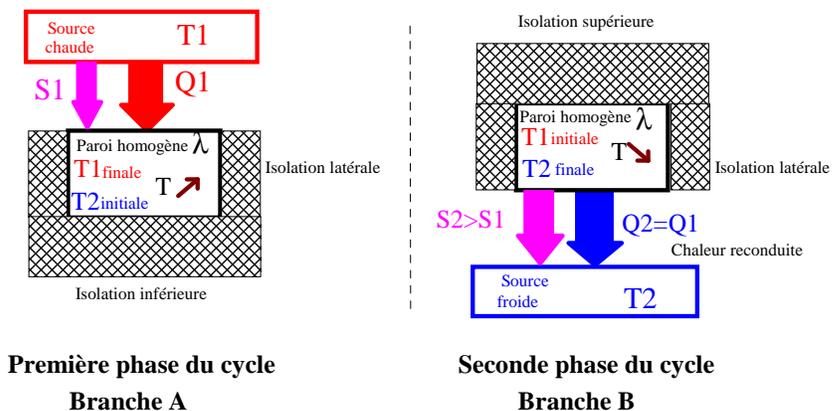


Figure VI-15 : Figuration cyclique de la conduction thermique en régime permanent

Premier temps (branche **A** du cycle) : L'échantillon de paroi est **initialement à la température de source froide** T_2 , et disposé au contact du puits thermique chaud à température T_1 . La face inférieure, comme les faces latérales, présente une condition adiabatique. Cette première branche du cycle est achevée, lorsque la chaleur sensible transmise par la source chaude a augmenté la température de l'échantillon jusqu'à l'équilibre thermique complet : le système présente alors une température interne T_1 en tous points.

Second temps (branche **B** du cycle) : Le système est maintenant thermiquement isolé sur sa face supérieure, et la face inférieure est disposée au contact de la source froide jusqu'à obtention de l'équilibre thermique de l'échantillon à température T_2 .

Supposons l'échantillon de masse m est de chaleur spécifique c , avant d'appliquer le second principe à chacune des deux branches et de sommer les contributions. La variation globale d'entropie du système sera nulle au-delà de ce cycle.

$$\text{Branche A :} \quad [\Delta S_{\text{var}}]_A = [\Delta S_{\text{éch}}]_A + [\Delta S_{\text{gén}}]_A \quad \text{[VI-33]}$$

$$\text{Branche B :} \quad [\Delta S_{\text{var}}]_B = [\Delta S_{\text{éch}}]_B + [\Delta S_{\text{gén}}]_B \quad \text{[VI-34]}$$

$$\text{Cycle A+B :} \quad \sum_{A+B} = 0 = [[\Delta S_{\text{éch}}]_A + [\Delta S_{\text{éch}}]_B] + [[\Delta S_{\text{gén}}]_A + [\Delta S_{\text{gén}}]_B] \quad \text{[VI-35]}$$

Nous pouvons calculer le premier terme relatif à la somme des échanges avec :

$$\Delta S_{\text{éch}_{-A}} = m \cdot c \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad \text{et} \quad \Delta S_{\text{éch}_{-B}} = m \cdot c \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2}, \quad \text{[VI-36]}$$

$$\Delta S_{\text{éch}_{-A+B}} = m \cdot c \cdot (T_1 - T_2) \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0. \quad \text{[VI-37]}$$

La génération d'entropie au cours du cycle est égale et opposée à ce dernier bilan d'échanges. Remarquant d'autre part que la quantité $Q = m \cdot c \cdot (T_1 - T_2)$ constitue la chaleur transposée globalement entre les sources au cours du cycle, nous obtenons :

$$\Delta S_{\text{gén}_{-A+B}} = Q \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad \text{[VI-38]}$$

Il nous appartient de fixer une échelle de temps afin de rendre compte du bilan d'entropie moyen par unité de temps, avec par définition $\Phi = dQ/dt$: ainsi, nous retrouvons le résultat précédent, objet de l'équation Eq.VI-28 :

$$\frac{\Delta S_{\text{gén}}}{dt} = \Phi \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \Phi \cdot \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right) > 0. \quad \text{(J/K.s)}$$

Ce raisonnement totalement artificiel souligne la vision de bilan apportée par le recours aux fonctions d'état, et ne saurait en aucune manière tenir compte de la cinétique réelle des échanges entre les sources et l'échantillon, cette dernière étant régie par la diffusivité thermique (*cf. supra* Eq.I-3).

VI.3.6 Exemple de perte exergique et ordres de grandeur

Le raisonnement précédent présentait deux phases, dont la seconde est constituée du refroidissement d'un système initialement chauffé de façon homogène. Un tel processus se rencontre très souvent en pratique, ne serait-ce que lorsque l'on oublie sa tasse de café chaud sur une table... Bon... Je vois, vous préférez du thé, alors je vous en prie...

Posons nous la question de savoir en réalité quelle est la perte en énergie utilisable de tous ces objets que nous laissons refroidir dans la vie quotidienne. A cet effet, si T_1 désigne la température initiale et T_2 la température ambiante, l'expression du second principe doit conduire à la valeur de l'entropie générée : ensuite, le théorème de Gouy-Stodola permettra de quantifier la perte exergique.

L'application du second principe va nous demander de calculer la variation de l'entropie du système, cette quantité supposant par définition un échange de chaleur réversible au cours de la transformation. Ainsi, considérant un élément infinitésimal de celle-ci, $\delta Q_{rév} = m \cdot c \cdot dT$, la variation globale d'entropie s'exprime :

$$\Delta S_{var} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{rév}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c \cdot \frac{dT}{T} = m \cdot c \cdot \text{Log} \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{J/K}) \quad [\text{VI-39}]$$

$$\text{Soit : } \Delta S_{var} = \Delta S_{éch} + \Delta S_{gén} \text{ avec ; } \Delta S_{éch} = m \cdot c \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2}, \quad [\text{VI-40}]$$

$$\Delta S_{gén} = m \cdot c \cdot \text{Log} \frac{T_2}{T_1} - m \cdot c \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2} = m \cdot c \cdot \left[\frac{T_1}{T_2} - \left(\text{Log} \frac{T_1}{T_2} + 1 \right) \right]. \quad (\text{J/K}) \quad [\text{VI-41}]$$

Cette quantité est toujours positive et reste indépendante de l'histoire du système, donc de sa cinétique de refroidissement. Quel que soit le choix de la surface de contrôle délimitant le système, la chaleur finit toujours par la traverser dans son intégralité. A titre d'illustration, la **figure VI-16** se rapporte à la chaleur perdue au cours du refroidissement d'une baignoire

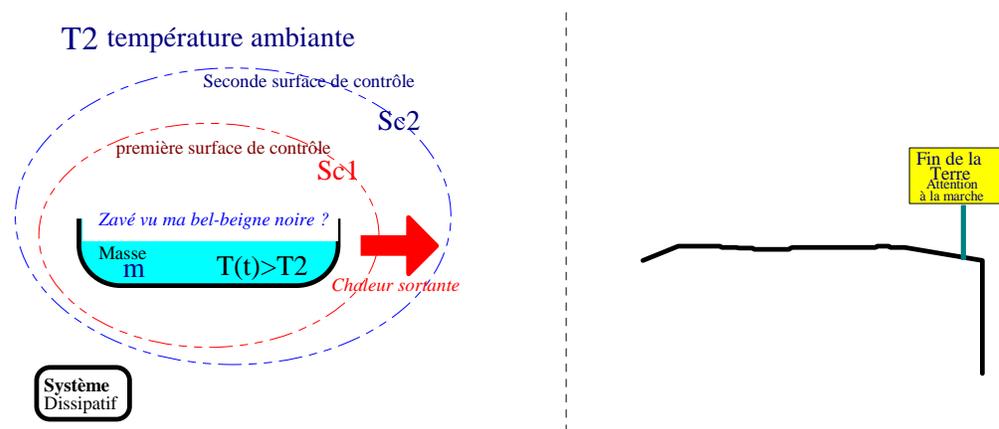


Figure VI-16 : Petite scène thermodynamique de la vie quotidienne

Lorsque le refroidissement est achevé, toute la chaleur a traversé les surfaces virtuelles de contrôle Sc_1 aussi bien que Sc_2 . L'ambiance a reçu au titre de puits thermique l'ensemble de l'énergie interne initialement détenue par le système. Quelle énergie noble aurait-on pu recueillir avec un moteur idéal disposé entre la baignoire et l'environnement à température ambiante ?

Le théorème de **Gouy-Stodola** [Eq.VI-17] peut s'appliquer à la génération d'entropie calculée par la relation Eq.VI-41, soit :

$$W_{perte} = T_2 \cdot \Delta S_{gén} = m \cdot c \cdot T_2 \cdot \left[\frac{T_1}{T_2} - \left(\text{Log} \frac{T_1}{T_2} + 1 \right) \right]. \quad [\text{VI-42}]$$

Il est d'usage de noter le produit $m \cdot c = C$, et de l'appeler capacité calorifique du système (en J/K).

Application numérique : Pour fixer l'ordre de grandeur, en négligeant la valeur en eau de la baignoire, nous supposons une contenance de 120 litres à 40°C dont l'eau a été déversée à l'extérieur, un soir d'hiver à 0°C (Quelle tragédie !)

Remarquons tout d'abord l'ordre de grandeur de la chaleur stockée par rapport à l'ambiante :

$$Q_{\text{eau}} = m \cdot c \cdot \Delta T = 120 \times 4186 \times 40 = \mathbf{20,09 \text{ MJ}}, \text{ avec } C = m \cdot c = 502,3 \text{ kJ/K}$$

C'est ce qu'il faudrait apporter par effet joule pour chauffer cette eau de 0°C à 40°C. La charge de la batterie de ma petite automobile n'y suffirait pas du tout !

En effet, [12V, 50Ah] ne permettent de stocker que **2,1 MJ**...

$$\text{La quantité adimensionnelle } sg = \left[\frac{T_1}{T_2} - \left(\text{Log} \frac{T_1}{T_2} + 1 \right) \right] = 9,269 \times 10^{-3} \text{ ,}$$

$$W_{\text{perte}} = 502,3 \times 10^3 \times 273 \times 9,269 \times 10^{-3} = 1,27 \times 10^6 \text{ J.}$$

Commentaire : Cette quantité énergétique constitue l'énergie récupérable à l'aide d'un moteur thermique idéal fonctionnant entre la baignoire et l'extérieur. C'est aussi l'énergie nécessaire pour alimenter une pompe à chaleur idéale et chauffer l'eau de la baignoire de 0°C à 40 °C. Le lecteur perspicace que vous êtes a remarqué que la charge de la batterie de ma petite auto suffirait à assurer le processus réversible. Il me faudrait faire rouler ses 1000 kg à 181km/h pour que l'énergie cinétique y parvienne... Mais qu'importe, car nombreux sont les ballons d'eau chaude chauffés par effet Joule. Dommage... De toutes façons, nous ne saurons pas l'âge du capitaine...

Remarque : Pour des valeurs proches de la température ambiante [$T_1 = T_2 + \theta$, avec $\theta \ll T_2$, on parle du domaine des *low-grade energies*], la génération d'entropie peut s'exprimer :

$$\Delta S_{\text{gén}} = m \cdot c \cdot \left[\frac{T_1}{T_2} - \left(\text{Log} \frac{T_1}{T_2} + 1 \right) \right] = m \cdot c \cdot \left[\frac{T_1 - T_2}{T_2} - \text{Log} \left(\frac{T_2 + \theta}{T_2} \right) \right] = m \cdot c \cdot \left[\frac{\theta}{T_2} - \text{Log} \left(1 + \frac{\theta}{T_2} \right) \right],$$

avec : $\theta/T_2 \ll 1$,

$$\text{Log} \left(1 + \frac{\theta}{T_2} \right) \cong \frac{\theta}{T_2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\theta}{T_2} \right)^2, \quad \text{[VI-43]}$$

$$\Delta S_{\text{gén}} \cong m \cdot c \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\theta}{T_2} \right)^2 > 0. \quad \text{(J/K)} \quad \text{[VI-44]}$$

Le **Théorème de Gouy-Stodola** donne la valeur exergetique correspondant à la température ambiante T_2 . Ainsi l'énergie exploitable d'une masse m portée à une faible différence de température vis-à-vis de l'ambiante s'exprime :

$$W_{\text{exergetique}} \cong \frac{m \cdot c}{T_2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \theta^2 : \text{C'est l'énergie récupérable par voie réversible.} \quad \text{[VI-45]}$$

■ Conclusion quant au chapitre VI

Le présent chapitre a souligné, au travers de l'étude de la réversibilité l'intérêt du développement de convertisseurs entre le domaine thermique et tout domaine d'énergie noble. Certes, sur un plan technologique, le problème n'est pas simple...



CHAPITRE VII

ÉTUDE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DES SYSTEMES FERMÉS

[... On serait tenté de définir l'homme en se disant qu'il s'agit d'un animal doué de raison, qui se met toujours en colère quand on le somme d'agir conformément aux décrets de cette raison.]

[... Quand nous aurons pleinement découvert les lois scientifiques qui gouvernent la vie, nous nous apercevrons que la seule personne qui a davantage d'illusions que le rêveur, c'est l'homme d'action.]

Oscar Wilde, *Le critique en tant qu'artiste*

Médiation par le vide

Il est des fois où mieux vaudrait ne point penser, pour continuer sans risque ni blessure à exercer le royal privilège de pouvoir exprimer tout ce que l'on pense.

Mimile, *Livre VII, 2003*

VII.1] Variables d'état utilisables pour une représentation du système

L'étude du gaz parfait a montré un exemple simple de système pourvu d'une équation d'état comprenant trois variables. La connaissance de deux des variables et de l'équation permet une description exhaustive de l'état du système. Nous avons vu d'autre part que la connaissance de l'entropie du système et le suivi de sa valeur constituaient un indicateur d'évolution de ce dernier ; en effet, la connaissance de l'entropie permet implicitement de faire rentrer le second principe dans la description.

Au vu de l'énergie interne en tant que fonction d'état, toute transformation du système peut être imaginée selon un processus réversible où une modification thermique prendra la forme :

$$[dQ = T.dS]. \quad \text{Ainsi,} \quad dU = T.dS - PdV. \quad [\text{VII-1}]$$

Les physiciens ont imaginé diverses combinaisons des observables du système pour en donner une description la plus commode possible vis-à-vis des questions théoriques ou expérimentales. Disposant de deux variables de type mécanique, P et V, et de deux variables de type thermique, T et S, ces quatre variables combinées deux à deux permettent la construction de quatre fonctions d'état représentatives du système.

Nature de la variable	Intensive	Extensive
Groupe Thermique	T	S
Groupe Mécanique	P	V

Tableau 4 : Variables descriptives d'un système simple

En effet, les différentes possibilités de constituer des couples comportant une variable thermique et une variable mécanique sont les suivantes :

$$f_1 : S, V \quad f_2 : S, P \quad f_3 : T, V \quad f_4 : T, P$$

Remarque : Les variables S et T se présentant au même titre que P et V, les produits P.V et S.T constituent, en tant que tels, des fonctions d'état.

VII.2] Construction et description de quatre fonctions d'état

Les éléments précédents conduisent à différentes constructions dotées des propriétés spécifiques aux fonctions d'état, vues en tant que différentielles totales exactes.

■ VII.2.1 Fonction Energie interne U

Les variables indépendantes, objets d'une action potentielle sur le système, sont l'entropie et le volume, toutes deux extensives. Ainsi, une variation élémentaire de l'état du système se traduit par :

$$dU = T.dS - P.dV, \quad \text{où} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad \text{et} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad [\text{VII-2}]$$

Pour cette fonction, selon les critères d'Euler, les fonctions dérivées croisées sont égales :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \cdot \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \cdot \partial S} \quad \text{soit,} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad [\text{VII-3}]$$

Ce résultat constitue la **première relation de Maxwell** sur les quatre observables choisies.

L'énergie interne est une fonction bien adaptée à l'étude des gaz parfaits notamment en condition isotherme où $dU = 0$.

■ VII.2.2 Fonction Enthalpie H (H comme "Heat function")

Les variables indépendantes choisies sont l'Entropie, grandeur extensive, et la pression, grandeur intensive. Ainsi :

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} + \mathbf{P.V}, \quad \text{soit pour une variation élémentaire :}$$

$$dH = dU + dP.V = (T.dS - P.dV) + P.dP + V.dP, \text{ d'où :}$$

$$\mathbf{dH} = \mathbf{T.dS} + \mathbf{V.dP}. \quad \text{[VII-4]}$$

De la même manière que précédemment, selon les critères d'Euler, les dérivées croisées sont égales :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \cdot \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \cdot \partial S}, \quad \text{soit :} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P. \quad \text{[VII-5]}$$

Ce résultat constitue la **deuxième relation de Maxwell** sur les quatre observables choisies.

La fonction Enthalpie est particulièrement adaptée à la description des transformations isobares, où, simplement :

$$dH = T.dS = \Delta Q. \text{ La relation est valide, que la transformation soit réversible ou non.}$$

■ VII.2.3 Fonction Enthalpie (ou énergie) libre F (F comme "Free energy" ; fonction de Helmholtz)

Les variables indépendantes choisies sont la température et le volume, soit :

$$\mathbf{F} = \mathbf{U} - \mathbf{T.S}, \quad \text{[VII-6]}$$

$$dF = dU - T.dS = (T.dS - P.dV) - T.dS - S.dT,$$

$$\mathbf{dF} = \mathbf{-S.dT} - \mathbf{P.dV}. \quad \text{[VII-7]}$$

Selon les critères d'Euler, les dérivées croisées sont égales :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{Troisième relation de Maxwell} \quad \text{[VII-8]}$$

La fonction F est bien adaptée aux transformations isothermes où $dF = -P.dV = \delta W$, et la fonction traduit le travail reçu par le système. De même, en condition isochore, on peut définir le travail utile maximum obtensible $\delta W = -\Delta F$.

■ VII.2.4 Fonction Enthalpie libre de Gibbs G et ses caractéristiques

Les variables indépendantes choisies sont la température et la pression. Soit :

$$\mathbf{G} = \mathbf{H} - \mathbf{T.S}, \quad \text{[VII-9]}$$

$$dG = dH - dT.S = (T.dS - P.dV) + V.dP + P.dV - T.dS - S.dT,$$

$$\mathbf{dG} = \mathbf{V.dP} - \mathbf{S.dT}. \quad \text{[VII-10]}$$

Selon les critères d'Euler, les dérivées croisées sont égales, soit :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad \text{Quatrième relation de Maxwell} \quad \text{[VII-11]}$$

L'enthalpie libre de Gibbs constitue la fonction la plus essentielle des quatre fonctions thermodynamiques, du fait de sa dépendance envers les paramètres intensifs température et pression. Cette fonction est utilisée en conditions isothermes ou isobares, plus aisément réalisables expérimentalement qu'une condition isentropique.

On remarquera par ailleurs, que la description du système par la fonction enthalpie libre de Gibbs constitue la forme la plus élégante lorsqu'un changement d'état est à prendre en compte. Sur le plan analytique, lorsque l'enthalpie libre de Gibbs est connue, toute la thermodynamique du système est connue.

En sa définition différentielle, $dG = -S.dT + V.dP$, basée sur l'écart des deux grandeurs intensités T et P, la fonction G permet de connaître les expressions du volume V et de l'entropie S. En effet :

$$V = f(P,T) \text{ est l'équation d'état classique. Avec } G : \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad [\text{VII-12}]$$

$$S = g(P,T) \text{ constitue une seconde équation d'état :} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad [\text{VII-13}]$$

La fonction enthalpie libre de Gibbs permet d'exprimer les trois autres fonctions thermodynamiques, U, H, F. En effet :

• **Energie interne U fonction de G**

$$\text{Avec } G = H - T.S = U + P.V - T.S, \quad U = G - P.V + T.S, \quad \text{soit :}$$

$$U_{(G)} = G - P \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T - T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P. \quad [\text{VII-14}]$$

• **Enthalpie H fonction de G**

$$\text{Avec } G = H - T.S, \quad H = G + T, \quad \text{soit :}$$

$$H_{(G)} = G - T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P. \quad [\text{VII-15}]$$

• **Energie libre F fonction de G**

$$\text{Avec } F = U - T.S \text{ et } G = U + P.V - T.S, \quad G = F + P.V, \text{ soit } F = G - P.V, \text{ soit :}$$

$$F_{(G)} = G - P \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T. \quad [\text{VII-16}]$$

Le **tableau 5** donne un récapitulatif des quatre fonctions d'état construites sur les variables indépendantes d'un système de type "gaz". La nature du problème à traiter, notamment celle d'une condition isoparamétrique observée, fixe le choix plus ou moins astucieux de la fonction la plus utile.

Variables Indépendantes dites naturelles	Fonctions caractéristiques	Différentielles des fonctions caractéristiques	Relations de Maxwell entre variables
S, V	Energie interne U	$dU = T.dS - P.dV$ En isochore, $\Delta U = \Delta Q$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$
S, P	Enthalpie H = U + P.V	$dH = T.dS + V.dP$ En isobare, $\Delta H = \Delta Q$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$
T, V	Energie libre F = U - T.S	$dF = -S.dT - P.dV$ En isotherme, $\Delta F = \Delta W$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$
T, P	Energie libre de Gibbs G = H - T.S	$dG = V.dP - S.dT$ En isotherme, $\Delta G = -\Delta W$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$

Tableau 5 : Relations de maxwell entre couples de variables thermiques et mécaniques

VII.3] Application des fonctions d'état à l'étude thermodynamiques des gaz réels

L'étude des gaz réels met en œuvre des équations d'état plus complexes que celles des gaz parfaits. En pratique, l'expérimentation s'accommode de la **détermination des coefficients calorimétriques** permettant de rendre compte des échanges de chaleur envisagés de manière réversible sur un échantillon. D'une manière générale, ces coefficients se rapportent soit à une mole du gaz, soit à une masse, de un gramme le plus souvent.

L'équation d'état ayant une forme générale $f(P,V,T) = 0$, **un même échange de chaleur noté δQ** , observé réversiblement, pourra s'exprimer indifféremment en fonction de trois couples de variables de la façon suivante :

- forme $\alpha(V,T)$: $\delta Q = C_v \cdot dT + l \cdot dV$ [VII-17]

- forme $\beta(T,P)$: $\delta Q = C_p \cdot dT + h \cdot dP$ [VII-18]

- forme $\gamma(P,V)$: $\delta Q = \lambda \cdot dP + \mu \cdot dV$ [VII-19]

De fait, δQ n'est pas une différentielle totale exacte, quelle que soit la forme utilisée.

▣ VII.3.1 Les deux relations de Clapeyron pour des gaz réels

• Première relation de Clapeyron sur le coefficient calorimétrique l

La première relation de Clapeyron est représentative du coefficient calorimétrique **l** ; les termes de la forme $\alpha(V,T)$ peuvent être divisés par la température à laquelle s'observe l'échange réversible, faisant ainsi apparaître une variation élémentaire de l'entropie du système. Ainsi :

$$\frac{\delta Q}{T} = dS = \frac{C_v}{T} \cdot dT + \frac{l}{T} \cdot dP, \quad \text{soit : } \frac{l}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad \text{[VII-20]}$$

Considérant la troisième relation de Maxwell sur l'énergie libre, $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ il vient :

$$l = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{[Première relation de Clapeyron sur le coefficient calorimétrique l]} \quad \text{[VII-21]}$$

• Seconde relation de Clapeyron sur le coefficient calorimétrique h

La seconde relation de Clapeyron est représentative du coefficient calorimétrique **h** ; les termes de la forme $\beta(T,P)$ sont à nouveau divisés par la température à laquelle s'observe l'échange réversible, faisant ainsi apparaître une variation élémentaire de l'entropie du système. Ainsi :

$$\frac{\delta Q}{T} = dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT + \frac{h}{T} \cdot dP \quad \text{d'où : } \frac{h}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad \text{[VII-22]}$$

Considérant la quatrième relation de Maxwell sur l'énergie libre, $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ il vient :

$$h = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{[Deuxième relation de Clapeyron ; coefficient calorimétrique h]} \quad \text{[VII-23]}$$

■ VII.3.2 Généralisation de la relation de Mayer

L'étude des gaz parfaits présentée au chapitre IV a permis d'établir la relation de Mayer sur les coefficients calorimétriques : $C_p - C_v = R$. Ces mêmes coefficients, pour un gaz réel, sont assujettis à une relation présentant une forme similaire, du type :

$$C_p - C_v = g(P, V, T). \quad [\text{VII-24}]$$

La relation Eq.VII-18 sur la forme $\beta(T, P) : \delta Q = C_p \cdot dT + h \cdot dP$ peut être re-exprimée avec :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot dT. \quad [\text{VII-25}]$$

L'existence d'une équation d'état permet ainsi d'exprimer la différentielle de l'une des variables en fonction de celles des deux autres. En remplaçant dP dans l'expression $\beta(T, P)$, il vient :

$$\delta Q = C_p \cdot dT + h \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot dV + h \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot dT = \left[C_p + h \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] \cdot dT + h \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot dV.$$

Cette expression identifiée à la forme $\alpha(V, T) : \delta Q = C_v \cdot dT + l \cdot dV$ entraîne :

$$C_v = C_p + h \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \text{ et la relation de couplage } l = h \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad [\text{VII-26}]$$

La seconde relation de Clapeyron sur h [Eq.VII-23] ; $h = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ entraîne :

$$C_p - C_v = T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{Relation de Mayer généralisée.} \quad [\text{VII-27}]$$

La première relation de Clapeyron, $l = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ permet d'écrire ; $h \cdot l = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

$$C_p - C_v = -\frac{h \cdot l}{T} \quad \text{Relation de Mayer généralisée.} \quad [\text{VII-28}]$$

Remarques : Les **coefficients calorimétriques des gaz parfaits** se déduisent immédiatement des résultats précédents, compte tenu de leur équation d'état, $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$.

• Calcul de **l** :

Avec la 1^{re} relation de Clapeyron, $l = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$, et $P = n \cdot \frac{R \cdot T}{V}$, \Rightarrow **l = P.** [VII-29]

Conséquence sur l'énergie interne : $dU = \delta Q + \delta W$, avec la forme $\alpha(V, T) : \delta Q = C_v \cdot dT + l \cdot dV$.
 $dU = C_v \cdot dT + P \cdot dV - P \cdot dV$, soit exclusivement et conformément à la première loi de Joule :
 $dU = C_v \cdot dT$; l'énergie interne ne dépend pas de la température.

• Calcul de **h** :

Avec la 2^e relation de Clapeyron, $h = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, et $V = n \cdot \frac{R \cdot T}{P}$, \Rightarrow **h = -V.** [VII-30]

Conséquence sur l'enthalpie : $dH = d(U + PV) = d(Q - P \cdot dV) + VdP - PdV = d(Q + VdP)$ avec la forme $\beta(T, P) : \delta Q = C_p \cdot dT + h \cdot dP = C_p \cdot dT - V \cdot dP$, soit $dH = C_p \cdot dT$, résultat conforme à la seconde loi de Joule ; l'enthalpie ne dépend que de la température.

VII.4] Généralisation des quatre fonctions d'état

La présentation précédente des quatre fonctions d'état était limitée à la description des gaz dont la description se rapporte à une équation d'état constituant une relation de contrainte entre trois variables, $\mathbf{f}(\mathbf{P}, \mathbf{V}, \mathbf{T}) = \mathbf{0}$. Pour la description générale d'un système, lorsque différents domaines d'énergie noble sont représentés, comprenant la composante mécanique de compression, chacune des fonctions peut être redéfinie, avec un groupe d'équations de Maxwell associé.

■ VII.4.1 Fonction généralisée Energie interne U

Compte tenu des précédentes définitions, avec \mathbf{X}_i et \mathbf{x}_i désignant respectivement les facteurs de tensions et extensités des énergies considérées, une variation élémentaire s'écrit :

$$dU = T \cdot dS + \sum_{i=1}^N X_i \cdot dx_i . \quad [\text{VII-31}]$$

La famille de relations symétriques de Maxwell correspondante résulte des dérivées croisées :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_{S, xi \neq j} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial S} \right)_{xi} , \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right)_{S, xj \neq i} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{S, xi \neq j} . \quad [\text{VII-32}]$$

Si le système comprend n énergies nobles, il y a autant d'équations de Maxwell pour une variable que de couplages entre la variable thermique et les n énergies. Une famille comporte ainsi un total de $[n.(n+1)/2]$ équations.

■ VII.4.2 Fonction généralisée Enthalpie H

La généralisation de la fonction Enthalpie procède de l'écriture suivante :

$$H = U - \sum_{i=1}^n X_i \cdot x_i . \quad [\text{VII-33}]$$

Une variation élémentaire s'écrit :

$$dH = dU - \sum_{i=1}^n X_i \cdot dx_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot dX_i , \quad \text{soit :} \quad [\text{VII-34}]$$

$$dH = T \cdot dS - \sum_{i=1}^n x_i \cdot dX_i . \quad [\text{VII-35}]$$

Les équations de Maxwell associées ont la forme :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_i} \right)_{S, Xj \neq i} = \left(\frac{\partial x_i}{\partial S} \right)_{xi} , \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right)_{S, xj \neq i} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{S, xi \neq j} . \quad [\text{VII-36}]$$

■ VII.4.3 Fonction généralisée Enthalpie libre F

La généralisation de la fonction Enthalpie libre suit les mêmes raisonnements que les précédents, avec $F = U - T.S$.

$$dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT = T \cdot dS + \sum_{i=1}^N X_i \cdot dx_i - S \cdot dT - T \cdot dS$$

$$dF = -S \cdot dT + \sum_{i=1}^N X_i \cdot dx_i \quad \text{soient les formes de Maxwell associées,} \quad [\text{VII-37}]$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{T, Xj \neq i} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{xi} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right)_{S, xj \neq i} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{S, xi \neq j} \quad [\text{VII-38}]$$

■ VII.4.4 Fonction généralisée Enthalpie libre de Gibbs G (ou énergie libre de Gibbs)

La généralisation de la fonction Enthalpie libre de Gibbs procède de l'écriture suivante :

$$G = H - T.S, \quad \text{soit :}$$

$$dG = dH - T.dS - S.dT = T \cdot dS - \sum_{i=1}^N x_i \cdot dX_i - T \cdot dS - S \cdot dT,$$

$$dG = -S \cdot dT - \sum_{i=1}^N x_i \cdot dX_i. \quad \text{[VII-39]}$$

Les équations de Maxwell associées ont la forme :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, X_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_{X_i}, \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right)_{S, x_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{S, x_{i \neq j}}. \quad \text{[VII-40]}$$

A titre d'exemple, considérons l'exploitation un générateur électrique de force électromotrice E, au sein d'une atmosphère donnée.

$$\sum_{i=1}^N x_i \cdot dX_i = -V \cdot dP + E \cdot dq, \quad \text{[VII-41]}$$

$$dG = -S.dT + V.dP - E.dq. \quad \text{[VII-42]}$$

En conditions isotherme et isobare, une transformation entre deux états notés **1** et **2** présentera une variation d'énergie libre :

$$\Delta G = G_2 - G_1 = -E \cdot \Delta q. \quad \text{[VII-43]}$$

C'est le travail maximum obtensile lié au transfert de charges électriques observé à P et T constante. D'une façon générale, l'énergie libre de Gibbs se présente comme le **travail utile maximal obtensile en conditions isotherme et isobare**. Les deux fonctions énergie libre **F**, et enthalpie libre de Gibbs **G**, sont particulièrement adaptées à l'étude des systèmes non isolés. On recherche alors une formulation simple, dont l'étude peut s'effectuer indépendamment des observables extérieurs au système.

Reprenons à titre d'illustration le cas d'un système réduit à sa seule énergie noble mécanique, où $\delta Q_{\text{éch}}$ désigne le bilan global — où ce qui est comptabilisé résulte des mécanismes réversibles et irréversibles — d'échange de chaleur :

Avec $G = H - T.S$, et $dH = dU + dP.V = (\delta Q_{\text{éch}} - P.dV) + P.dV + V.dP$ soit :

$$dG = \delta Q_{\text{éch}} + V.dP - T.dS + S.dT \quad \text{[VII-44]}$$

Maintenant, si nous supposons une transformation réalisée en **conditions isotherme et isobare** ($dT = 0$, $dP = 0$), alors l'énergie libre de Gibbs se trouve être la fonction la plus adaptée à l'étude du système. En effet, le résultat précédent se simplifie sous une forme explicitant le sens physique de la fonction :

$$dG = \delta Q_{\text{éch}} - T.dS \quad \text{[VII-45]}$$

Le produit $T.dS$ est représentatif de l'analyse de variation d'entropie toujours calculée au sens de la réversibilité. Le second principe dispose $dS_{\text{var}} = dS_{\text{éch}} + \delta S_{\text{gén}}$, soit :

$$T.dS = \delta Q_{\text{éch}} + T \cdot \delta S_{\text{gén}}, \quad \text{où systématiquement ; } \delta S_{\text{gén}} \geq 0. \quad \text{[VII-46]}$$

$$\text{Ainsi ; } dG = -T \cdot \delta S_{\text{gén}} \leq 0. \quad \text{[VII-47]}$$

De fait, pour toute transformation envisagée sur un système en conditions isotherme et isobare, les possibilités d'évolution se résument à :

- $\Delta G < 0$: la transformation est envisageable,
- $\Delta G = 0$: la transformation est réversible,
- $\Delta G > 0$: la transformation est physiquement impossible.

Ainsi l'enthalpie libre de Gibbs constitue le **potentiel chimique des transformations isothermes et isobares**. Au cours d'une réaction, ce potentiel évolue et converge vers sa valeur minimale. Par exemple, au cours d'un changement de phase, $\Delta G \leq 0$. La **figure VII-1** illustre la cuvette de potentiel associée à une transformation possible. Entre deux états de la transformation, l'énergie libre de Gibbs ne peut que diminuer, présentant ainsi une certaine analogie avec un potentiel mécanique.

Les mêmes considérations (et conséquences) peuvent être directement reprises vis-à-vis de l'étude de l'énergie libre **F**, dont l'emploi est indiqué lors de transformations isothermes et isochores.

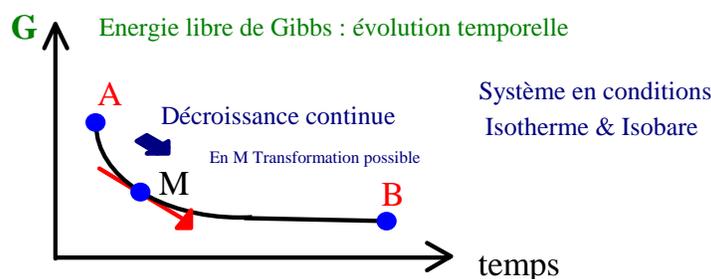


Figure VII-1 : Evolution autorisée du potentiel de Gibbs par le second principe

■ VII.4.5 Propriétés des quatre fonctions d'état

Les ouvrages classiques^[8,11] donnent le nom de **potentiels thermodynamiques** aux quatre fonctions U, H, F et G. Toutes ces fonctions sont homogènes à des énergies, elles s'expriment en joules, et présentent donc un caractère extensif. Ainsi, chaque fonction est proportionnelle à la masse du système qu'elle décrit. Chaque potentiel thermodynamique peut être défini à partir de ses variations élémentaires, dont l'intégration conduit à une valeur définie à une constante près. Il est ainsi possible d'associer à la fonction un **état de référence**. Cet état est le plus souvent fixé par les conventions suivantes :

- Le zéro de l'énergie interne est fixé par la condition $[H = U + P.V = 0]$ pour chaque élément chimique considéré dans son état stable à **298,15 K** (soit **25°C**) à la pression d'une atmosphère. Nous verrons en seconde année que la métrologie de l'hygrométrie choisit le **0°C** pour établir ses diagrammes de mesure (diagrammes psychrométriques).
- L'entropie est considérée nulle pour chaque élément dans son état cristallin stable à **0 K**. Cette proposition constitue le principe de **Nernst** encore appelé **Troisième principe de la thermodynamique**.

Remarque : Si, comme énoncé précédemment, chaque potentiel thermodynamique peut être défini à partir de ses variations élémentaires, il est d'usage (axiomatique) de présenter les fonctions **H**, **F** et **G** comme construites par transformations de Legendre autour des couples de variables naturelles choisies pour la description du système. Nous n'étendrons pas ces considérations plus avant, compte tenu de la modeste portée de ce document, mais voici pour mémoire la définition d'une transformation de **Legendre** :

Si $y = f(x)$ est une fonction d'une variable réelle admettant une dérivée $f'(x)$, sa transformée de Legendre est par définition la fonction $Y = f(x) - x \cdot f'(x)$. Les thermodynamiciens démontrent par exemple que l'énergie libre F est la transformée de Legendre de l'énergie interne U , considérant l'entropie S pour variable.

VII.5] Propriété générale des gaz réels

L'existence d'une équation d'état satisfaisant à la description expérimentale conduit à une relation de contrainte entre les variations relatives de ses variables observables. Le présent paragraphe a pour objet la mise en évidence de la relation cyclique de Ridge fréquemment rencontrée dans la résolution de problèmes académiques compte tenu de son importance conceptuelle.

■ VII.5.1 La relation cyclique de Ridge

L'équation d'état relative au gaz peut s'exprimer :

$$f(P, V, T) = 0, \quad \Rightarrow df = 0 = f'(P) \cdot dP + f'(V) \cdot dV + f'(T) \cdot dT. \quad [\text{VII-48}]$$

Chaque écart de variable peut être ré-écrit, par exemple : $dP = -\frac{f'(V)}{f'(P)} - \frac{f'(T)}{f'(P)}$. [VII-49]

Il est également possible d'écrire l'équation d'état sous plusieurs formes complémentaires :

$$P=f_1(V, T) \quad \Rightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot dT, \quad [\text{VII-50}]$$

$$V=f_2(P, T) \quad \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dT, \quad [\text{VII-51}]$$

$$T=f_3(P, V) \quad \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot dV. \quad [\text{VII-52}]$$

La relation cyclique de Ridge peut se démontrer de diverses façons, dont la suivante constitue un exemple simple : prenons par exemple la dernière écriture Eq.VII-52, sur la température et imposons une **condition isotherme** ($dT = 0$), en divisant l'équation par un écart donné en pression dP . Il vient :

$$0 = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \text{ soit } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V, \text{ d'où :} \quad [\text{VII-53}]$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1. \quad \text{Relation cyclique de Ridge} \quad [\text{VII-54}]$$

Une condition isoparamétrique imposée sur les autres variables permet une démonstration similaire. Une autre approche, moins élégante, consiste à identifier Eq.VII-49 à Eq.VII-50 puis écrire des formes équivalentes à Eq.VII-49 pour dV et dT et les identifier respectivement à Eq.VII-51 et Eq.VII-52. Le produit cyclique des trois différentielles vérifie alors la relation de Ridge.

VII.6] Application de l'enthalpie libre de Gibbs à l'étude des propriétés d'un système comprenant un condensateur disposé dans une enceinte sous pression

La généralisation étudiée précédemment permet d'établir diverses propriétés manifestées par des couplages entre grandeurs physiques. Le présent exemple permet de définir les quatre fonctions **U**, **H**, **F**, **G**. En effet, un condensateur chargé sous une différence de potentiel \mathcal{V} fixée, et inséré dans une enceinte dont la pression **P** est ajustable, donne lieu à une analyse exploitant nos considérations thermodynamiques. Une variation élémentaire de l'énergie interne s'exprime :

$$dU = T \cdot dS + \sum_{i=1}^N X_i \cdot dx_i, \quad \text{avec deux formes d'énergies nobles :} \quad [\text{VII-55}]$$

$$\sum_{i=1}^N X_i \cdot dx_i = dW_1 + dW_2, \quad \text{où } dW_1 = \mathcal{V} \cdot dq \text{ pour l'énergie électrique,}$$

$$\text{et } dW_2 = -V \cdot dP \text{ pour l'énergie mécanique.} \quad [\text{VII-56}]$$

$$\text{Ainsi, } dU = T \cdot dS + \mathcal{V} \cdot dq - V \cdot dP. \quad [\text{VII-57}]$$

La **figure VII-2** donne une illustration du système dont les divers paramètres présenteront une interdépendance en termes de relations de contraintes définies par les relations symétriques de Maxwell.

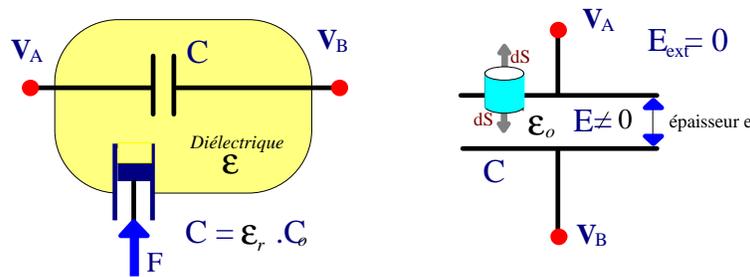


Figure VII-2 : Interdépendance des observables d'un système thermodynamique

Le théorème de la divergence [Eq.II-5] appliqué au volume élémentaire englobant une portion de l'électrode (cf. **figure VII-2**) conduit à l'expression de Gauss :

$$\iint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{\Delta q}{\epsilon_0} = E \cdot dS = C_0 \cdot V / \epsilon_0, \quad \text{avec } V = |\vec{E}| \cdot e, \quad [\text{VII-58}]$$

$$\text{d'où, en négligeant les effets de bord : } C_0 = \epsilon_0 \cdot S / e. \quad [\text{VII-59}]$$

C_0 désigne la capacité du condensateur dont les électrodes sont dans le vide. Si l'ensemble est disposé dans un milieu de permittivité relative différente de celle du vide (soit $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$), la capacité du condensateur sera affectée de telle sorte que $C = \epsilon \cdot S / e$, d'où :

$$C = \epsilon_r \cdot C_0. \quad [\text{VII-60}]$$

De fait, la permittivité d'un milieu diélectrique est une fonction de sa densité ρ , en raison de la relation établie par Lorentz :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = cste \cdot \rho. \quad [\text{VII-61}]$$

D'autre part, les grandeurs intensives **P** et **T** affectent la valeur de la densité au travers d'une équation de comportement du type équation d'état :

$$\rho = f(P, T) \quad \text{et par conséquent, } \epsilon_r = f(\mathbf{P}, \mathbf{T}). \quad [\text{VII-62}]$$

Cette dépendance est une indication sur la choix de la fonction d'état la mieux adaptée à l'étude envisagée, à savoir l'enthalpie libre de Gibbs.

L'influence des variables d'état peut s'exprimer :

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial P}\right)_T \neq 0, \text{ et } \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_P \neq 0. \quad [\text{VII-63}]$$

Il importe maintenant de trier l'ensemble des observables du système pour choisir les variables descriptives, et justifier l'emploi judicieux de l'une des quatre fonctions d'état. Enfin, les relations de Maxwell associées à la fonction exprimeront les couplages entre variables descriptives du système. Les fonctions sont toutes bâties à partir de l'énergie interne ;
 $dU = T.dS + \mathcal{Z}.dq - V.dP$: Cette fonction mentionne l'ensemble des variables.

Soient les six variables : **T, S, \mathcal{Z} , q, P, V.**

Ces variables peuvent être rangées par couples d'observables conjuguées à leur domaine énergétique respectif en termes de [intensité \mathbf{X}_i , extensité \mathbf{x}_i] : [**T,S**] pour le domaine thermique, [**\mathcal{Z} ,q**] pour le domaine électrique, [**P,V**] pour le domaine mécanique.

Remarque : les produits ($\mathbf{X}_i, \mathbf{x}_i$) constituent en tant que tels des fonctions d'état dont les variations énergétiques traduisent implicitement un stockage ou une conversion ; par exemple, pour l'électricité, $d(\mathcal{Z}.q) = \mathcal{Z}.dq + q.d\mathcal{Z}$, le premier terme résulte d'un apport par conversion, le second d'un stockage (dans le cas de l'écartement des électrodes, le travail mécanique nécessaire constitue encore une conversion).

Le choix des variables est fixé par le critère expérimental d'accès le plus facile : ce sont ainsi les **grandeurs intensives** qui constituent l'objet du choix le plus pertinent. Nous avons vu que dans cette perspective, il convient de recourir à la fonction enthalpie libre de Gibbs **G**. Ainsi la relation Eq.VII-42 peut être reformulée :

$$dG = V.dP - S.dT - \mathcal{Z}.dq. \quad [\text{VII-64}]$$

Les trois conditions isoparamétriques particulières sont illustrées par les trois relations symétriques de Maxwell issues de la différentiation totale exacte de la fonction **G**.

- Condition Equipotentielle ($\mathcal{Z} = V_A - V_B = \text{cste}$)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, V_A - V_B} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, V_A - V_B} \quad [\text{VII-65}]$$

Cette relation relie la dilatation à potentiel constant avec l'effet thermique ($T.dS$) du à la pression. Ici, l'étude est identique à celle du système purement mécanique en l'absence du condensateur.

- Condition Isobare ($P = \text{cste}$)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial(V_A - V_B)}\right)_{P, T} = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{P, V_A - V_B} \quad [\text{VII-66}]$$

Ce résultat traduit le couplage entre l'effet thermique et la charge du condensateur dont la valeur s'écrit ; $q = C_0.(V_A - V_B) = \varepsilon_r \cdot C_0.(V_A - V_B)$ soit ; [VII-67]

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{P, V_A - V_B} = C_0 \cdot (V_A - V_B) \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_{P, V_A - V_B} \quad [\text{VII-68}]$$

Notons $\mathbf{v} = (V_A - V_B)$, et supposons une transformation finie **isobare et isotherme** où l'on élève la charge du condensateur de $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ à $\mathbf{v} = \mathbf{E}$.

$$\text{Avec } \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_{P,T} = C_0 \cdot v \cdot \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_{P,v}, \quad \text{l'intégration conduit à :} \quad [\text{VII-69}]$$

$$\Delta S = \frac{1}{2} C_0 \cdot E^2 \cdot \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_P, \quad \text{avec } dQ = T_{\text{cste}} \cdot \Delta S, \quad [\text{VII-70}]$$

$$\Delta Q = \frac{1}{2} C_0 \cdot E^2 \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_P. \quad [\text{VII-71}]$$

Cette relation traduit la valeur d'un échange thermique lié au processus de charge du condensateur au sein du diélectrique. Lors de sa mise sous tension, le condensateur absorbe une quantité de chaleur liée aux propriétés de son diélectrique. Ce résultat est vérifié par l'expérience.

- Condition Isotherme (T = cste)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial (V_A - V_B)} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial q}{\partial P} \right)_{T,V_A - V_B} \quad [\text{VII-72}]$$

Nous considérerons pour cette relation la même transformation que la précédente, en condition simultanément isotherme et isobare. Le second membre s'exprime avec :

$$\left(\frac{\partial q}{\partial P} \right)_{T,V_A - V_B} = C_0 \cdot (V_A - V_B) \cdot \left(\frac{\partial \epsilon_0}{\partial P} \right)_T. \quad [\text{VII-73}]$$

Comme précédemment, notons $v = (V_A - V_B)$, et supposons que la transformation finie d'élévation de la charge du condensateur de $v = \mathbf{0}$ à $v = \mathbf{E}$ est isobare et isotherme.

$$\frac{dV}{dv} = -C_0 \cdot v \cdot \left(\frac{\partial \epsilon_0}{\partial P} \right)_T, \quad \text{soit en intégrant : } \Delta V = -\frac{1}{2} C_0 \cdot E^2 \cdot \left(\frac{\partial \epsilon_0}{\partial P} \right)_T. \quad [\text{VII-74}]$$

Lors de la mise sous tension, le volume de l'électrolyte diminue : c'est le phénomène d'électrostriction.

■ Conclusion quant au chapitre VII

En conclusion, les trois types de couplages étudiés relèvent des trois paires de variables, $[\mathbf{T}, \mathbf{S}]$ pour le domaine thermique, $[\mathcal{T}, \mathbf{q}]$ pour le domaine électrique et $[\mathbf{P}, \mathbf{V}]$ pour le domaine mécanique. Il apparaît que la variation de tension du domaine électrique entraîne la circulation des extensités des deux autres domaines, avec $\Delta Q = \mathbf{T} \cdot d\mathbf{S}$ en termes d'écoulement de chaleur, et $-\Delta V$ au sens du phénomène d'électrostriction.

Ainsi, l'étude thermodynamique des systèmes multivariables permet de prévoir des propriétés de couplage *a priori* indécélables entre les grandeurs physiques impliquées.



CHAPITRE VIII

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DES SYSTÈMES OUVERTS

Faute grave

Il est aussi désagréable de mentir à ceux que l'on aime que de renverser un verre d'excellent vin... A la culpabilisation viennent se rajouter des taches, le plus souvent indélébiles.

Mimile, *Livre V*, 2003

VIII.1] Prise en compte des constituants du système

Nous considérerons dans ce chapitre les systèmes dits ouverts, c'est-à-dire capables d'échanger de la chaleur, du travail et de la matière, au sens de la **figure VIII-1**.

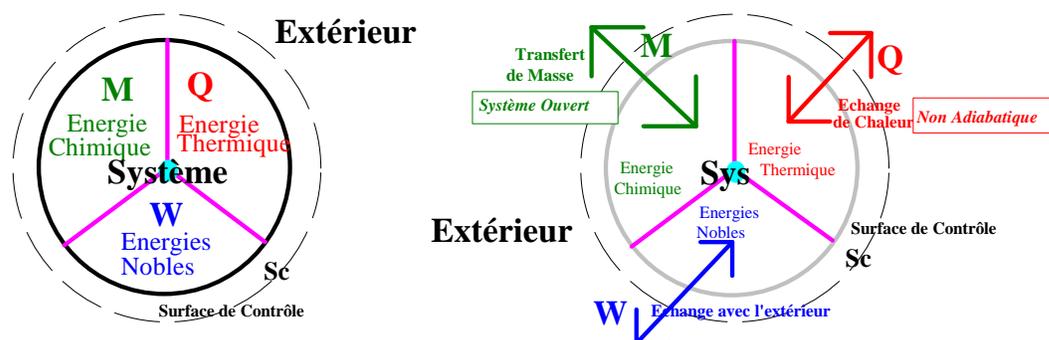


Figure VIII-1 : Le système ouvert peut échanger trois entités

1• Energie interne U

La fonction énergie interne U présente la particularité d'être l'objet d'une forme différentielle où toutes les extensivités des énergies impliquées figurent en termes de variations élémentaires. La relation Eq.IV-35, mentionnée au chapitre III, s'applique à un système comprenant diverses espèces chimiques, au nombre de n . Lorsque la seule autre énergie noble est de type mécanique, une variation élémentaire de l'énergie interne s'exprime :

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i \quad , \quad [\text{VIII-1}]$$

où N_i désigne le nombre de moles de constituant de l'espèce i présente dans le système (N_i peut aussi représenter la masse du constituant, si mention en est faite). Ainsi, l'énergie interne est décrite à l'aide d'une relation où les observables sont systématiquement les extensivités du système :

$$U = f(S, V, N_i) \quad [\text{VIII-2}]$$

Le potentiel chimique, grandeur intensive conjuguée à l'énergie chimique se définit en termes d'énergie associée à une quantité donnée exprimée en moles (ou quelquefois en grammes) :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{N_j, S, V} \quad . \quad (\text{en J/mol}) \quad [\text{VIII-3}]$$

Une étude optimale du système est assujettie à un choix judicieux des variables descriptives, ce dernier étant guidé par le critère d'accessibilité à la mesure. Les considérations expérimentales conduisent à choisir les deux variables intensives P et T, ainsi que la variable extensive N_i , pour des raisons d'accès au dosage quantitatif de la chimie. Ces variables indépendantes nous conduiront à étendre la définition de l'enthalpie libre de Gibbs, après avoir spécifié l'expression des autres fonctions, enthalpie et énergie libre.

2• Enthalpie du système : $H = U + P \cdot V$

Selon Eq.VIII-1, une variation élémentaire de l'enthalpie s'écrit :

$$dH = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i + V \cdot dP + P \cdot dV \quad , \quad \text{soit :}$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i \quad . \quad [\text{VIII-4}]$$

L'enthalpie a recours aux variables, $H = f(S, P, N_i)$. [VIII-5]

3• Energie libre du système : $F = U - T \cdot S$

Reprenant la relation Eq.VIII-1, une variation élémentaire de l'énergie libre s'exprime :

$$dF = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i - T \cdot dS - S \cdot dT \quad , \text{ soit :}$$

$$dF = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i \quad . \quad [\text{VIII-6}]$$

L'énergie libre a recours aux variables, $F = f(T, V, N_i)$. [VIII-7]

4• Enthalpie libre de Gibbs : $G = H - T \cdot S$

La forme différentielle découle de la relation Eq.VIII-4, avec :

$$dG = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i - S \cdot dT - T \cdot dS \quad \text{soit :}$$

$$dG = +V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i \quad [\text{VIII-8}]$$

L'enthalpie libre de Gibbs a recours aux variables, $G = f(P, T, N_i)$. [VIII-9]

■ VIII.1.1 Une définition plurale du potentiel chimique

Les quatre résultats précédents permettent d'attribuer simultanément autant de définitions et de sens physiques au potentiel chimique, facteur de tension de l'énergie chimique. En effet, selon Eq.VIII-3, Eq.VIII-4, Eq.VIII-6, et Eq.VIII-8 :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{N_j, S, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{N_j, S, P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{N_j, T, V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_j, T, P} \quad [\text{VIII-10}]$$

La pratique montre qu'il convient de ne retenir que la dernière forme, relative à l'enthalpie libre de Gibbs. Il importe donc de retenir :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_j, T, P} \quad \text{avec ; } dG = +V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i \quad [\text{VIII-11}]$$

VIII.2] Introduction à la relation de Gibbs-Duheim

■ VIII.2.1 Potentiel chimique et énergie libre de Gibbs

En supposant la quantification des constituants d'un système effectuée en moles, l'énergie libre de Gibbs peut faire l'objet d'une comptabilisation. A cet effet, imaginons la coexistence de deux systèmes ouverts, de composition rigoureusement identique, mais de tailles très différentes. D'autre part, ces deux systèmes sont assujettis à d'égales valeurs de pression et de température, valeurs considérées invariantes. Ainsi tout se passe comme si le second système était un tout petit extrait du premier. Pour chaque constituant on peut écrire :

$$\frac{N_j(1)}{N_j(2)} = \varepsilon \ll 1 \quad [\text{VIII-12}]$$

L'ensemble est illustré par la **figure VIII-2**, avant de mélanger le second système dans le premier, au cours d'une opération isobare et isotherme.

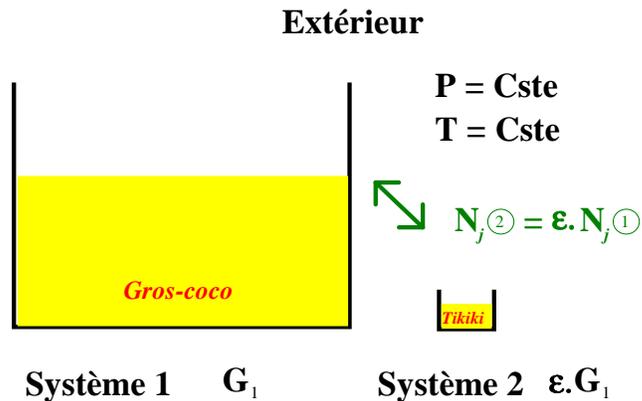


Figure VIII-2 : Système composite permettant de définir le potentiel chimique

Après avoir effectué le mélange de ces deux systèmes présentant une composition identique, l'enthalpie libre G_1 du premier système s'accroît du fait de l'apport de matière par le contenu du second système. Cette fonction d'état à caractère énergétique, tout comme les trois autres (U , H et F), présente la propriété d'être extensive : G_1 est donc une fonction linéaire de la quantité de matière contenue dans le système, et devient après mélange :

$$G'_1 = G_1 + dG_1 = G_1 + \epsilon \cdot G_1, \quad \text{avec } \epsilon \text{ propre au second système.} \quad [\text{VIII-13}]$$

Puisque de façon générale la relation Eq.VIII-8 caractérise une variation élémentaire, la double condition isotherme et isobare fixe l'accroissement d'enthalpie libre :

$$dG = +V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i \Rightarrow dG = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i \quad [\text{VIII-14}]$$

La définition de l'enthalpie libre à pression et température constantes découle immédiatement de ce résultat. En effet :

$$dG = \epsilon \cdot G_1 = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot \epsilon \cdot N_i \Rightarrow \boxed{G = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot N_i \text{ (J)}} \quad [\text{VIII-15}]$$

L'enthalpie libre de Gibbs d'un mélange idéal de constituants résulte de la somme du produit du nombre de moles de chaque constituant par le potentiel chimique de l'espèce considérée. Sur un plan pratique, il apparaît que le potentiel chimique μ_i d'un constituant donné peut se définir comme l'enthalpie libre d'une seule mole de ce constituant : il est ainsi naturel de noter :

$$g_i = \mu_i \quad [\text{Enthalpie libre molaire du constituant "i"}] \quad [\text{VIII-16}]$$

Remarques :

- L'enthalpie libre molaire résulte du rapport de deux grandeurs extensives et se présente donc comme une grandeur intensive descriptive de l'état local du système. Il ne peut en être autrement au sens où nous avons présenté le potentiel chimique comme facteur de tension conjugué au domaine énergétique chimique. La relation Eq.VIII-8 peut bien sûr être présentée :

$$dG = +V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^n g_i \cdot dN_i \quad [\text{VIII-17}]$$

De fait, l'apport d'une quantité dN_i d'un constituant donné en conditions isotherme et isobare, entraîne un apport d'enthalpie libre :

$$dG_i = \mu_i \cdot dN_i = g_i \cdot dN_i \quad \text{[VIII-18]}$$

• Il convient toutefois de souligner la nature idéale d'un mélange considéré dans les termes précédents. L'interaction entre constituants peut altérer l'aspect linéaire de la comptabilisation au sens de la relation Eq.VIII-15. Par exemple, si vous désirez vous préparer un apéritif maison en mélangeant quelques extraits (naturels, certes ;-)) de plantes avec de l'eau et de l'alcool éthylique (titrage **Gay-Lussac** significatif), vous observerez que le volume global du mélange est inférieur à la somme des volumes des constituants. A ce titre (sans mauvais jeu de mot), la description énergétique de votre apéritif sera sensiblement plus complexe que celle apportée par l'enseignement de ce modeste document.

VIII.2.2 La relation de Gibbs-Duheim-Mayules (ou encore de Gibbs-Duheim)

Nous avons défini au paragraphe précédent l'enthalpie libre molaire d'un constituant intégré dans un composé :

$$G = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot N_i \quad \text{[Eq.VIII-15]} \quad \text{(en Joules)}$$

La démonstration effectuée mentionnait un processus de mélange effectué à pression et température maintenues constantes. Cependant en termes de fonction d'état, une fois exprimée la définition de l'enthalpie libre du système réduit à ses constituants, la définition s'accommode d'éventuelles variations des paramètres de l'environnement. Ainsi, il est possible de décrire une variation élémentaire de l'enthalpie libre en combinant les résultats des Eq.VIII-15 et Eq.VIII-8. En effet, selon Eq.VIII-5 :

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i + \sum_{i=1}^n N_i \cdot d\mu_i, \quad \text{résultat identifiable à :} \quad \text{[VIII-19]}$$

$$dG = +V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i, \quad \text{d'où il résulte :}$$

$$\sum_{i=1}^n N_i \cdot d\mu_i + S \cdot dT - V \cdot dP = 0. \quad \text{[Relation de Gibbs Duheim Mayules]} \quad \text{[VIII-20]}$$

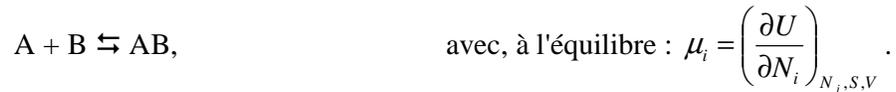
Soit encore $\mu_i = f(\mathbf{T}, \mathbf{P})$. La relation précédemment établie constitue un résultat particulièrement riche de sens pour la compréhension du comportement des systèmes physico-chimiques.

Pour le cas particulier d'une condition simultanément isotherme et isobare, la **relation de Gibbs-Duheim** se simplifie ainsi :

$$\sum_{i=1}^n N_i \cdot d\mu_i = 0. \quad \text{[VIII-21]}$$

Le sens de ce résultat réside dans le fait que les variations de potentiels chimiques des constituants se compensent dans une évolution à pression et température constantes. Ou encore, en intégrant le résultat obtenu, la somme des potentiels chimiques reste invariante (constante).

Une telle situation peut être représentée par l'exemple suivant, relatif à l'équilibre entre les trois constituants coexistant après la réaction chimique suivante :



Entre deux instants, $\partial U_A + \partial U_B = \partial U_{AB}$, soit $\frac{d}{dt} (\sum \partial U_{A,B,AB}) = 0$.

Une autre façon d'exprimer la **relation de Gibbs Duheim** à pression et température constante [Eq.VIII-21], consiste à faire apparaître les fractions molaires (ou titrages) de chaque composant présent au sein du système. En effet, cette notion est très fréquemment utilisée au sens d'une concentration molaire relative d'un constituant parmi les autres. A cet effet, il convient de noter :

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \text{ fraction molaire (ou titre) du composant "i"} \quad \text{[VIII-22]}$$

Il suffit de diviser le développement de la relation Eq.VIII-21 par $\sum N_i$ pour obtenir :

$$\sum_{i=1}^n x_i \cdot d\mu_i = 0. \quad \text{[VIII-23]}$$

Sous forme intégrée, la somme des produits de chaque potentiel par le titrage respectif de son espèce constitue un invariant du système.

VIII.3] Détermination du potentiel chimique d'un mélange de gaz

La détermination du potentiel chimique d'une espèce donnée revient à la recherche de l'enthalpie libre molaire de l'espèce considérée localement au sein du système. Dans un but de simplification, on cherchera toujours à se rapprocher du schéma défini par le modèle du gaz parfait.

■ VIII.3.1 Le potentiel chimique d'un gaz parfait

Pour cette détermination, nous considérerons une mole de gaz parfait pour appliquer la définition de l'enthalpie de Gibbs :

$$g = H_{(1 \text{ mole})} - T \cdot S_{(1 \text{ mole})} . \quad \text{[VIII-24]}$$

Les deux grandeurs, Enthalpie **H**, et Entropie **S**, peuvent alors faire respectivement l'objet d'un calcul basé sur l'intégration d'une variation élémentaire de l'état du système.

• Recherche de l'enthalpie

Ayant défini l'enthalpie de telle manière que : $H = U + P \cdot V$ [Eq.IV-80], où, en termes de fonctions d'état, $dU = T \cdot dS - P \cdot dV$. Une variation élémentaire s'écrit :

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP = T \cdot dS + V \cdot dP \text{ [Eq.VII-4], avec en toutes circonstances :}$$

$$\delta Q = T \cdot dS \text{ (chaleur globale d'échange et d'irréversibilité).}$$

Nous avons étudié, au chapitre VII, trois expressions descriptives adaptées à cette grandeur permettant la détermination des coefficients calorimétriques. A l'instar de la construction de l'enthalpie libre de Gibbs, nous choisissons la forme basée sur la pression et la température, au travers de la relation Eq.VII-18. Soit, forme $\beta(T,P)$: $\delta Q = C_p \cdot dT + h \cdot dP$.

Il suffit maintenant de ré-exprimer la variation d'enthalpie avec cette forme :

$$dH = \delta Q + VdP = C_p \cdot dT + h \cdot dP + V \cdot dP = C_p \cdot dT + (h + V) \cdot dP . \quad [\text{VIII-25}]$$

L'étude des coefficients calorimétriques a abouti par ailleurs à la relation Eq.VII-42, qu'il conviendra d'appliquer à notre mole de gaz parfait, pour laquelle $V = R \cdot T/P$:

$$h = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) . \quad [\text{Deuxième relation de Clapeyron : Eq.VII-42}]$$

Comme nous l'avons déjà vu (Ch.VII, Eq.VII-49, et Ch.IV, Eq.IV-83), il apparaît immédiatement que pour le gaz parfait, $h = -V$, et que la variation élémentaire de son enthalpie se réduit à :

$$dH = C_p \cdot dT . \quad [\text{VIII-26}]$$

Cette relation traduit en fait la seconde loi de Joule (Eq.IV-83). Considérant la chaleur spécifique comme une fonction de la température, dH peut être intégrée de telle sorte que :

$$H = H_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p \cdot dT , \quad \text{où } H_{(T_0)} \text{ se définit par une condition de référence.} \quad [\text{VIII-27}]$$

• Recherche de l'entropie

C'est encore en considérant l'échange élémentaire de chaleur précédent, exprimé en fonction de P et T (adapté à la description énergétique selon Gibbs), que la multiplication par le facteur intégrant ($1/T$) conduira à la variation élémentaire de l'entropie. En effet :

forme $\beta(T,P)$: $[\delta Q = C_p \cdot dT + h \cdot dP] \times (1/T) = dS$, Soit :

$$dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT + \frac{h}{T} \cdot dP , \quad \text{avec : } h/T = -V/T = -R/P . \quad [\text{VIII-28}]$$

Nous avons bien maintenant une expression aisément intégrable, exclusivement fonction de T et P , et conforme à la description de l'enthalpie libre de Gibbs :

$$dS = C_p \cdot \frac{dT}{T} - R \cdot \frac{dP}{P} . \quad [\text{VIII-29}]$$

L'entropie s'exprime alors :

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T C_p \cdot \frac{dT}{T} - R \cdot \text{Log} \frac{P}{P_0} . \quad [\text{VIII-30}]$$

• Détermination de l'enthalpie libre de Gibbs

Les résultats sur l'enthalpie et l'entropie, faisant respectivement l'objet des relations Eq.VIII-27 et Eq.VIII-30, vont permettre de développer l'enthalpie libre molaire :

$$\begin{aligned} \mathbf{g} = \mathbf{H}_{(1 \text{ mole})} - T \cdot \mathbf{S}_{(1 \text{ mole})} &= H_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p \cdot dT - T \cdot \left[S_0 + \int_{T_0}^T C_p \cdot \frac{dT}{T} - R \cdot \text{Log} \frac{P}{P_0} \right], \\ g &= H_{T_0} - T \cdot S_0 + \int_{T_0}^T C_p \cdot dT - T \cdot \int_{T_0}^T C_p \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot T \cdot \text{Log} \frac{P}{P_0} . \end{aligned} \quad [\text{VIII-31}]$$

Les termes de ce résultat peuvent encore être présentés comme la somme de deux termes, respectivement fonctions d'une part des conditions de référence et de la température, et d'autre part de la pression :

$$g = \left[H_{T_0} - T \cdot S_0 + \int_{T_0}^T C_p \cdot dT - T \cdot \int_{T_0}^T C_p \cdot \frac{dT}{T} \right] + R \cdot T \cdot \text{Log} \frac{P}{P_0} . \quad [\text{VIII-32}]$$

On notera que S_0 ne dépend que de la température de référence, le gaz étant parfait.

Le terme entre crochets peut alors être noté $R.T.\psi_{(T)}$, où $\psi_{(T)}$ désigne une fonction caractéristique du gaz ; l'enthalpie libre molaire s'écrit :

$$g = R \cdot T \cdot \left(\Psi_{(T)} + \text{Log} \frac{P}{P_0} \right). \text{ (en J/mol) [potentiel chimique d'un gaz parfait]} \quad [\text{VIII-33}]$$

Remarque : la forme précédente est explicitée de façon plus condensée dans certains ouvrages, en reportant le terme $(-\text{Log}P_0)$ dans la fonction de référence, avec pour résultat :

$$g = R \cdot T \cdot (\Phi_{(T)} + \text{Log}P). \quad [\text{VIII-34}]$$

Nous n'adopterons pas cette présentation, en raison de sa maladresse vis-à-vis de l'équation aux dimensions, où $\text{Log}(P)$ devrait alors se présenter de manière adimensionnelle. Le choix métrologique de l'unité P_0 se porte généralement sur l'atmosphère, et le rapport $a = P/P_0$ est qualifié d'**activité du gaz**. L'activité est donc une grandeur sans dimension.

VIII.3.2 Potentiel chimique des constituants d'un mélange de gaz parfaits

Il est maintenant possible d'affecter un potentiel chimique à chaque constituant d'un mélange de gaz parfaits. A cet effet, nous allons considérer un système ouvert, contenant c constituants. La pression globale du système participe de l'ensemble des constituants, et le mélange des gaz parfaits étant lui-même un gaz parfait — compte tenu des hypothèses de définition quant aux interactions entre les éléments (cf. Chap. IV) —, on peut écrire vis-à-vis de l'ensemble du volume occupé :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad \text{où } n = \sum_{i=1}^c N_i. \quad \text{Ainsi :} \quad [\text{VIII-35}]$$

$$P = \sum_{i=1}^c N_i \cdot \frac{R \cdot T}{V} = \sum_{i=1}^c P_i, \quad \text{où } P_i \text{ est appelée pression partielle.} \quad [\text{VIII-36}]$$

Le résultat précédent exprime la loi de **Dalton**, selon laquelle chacun des gaz participe à la pression totale du mélange en raison de son nombre de moles au sein du mélange. Ainsi, chaque gaz se comporte comme si il était seul dans le volume total avec sa propre pression partielle. Son potentiel chimique, qui est aussi son enthalpie libre molaire s'exprime alors :

$$\mu_i = g_i = R \cdot T \cdot \left(\Psi_{i(T)} + \text{Log} \frac{P_i}{P_0} \right). \quad [\text{VIII-37}]$$

Dans cette expression, ψ_i dépend de la nature du gaz en tant que fonction caractéristique de ce gaz. C'est essentiellement une fonction de sa chaleur spécifique, et en tant que gaz parfait la distinction ne se fera qu'en termes de "polyatomicité".

Remarque : Dans la relation Eq.VIII-37, la pression partielle se rapporte à l'endroit où se situe le gaz, au sens d'une grandeur locale, au sens de la figure VIII-3 relative au mélange de deux gaz.

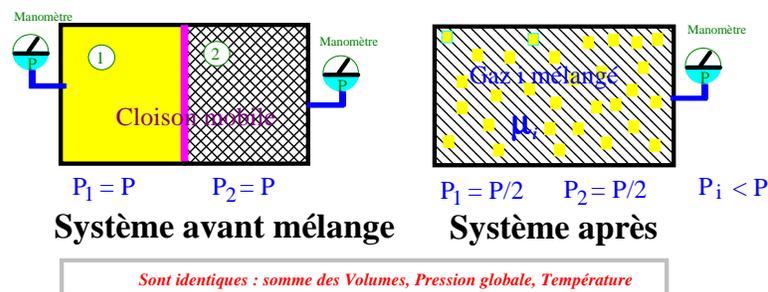


Figure VIII-3 : Exemple d'évaluation d'une pression partielle

VIII.3.3 Potentiel chimique du gaz seul ou en mélange à une pression P donnée

Imaginons les deux situations suivantes, où l'un des constituants occuperait seul ou en mélange, à pression P, le volume disponible d'une enceinte donnée.

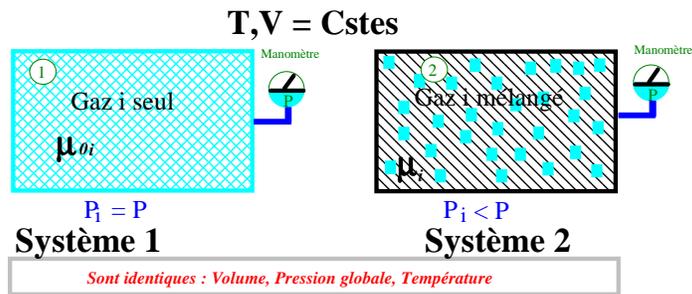


Figure VIII-4 : Potentiel chimique d'un gaz parfait en mélange

Dans le volume de l'enceinte, dans les deux situations un manomètre indiquerait une même pression notée P.

- *Première situation : gaz i seul, à pression P*

Si l'espèce notée "i" se présente seule, alors sa pression partielle est égale à la pression globale et nous noterons $P_i = P$. Son potentiel chimique sera noté μ_{0i} . Compte tenu de la relation Eq.VIII-37 :

$$\mu_{0i} = R \cdot T \cdot \left(\Psi_{i(T)} + \text{Log} \frac{P}{P_0} \right). \quad [\text{Eq.VIII-37-bis}]$$

- *Deuxième situation : gaz i en mélange à pression P*

Le gaz n'est plus maintenant que représenté par sa pression partielle inférieure à la pression totale. Son potentiel chimique s'exprime alors :

$$\mu_i = R \cdot T \cdot \left(\Psi_{i(T)} + \text{Log} \frac{P_i}{P_0} \right). \quad [\text{Eq.VIII-37-ter}]$$

La différence entre les deux relations permet d'exprimer le potentiel chimique de l'espèce considérée en mélange par rapport à celui présenté à l'état pur.

$$\mu_i - \mu_{0i} = R \cdot T \cdot \text{Log} \frac{P_i}{P} < 0. \quad [\text{VIII-38}]$$

Bien que cette grandeur soit un contenu énergétique rapporté à une mole de l'espèce, il apparaît que le potentiel chimique du constituant en mélange est inférieur à celui du constituant présent à l'état pur. En pratique, il convient de re-exprimer la relation Eq.VIII-38 ainsi :

$$\mu_i = \mu_{0i} + R \cdot T \cdot \text{Log} \frac{P_i}{P}. \quad [\text{VIII-39}]$$

Le rapport P_i/P exprime la **fraction molaire** du constituant i au sein du mélange. En effet ;

Pour l'ensemble : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, avec ; $n = \sum_{i=1}^c N_i$.

Pour le gaz "i" : $P_i \cdot V = N_i \cdot R \cdot T$.

En divisant l'une par l'autre ces deux dernières expressions, le rapport de la pression partielle sur la pression totale constitue la fraction molaire de l'espèce i, grandeur encore appelée **x_i , titre du constituant i au sein du mélange**.

$$x_i = \frac{P_i}{P} = \frac{N_i}{n} \quad \text{[VIII-40]}$$

En règle générale, l'expression du potentiel chimique du gaz **i** s'écrira de deux façons :

$$\mu_i = \mu_{0i} + R \cdot T \cdot \text{Log}(x_i) \quad , \quad (\text{avec } \text{Log}(x_i) < 0) : \quad \text{[VIII-41]}$$

$$g_i = g_{0i} + R \cdot T \cdot \text{Log}(x_i) \quad . \quad \text{[Enthalpie libre molaire d'un constituant en solution]} \quad \text{[VIII-42]}$$

Dans ces expressions fondamentales, μ_{0i} représente le "**potentiel origine**" du constituant avant mélange. Ainsi, le potentiel chimique μ_i est fonction de la concentration, mais aussi des variables caractéristiques de l'énergie libre de Gibbs (**T** et **P**), ces grandeurs étant recouvertes par la valeur à l'origine caractérisant l'espèce à l'état de pureté.

$$\mu_i = f(T, P, x_i) \quad , \quad \text{où } x_i \text{ désigne exclusivement l'espèce "i"}. \quad \text{[VIII-43]}$$

Remarques :

- Si le potentiel chimique global du système fait l'objet d'une étude, alors sa valeur est une fonction de l'ensemble des potentiels des constituants ;

$$\mu = f(\mu_i) \quad , \quad \text{où l'indice } i \text{ caractérise l'ensemble des constituants, soit encore ;}$$

$$\mu = f(T, P, x_i) \quad , \quad \text{où } x_i \text{ désigne l'ensemble des constituants du système}. \quad \text{[VIII-44]}$$

- La prise en compte de l'ensemble du système, pour un nombre de moles non unitaire, fait alors l'objet de la détermination de l'enthalpie libre de Gibbs.

$$G = f(T, P, N_i) \quad , \quad \text{où l'indice } i \text{ caractérise l'ensemble des constituants}. \quad \text{[VIII-45]}$$

- Le potentiel chimique d'un gaz dépend très fortement de sa pression. Il n'en est pas de même pour une phase condensée, lorsque la matière est liquide ou solide, le volume molaire étant alors très faible au regard de celui observé en phase gazeuse. Par exemple, là où une mole de vapeur d'eau occupe environ 22,4 litres (dm³), une mole d'eau liquide n'occupe que 18 millilitres (cm³).

■ VIII.3.4 Potentiel chimique pour un corps en solution liquide

Il est extrêmement difficile de justifier quelque considération thermodynamique pertinente pour formaliser théoriquement une expression analogue au résultat obtenu pour le gaz parfait [Eq.VIII-33]. C'est donc par analogie avec le cas du gaz parfait que l'usage et l'expérience ont conduit à exprimer le potentiel chimique d'un constituant au sein d'une solution idéale — c'est-à-dire quand le volume du mélange résulte de la somme des volumes de ses constituants — sous la forme :

$$\mu_i = \mu_{0i}(T, P) + R \cdot T \cdot \text{Log}(x_i) \quad \text{[potentiel chimique d'un corps en solution liquide]} \quad \text{[VIII-46]}$$

La dépendance en pression est faible, du fait que la phase liquide est condensée, et s'identifie simplement à la dépendance de la valeur origine avec la pression, en termes de volume molaire partiel^[10].

VIII.4] Présentation des systèmes échangeant de la matière avec l'extérieur

■ VIII.4.1 Systèmes homogènes et hétérogènes

Un système est qualifié d'**homogène** s'il ne contient qu'une seule phase, cette dernière étant susceptible d'être composée d'une pluralité de constituants (eau et alcool par exemple, bien que ce système ne soit pas une solution idéale, au sens où le volume après mélange est inférieur à la somme des volumes initiaux).

A l'inverse, un système est qualifié d'**hétérogène** lorsqu'il contient plusieurs phases, par exemple lors de la présence simultanée d'une phase liquide et d'une phase solide.

La **figure VIII-5** présente un système hétérogène simple, où sont simultanément présentes une phase liquide et une phase vapeur. L'étude d'une telle configuration peut s'effectuer en considérant un système globalement fermé, mais comprenant deux systèmes ouverts soumis à des conditions de contraintes communes (T,P...).

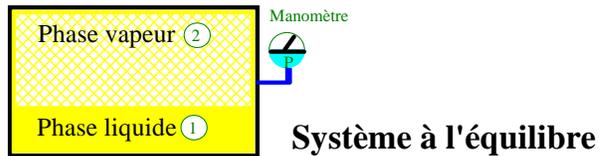


Figure VIII-5 : Système hétérogène : Equilibre liquide-vapeur

Ainsi, l'étude générale de systèmes échangeant de la matière conduit à considérer les deux situations suivantes :

- **Systèmes hétérogènes**

Le système peut comporter ϕ phases et c constituants, et présente en général un caractère fermé (échanges limités au travail et à la chaleur).

Cette situation associée à un seul constituant conduit à l'étude de la **Thermodynamique du corps pur**.

- **Systèmes homogènes**

Le système peut comporter **une seule** phase et c constituants, et présente un caractère généralement ouvert, où les observables de l'extérieur restent à préciser. Cette situation conduit à l'étude de la **Thermodynamique chimique (Thermochimie)**.

■ VIII.4.2 Conditions d'évolution ou d'équilibre des systèmes hétérogènes

Le système est totalement connu dès que chacun des constituants est décrit par le groupe des variables T, P, μ_i . Trois types d'équilibres peuvent être observés :

- Equilibre thermique, variable T maintenue constante,
- Equilibre mécanique, variable P maintenue constante,
- Equilibre chimique, jouant sur les variables μ_i .

Considérons un système ne comprenant qu'un seul constituant, présent sous la forme de deux phases **en équilibre thermique et mécanique**.

Les paramètres température et pression étant maintenus constants, avec $G = H - T.S$, nous avons montré (cf. Eq.VII-44 à Eq.VII-47) que $dG = - T. \delta S_{\text{gén}} \leq 0$. La variation d'énergie libre se réduit à :

$$dG = +V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i \quad [\text{Eq.VIII-8}] \quad T \text{ et } P \text{ cstes} \Rightarrow dG = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i \quad . \quad [\text{VIII-47}]$$

La présence exclusive de deux espèces entraîne une **relation de contrainte** entre les évolutions respectives des deux phases dont les échanges sont astreints à :

$$dN_1 = -dN_2. \quad \text{[VIII-48]}$$



Figure VIII-6 : Système hétérogène à deux phases

Tout déséquilibre au sein de ce système se traduit par la relation Eq.VIII-47, avec :

$$dG = dN_1 \cdot (\mu_1 - \mu_2) < 0. \quad \text{[VIII-49]}$$

Ainsi, si ($\mu_1 < \mu_2$), alors **dG < 0**. [VIII-50]

Il résulte de cette observation que la matière passe du milieu au potentiel le plus élevé vers le milieu au potentiel le plus faible. L'équilibre n'est atteint que lorsque l'enthalpie libre présente une valeur minimale pour laquelle $dG = 0$. A l'équilibre du système les potentiels chimiques sont égaux ; $\mu_1 = \mu_2$. Ainsi, la connaissance de la valeur des potentiels chimiques permet de déterminer le sens des évolutions au sein du système.

VIII.5] Règle des phases

VIII.5.1 Variance d'un système physico-chimique

Afin de décrire l'état d'un système et d'étudier son évolution, il est nécessaire de choisir un groupe de variables indépendantes, ces observables étant susceptibles de faire l'objet d'une mesure. Les conditions isoparamétriques guident quant au choix des fonctions thermodynamiques descriptives, et les conditions métrologiques constituent un critère quant au choix des grandeurs retenues.

Définition : Le nombre minimal de paramètres indépendants nécessaires à la description thermodynamique est appelé **variance** du système.

Au sens des équations VIII-44 à VIII-48, le potentiel chimique de chaque constituant peut être utilisé dans la description, et l'analyse peut être menée selon deux approches équivalentes, soit en termes de potentiels [T, P, μ_i], soit en termes de concentrations [T, P, x_i]. Lorsque pour chaque phase ces paramètres sont connus, l'état du système est déterminé.

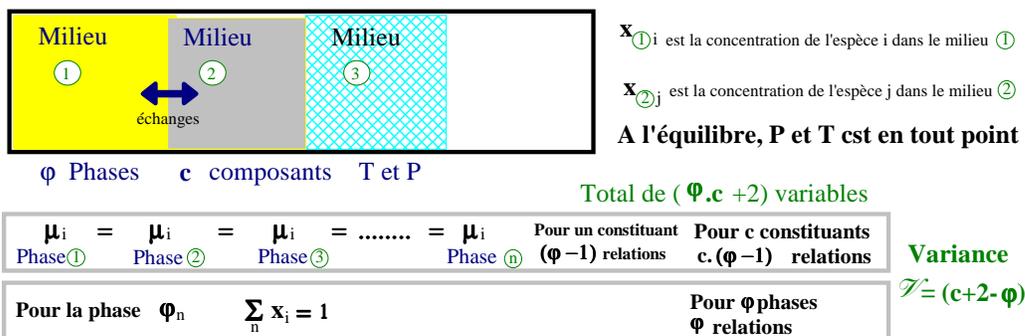


Figure VIII-7 : Variance d'un système

A l'équilibre, la température et la pression sont égales en tous points du système, et si ce dernier est composé de c constituants et de φ phases, sa description comprend $(c.\varphi + 2)$ variables liées entre elles, dont $c.\varphi$ concentrations d'espèces.

$$\text{Nombre total de variables} = (c.\varphi + 2) \quad [\text{VIII-51}]$$

Il convient de rechercher le nombre de relations de contraintes, en observant deux points :

- a) Pour une phase donnée n , $\sum_n x_i = 1$. Ayant φ phases, il existe φ **relations de liaisons**.
- b) Pour un constituant donné, à l'équilibre il y a égalisation du potentiel chimique en chaque phase : $\mu_i(\varphi_1) = \mu_i(\varphi_2) = \mu_i(\varphi_3) = \dots = \mu_i(\varphi_n)$. Ainsi, il existe pour un constituant $(\varphi-1)$ relations de liaisons. Soit pour les c constituants, on dénombre $c.(\varphi-1)$ **relations**.

Le nombre de variables indépendantes, définissant la variance du système, est donné par la différence entre le nombre total de variables et le nombre de relations de contraintes ;

$$\mathcal{V} = (c.\varphi + 2) - [\varphi + c.(\varphi-1)] = 2 + c - \varphi \quad ,$$

$$\mathcal{V} = c - \varphi + 2 \quad [\text{Variance d'un système thermodynamique}] \quad [\text{VIII-52}]$$

■ VIII.5.2 Application à l'étude d'un corps pur

Si l'on considère l'étude d'un corps pur, un seul constituant est à prendre en compte, et le nombre de phases en présence ne se décline que de une à trois.

1• Pour une seule phase

La variance $\mathcal{V} = 2$, et le système se décrit à l'aide des trois variables \mathbf{V} , \mathbf{P} , et \mathbf{T} , liées par leur équation d'état ; $f(\mathbf{P}, \mathbf{T}, \mathbf{V}) = 0$. Le choix de la description du volume par les deux autres variables ; $\mathbf{V} = \mathbf{g}(\mathbf{P}, \mathbf{T})$ permet le recours à la fonction G , l'enthalpie libre de Gibbs.

2• Pour deux phases

La variance $\mathcal{V} = 1$, et la description est usuellement choisie par une relation $\mathbf{P} = \mathbf{f}(\mathbf{T})$.

3• Pour trois phases

La variance est alors nulle, et le système ne possède aucun degré de liberté en termes d'évolution. On est alors au point triple, caractéristique de la nature du corps pur. Les trois phases du corps coexistent simultanément, et \mathbf{P} , \mathbf{T} , \mathbf{V} sont fixés.

Remarque : Dans l'étude des systèmes physico-chimiques il n'y a phase commune que lorsque les entités considérées —gaz, liquides, solides— sont miscibles entre eux.

VIII.6] Expression du premier principe pour les systèmes ouverts

La description d'un système échangeant de la matière tout en restant invariant peut s'effectuer en termes de flux continu comme nous l'avons étudié au chapitre V (§V.1.3). Les différentes grandeurs physiques sont alors analysées par unité de temps, avec la possibilité d'assimiler le phénomène continu à un ensemble de microcycles séquencés de manière infiniment voisine. Reprenons la définition de l'enthalpie $H = U + P.V$, et compte tenu d'une variation élémentaire d'énergie interne :

$$dH = (dQ - P.dV) + P.dV + V.dP = T.dS + V.dP \quad [\text{Eq.VII-4}] \quad (\text{en J})$$

Le terme $V \cdot dP$, impropre à convertir directement un travail (au sens où la variation de volume consécutive au mouvement d'un piston n'y est pas directement associée), est qualifié de **travail technique** du système ; c'est un rectangle élémentaire horizontal sur un diagramme de Clapeyron. La relation précédente peut se présenter de manière relative à une unité de masse, et il convient alors de noter :

$$h = \frac{\partial H}{\partial m}, \quad q = \frac{\partial Q}{\partial m}, \quad \text{et } w = \frac{\partial(V \cdot dP)}{\partial m}. \quad (\text{en J/kg}) \quad [\text{VIII-53}]$$

La variation élémentaire d'enthalpie s'écrit alors :

$$dh = dq + dw, \quad \text{Expression locale du premier principe.} \quad [\text{VIII-54}]$$

Il est possible d'envisager la formalisation de cette expression aux entrées et sortie respectives d'un système dont nous considérerons les deux surfaces de contrôle associées en deux stations respectivement notées **1** et **2**. La **figure VIII-8** illustre le système.

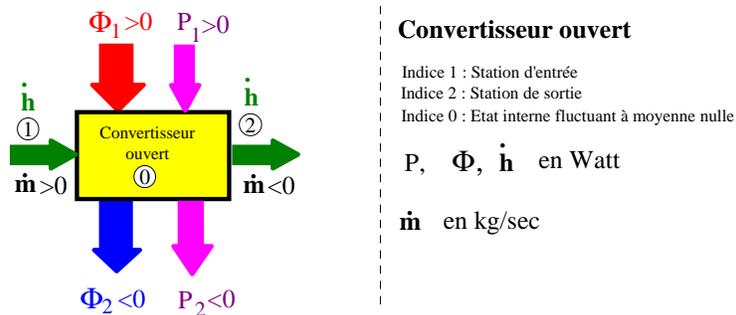


Figure VIII-8 : Transformation en continu au sein d'un système ouvert

Il est facile d'imaginer la démarche en termes de microcycles en considérant que le système maintient constant son état propre au cours du temps. Les stations **1** et **2** deviennent des accès pour chaque observable, et le système lui-même est affecté d'un état intermédiaire noté **0**. L'exécution d'un cycle se décompose alors en deux transformations :

• **branche 1** : $\delta m \cdot (q_0 - q_1) + \delta m \cdot (w_0 - w_1) = \delta m \cdot (h_0 - h_1)$ [VIII-55]

• **branche 2** : $\delta m \cdot (q_2 - q_0) + \delta m \cdot (w_2 - w_0) = \delta m \cdot (h_2 - h_0)$ [VIII-56]

La sommation des comptages propres aux deux branches décrit le bilan des apports :

$$\delta m \cdot (q_2 - q_1) + \delta m \cdot (w_2 - w_1) = \delta m \cdot (h_2 - h_1) . \quad [\text{VIII-57}]$$

Ce bilan rapporté à l'unité de temps conduit à la formalisation des échanges de matière, de chaleur et d'énergie noble en continu :

$$\dot{m} \cdot q_{1 \rightarrow 2} + \dot{m} \cdot w_{1 \rightarrow 2} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1), \quad \text{ou encore :} \quad [\text{VIII-58}]$$

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} + P_{1 \rightarrow 2} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1). \quad (\text{en W}) \quad [\text{VIII-59}]$$

Dans cette expression, P dénote les échanges de puissance noble, et ϕ les échanges thermiques. Nous discuterons ultérieurement les conséquences de cette formulation.

■ Conclusion quant au chapitre VIII

Nous avons présenté les éléments permettant la compréhension du potentiel chimique au travers de la fonction énergie libre de Gibbs. Nous avons ensuite défini les notions de **Système hétérogène** (ϕ phases et c constituants), donnant lieu à l'étude de la **Thermodynamique du corps pur**, et de **Système homogène**, conduisant à l'étude de la **Thermodynamique chimique (Thermochimie)**.

Ces domaines, ainsi qu'un chapitre spécifique sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles, pourront faire l'objet d'une seconde partie de ce cours, selon l'orientation ultérieure des enseignements, mais surtout... si tel est mon bon plaisir ;-).

En conclusion, je souhaite que ce document constitue une aide réelle aux étudiants de première année, dont je remercie la louable patience, compte tenu des délais significatifs (depuis janvier) pour en assurer les modifications de cette troisième édition.

Enfin, je remercie vivement mes collègues **Nourdin** et **Nicolas**, pour la gentillesse avec laquelle ils ont supporté mes fluctuations d'organisation, au cours du montage de la formation en Thermique des années 2006, 2007, et 2008.

ANNEXE I

**Considérations provisoires pour l'évaluation énergétique d'un système
refroidisseur indépendamment de la technologie de son module de refroidissement**

Note technique interne, dans la série "*les belles histoires à Mimile*",
29ème jour de septembre, année 2002

Considérations provisoires pour l'évaluation énergétique d'un système refroidisseur indépendamment de la technologie du module de refroidissement

□ Liminaire

Les éléments présentés ont pour objet d'aider à formuler un cahier des charges concernant un système de refroidissement entre une source thermique et un fluide environnant à la température ambiante, notamment lorsque l'on désire maintenir la source plus froide que l'environnement. Les exemples cités permettent d'appréhender les ordres de grandeur à donner aux quantités physiques impliquées.

Cependant ; les lignes en caractère bleu ne sont que des indices pour réfléchir afin de rendre rigoureuses à terme les considérations proposées. Car sur le plan thermodynamique les éléments présentés ne sont pas du tout au point, au sens où il faudrait pouvoir superposer un bilan d'échange des courants d'entropie observé de manière réversible avec les sources de génération {convertisseur électrique/thermique, conduction interne à la pompe, conduction externe autour des faces chaude et froide de la pompe}.

□ Les trois types d'hypothèses

▷1] Sur la source

- La source thermique (à refroidir), de surface notée S , est disposée sur un isolant idéal ; la face inférieure est donc en condition adiabatique.
- La source génère un flux thermique net noté Φ_g (en W) : par exemple il pourrait s'agir d'une résistance électrique planaire de résistance \mathcal{R} alimentée sous une tension E ; soit ; $\Phi_g = E^2/\mathcal{R}$: bien sur, ce pourrait être la surface d'un composant électronique dissipant de la chaleur par effet Joule...
- La source échange avec l'extérieur via deux mécanismes :
 - 1 Système refroidisseur disposé à sa surface dont les paramètres font l'objet ces considérations
 - 2 Résistance thermique de fuite notée R_f (K/W), traduisant un échange latéral ou éventuellement par la face inférieure en cas d'isolation imparfaite. Pour analyser le sens physique des conclusions on fera tendre vers l'infini en annulant les fuites.
- La surface de la source s'établit à la température $T_s = T_a + \theta_s$, où T_a désigne la température de l'environnement.

▷2] Sur l'élément refroidisseur "pompe"

- La "pompe" est considérée, en ses mécanismes, comme thermodynamiquement réversible ; c'est à dire que le courant d'entropie observé sur ses deux surfaces (Φ/T) devrait être conservatif. et peut extraire le flux thermique net Φ_p (en W) sur sa face froide (en pratique $\Phi_p = \Phi_g$), en rejetant $\Phi_p' = \Phi_p T_2/T_1$: [en consommant une puissance noble, électrique ou mécanique, $P_n = \Phi_p' - \Phi_p$] : on ne discutera pas les mécanismes de fonctionnement de ce système idéal... pour essayer de rester "général" quant aux performances du système.
- La pompe présente une structure matérielle affectée d'une conductivité thermique notée λ (en W/(m.K)), pour une épaisseur notée E_p : soit une résistance thermique ; $R_c = (1/\lambda).(E_p/S)$: de fait, c'est là son seul critère d'irréversibilité [traduit par une génération d'entropie en son volume de $J_g = R_c.(\Phi_p/T_a)^2$ (W/K)].

- La face inférieure de la pompe est à la température $T_s = T_a + \theta_s$
- La face supérieure de la pompe est à température $T_r = T_a + \theta_r$, au contact de l'élément "radiateur"

▷ 3] Sur l'élément radiateur

- Le principe de ce dernier repose sur un échange entre sa surface externe ($S' \gg S$) portée à la température T_r , et le fluide environnant, à la température ambiante : on suppose un échange réduit au mécanisme de convection naturelle ou forcée, dont le comportement est (très) simplifié par la relation :

$$\Phi_r = S' \cdot h \cdot (T_r - T_a) = S' \cdot h \cdot \theta_r \quad (\text{flux net en W}) \quad [1]$$

où h désigne le coefficient d'échange. Ce dernier est dicté par l'environnement et conditionne l'échange final avec l'ambiante, compte tenu de la température de contact T_r et de la surface d'échange S' . En exprimant l'écart en température $\theta_r = R_h \cdot \Phi_r$ où $R_h = 1/(S' \cdot h)$, la notion de résistance d'échange convectif (R_h en K/W) permet de prendre en compte le phénomène de manière simple.

□ Cas de base et ébauche d'une analyse technique

▷ Source sans pompage

Une résistance électrique planaire de surface $2 \times 2 \text{ cm}$ et dissipant $\Phi_g = \Phi_r = 1 \text{ W}$, est disposée au dessus d'une paroi de polystyrène —c'est quasiment une condition adiabatique, compte tenu des qualités très isolantes du polystyrène expansé $\lambda \approx 0,017 \text{ W/(m.K)}$ —, au contact d'un fluide à 20° C présentant un coefficient d'échange $h = 100 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ [c'est par exemple une convection très légèrement forcée dans l'air...]. L'élévation de la température de surface s'équilibre à :

$$\theta_r = \Phi_r / (S' \cdot h) = 25^\circ \text{ C} \quad \text{soit une température de surface de } T_r = 45^\circ \text{ C}$$

Si la surface en contact avec le fluide est développée en $S' = 10 \cdot S$ par le biais d'un élément "radiateur" constitué d'un métal parfaitement conducteur, alors, $R_h = (S/S') \cdot R_h$ et : $\theta_r = 2,5^\circ \text{ C}$ et $T_r = 22,5^\circ \text{ C}$

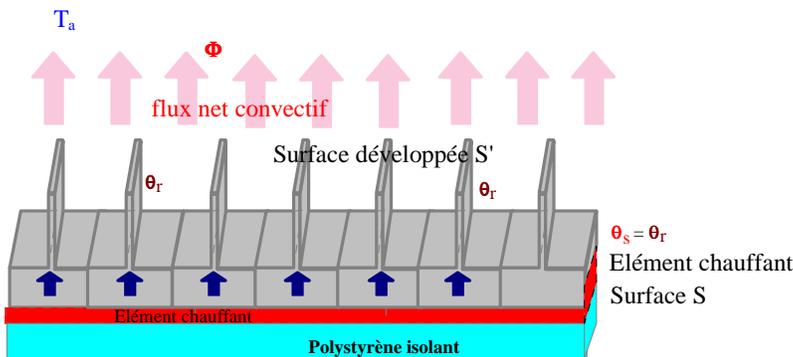


Figure 1 : Élément planaire chauffant sous un radiateur idéal présentant une surface développée S'

▷ Pompage sans source chauffante

En fait le problème est plus complexe qu'il ne le semble, et... nos considérations simplifiées restent-elles valides ? Ici, en l'absence de chauffage, la face inférieure de la pompe est disposée sur la paroi de polystyrène. $\Phi_g = 0$ et vis à vis de l'extérieur, $\Phi_r = P_n$ puissance injectée électriquement.

Il n'est pas aberrant de considérer a priori que la température de surface inférieure s'établisse à une valeur inférieure à l'ambiante...

$$\theta_r - \theta_s = R_c \cdot \Phi_p \quad \text{avec} \quad \theta_r > \theta_s \quad \text{si} \quad \Phi_p \text{ dirigé de "s" vers "r"} \quad [2]$$

Φ_p représente alors la **capacité nominale de pompage** de l'élément (vue sous la face "froide"), ou plus exactement le flux thermique maximal que déplacerait l'élément en condition de "court-circuit thermique" (ou encore isotherme) ; on considère alors l'équivalent électrique d'un générateur de courant. {Petit paradoxe sur l'entropie générée... un générateur de courant idéal en condition de CC ne génère pas d'entropie !... pas de différence de potentiel des charges à remonter...} ~~Courant d'entropie généré par la conduction~~ $J_g = R_c \cdot (\Phi_p / T_a)^2$ mais $(\theta_r - \theta_s = R_c \cdot \Phi_p \neq 0)$. non!! cf. rem.2

La face inférieure, en condition adiabatique, voit le bilan $\Phi_s = 0$, avec Φ_p ($J_{rev} = \Phi_p / T_s$) superposé à $-\Phi_p$ (retour irréversible par conduction) ; $J_{éch_inf} = 0$: La face supérieure voit la puissance noble P_n convertie en flux thermique, et $J_g = P_n / T_r$ est un courant d'entropie exclusivement générée : $J_{éch_sup} = 0 + J_g$

Au sens d'une équivalence électrique, dans le cas d'isolation de la face inférieure, le potentiel devient "flottant". En effet ; un système de pompage thermique idéal peut, au premier ordre, se représenter par le schéma équivalent de la **figure 2a** ($\Delta \exists$ un potentiel zéro absolu non pris en compte en face froide dans ce schéma équivalent simplifié !).

La face chaude s'élève au potentiel défini par la température ambiante, augmenté de l'élévation de température liée aux mécanismes d'échange par conduction, convection ou rayonnement : $T_r = T_a + R_2 \cdot \Phi_p$ soit $\theta_2 = R_2 \cdot \Phi_p$. Le potentiel de face froide, plus ou moins flottant, est inférieur à celui de la face chaude d'une valeur de $(R_c \cdot \Phi_p)$ lorsque R_1 et R_2 présentent des valeurs élevées. En cas d'augmentation de R_1 seule, la situation tend vers la condition adiabatique justifiant [2].

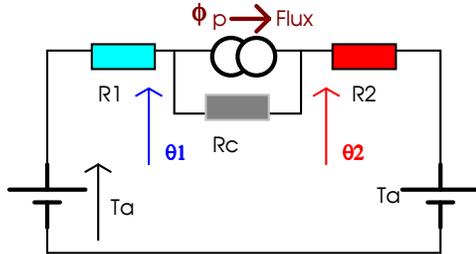


Figure 2a : Élément de pompage thermique "idéal"

L'équivalence électrique se ramène au schéma de la figure 2b où l'élément de pompage présente une différence de température à vide égale à $R_c \cdot \Phi_p$ et un flux de court circuit thermique égal à Φ_p .

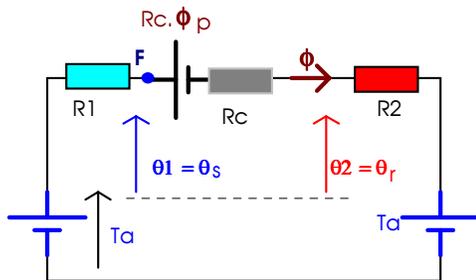


Figure 2b : Limites de la représentation du pompage thermique "idéal"

⚠ *Remarque 1* : Ces représentations ne sont qu'une approche au premier ordre, en ce sens que le potentiel au point F découlant de la **figure 2b** a pour expression :

$$T_f = T_a - R_c \cdot \{\Phi_p / [1 + (R_2 + R_c) / R_1]\}$$

Il en découlerait pour Φ_p "assez élevé" —soit le produit $R_c \cdot \Phi_p$ de l'ordre de T_a —, la possibilité d'un potentiel inférieur à zéro **non conforme avec le caractère absolu du zéro de l'échelle Kelvin**. Le modèle doit donc être considéré pour de faibles transferts. De fait, dans un système réel, Φ_p est une fonction de T_a et diminue avec T_a (par exemple l'effet Peltier est en $\Phi_{\text{peltier}} = \alpha \cdot T \cdot I$)

En restant dans les limites imposées par la précédente remarque, une pompe "idéale" en régime d'extraction d'un flux Φ , peut être représentée par une relation de comportement (droite de charge pour les générateurs électriques) telle que :

$$T_r - T_s = \theta_r - \theta_s = \Delta\theta_0 - R_c \cdot \Phi = R_c \cdot \Phi_p - R_c \cdot \Phi = R_c \cdot (\Phi_p - \Phi)$$

$\Delta\theta_0$ est l'écart en température à vide, lorsque la face inférieure est en condition adiabatique et descend d'une valeur de $\Delta\theta_0 = |R_c \cdot \Phi_p|$ par rapport à l'ambiante observée en sa face supérieure. **En terme d'irréversibilité la puissance externe P_n , nécessaire à l'entretien du process, doit être évacuée par la face supérieure avec un courant d'entropie générée $J_g = P_n / T_a$.**

En régime de court-circuit thermique, les deux faces sont isothermes et $T_r - T_s = 0$ avec $\Phi_p = \Phi$. Un tel régime ne nécessite pas d'énergie noble dans le cas d'un convertisseur réversible : **Le courant d'entropie est alors conservatif $J = \Phi_p / T_a$ et en face supérieure $\Phi_r = \Phi_p + P_n$ avec $P_n = 0$ en cas de réversibilité totale (Carnot).** En réalité, $P_n = T_a \cdot J_g = T_a \cdot [R_c \cdot (\Phi_p / T_a)^2]$ ~~si l'irréversibilité est liée à la seule conduction interne à la pompe~~ ; cette chaleur est renvoyée d'égale manière sur les deux faces, de la même manière que se répartit le courant d'entropie générée.

⚠ *Remarque 2* : sur la représentation de la pompe en "générateur de courant" de la **figure 2a** :

Le flux résultant, noté Φ , sortant de la pompe s'exprime :

$$\Phi = \Phi_p - (\theta_2 - \theta_1) / R_c$$

où Φ_p est un **flux thermomoteur**, totalement indépendant du phénomène de conduction interne à l'élément, et uniquement **fonction du mécanisme de conversion** entre la puissance noble P_n apportée par l'extérieur : par exemple, conversion électrique/thermique d'un module Peltier, où conversion acoustique/thermique d'un réfrigérateur thermoacoustique.

⚠ *Remarque 3* :

L'intérêt de la pompe réside dans la possibilité d'obtenir une valeur θ_s négative, c'est à dire de pouvoir maintenir le **plan froid en dessous de la température ambiante** ; (et c'est le seul !). Si l'on pompe sur un volume entouré par ailleurs d'une cloison isolante, on obtient le réfrigérateur standard où l'on recherche la condition d'équilibre : $(\theta_r - \theta_s) \lim \rightarrow \Delta\theta_0 = R_c \cdot \Phi_p$

En contrepartie, l'ensemble du système {pompe + radiateur} imposera au radiateur une puissance totale à évacuer supérieure à celle émise par la source Φ_g . Lorsque l'on dispose d'une ambiante compatible avec la température de fonctionnement de la source, il est judicieux de soigner le radiateur, quitte à déplacer la chaleur de la source par un double échangeur liquide/liquide transmettant le flux au radiateur situé plus loin.

Il est des cas où l'on doit maintenir le système à basse température : par exemple, en imagerie IR, lorsqu'on cherche à minimiser le bruit de Johnson des systèmes capteurs + conditionneur, un module peltier ou thermoacoustique devient souhaitable... et là, la génération de flux est suffisamment faible pour ne pas entraver l'application.

▷ **Pompage avec source chauffante et système "réel"**

Le flux extrait en face froide est augmenté d'une puissance noble P_n , thermiquement convertie, en face chaude de l'élément de pompage (cas d'un convertisseur réversible).

En général, $P_n = \Phi_r - \Phi_s = \Phi_r - \Phi_p$

Pour un mécanisme réversible imposant la conservation du courant d'entropie : $(\Phi_s/T_s = \Phi_r/T_r)$,

$$P_n = \Phi_s \cdot (T_r/T_s - 1) = \Phi_s \cdot [\eta / (1 - \eta)] = \beta \cdot \Phi_s \quad [3]$$

où η est le rendement de Carnot pour la situation considérée. La quantité $1/\beta$ est le COPR (coefficient de performance à la réfrigération).

Il convient de rendre compte de cet apport supplémentaire de chaleur P_n dans le schéma électrique équivalent, à l'aide d'une représentation en générateur de courant, tout en insérant la source chauffante Φ_g dont on cherche à évacuer la chaleur : cette source est aussi modélisable par un "générateur de courant", et les fuites thermiques (au potentiel de l'ambiante) sont représentées par la résistance thermique R_f disposée en parallèle avec le transfert par R_h , la visualisation restant cohérente en supprimant la présence de la pompe.

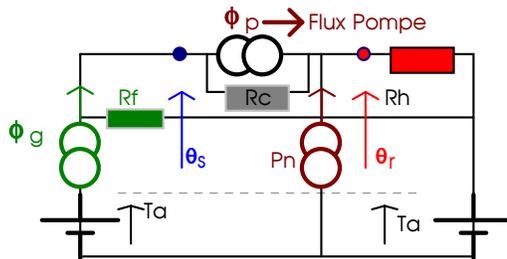


Figure 3 : Association source, élément de pompage et environnement

Compte tenu des représentations en générateurs de Thévenin de l'environnement se comportant en puits thermique, l'ensemble du schéma de la **figure 3** peut se simplifier, en ne prenant en compte que les écarts thermiques relatifs par rapport à T_a la température ambiante. La situation se résume alors sur la **figure 4**.

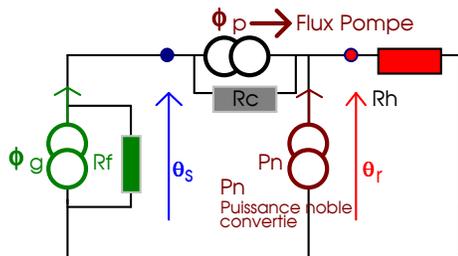


Figure 4 : Représentation des écarts thermiques θ relatifs de l'association

Les transformations ["Norton" ⇒ "Thévenin"] permettent de considérer le groupement des deux générateurs —de chauffe et de pompe—, adjoints à l'apport thermique complémentaire P_n nécessaire au fonctionnement de la pompe. Il est alors possible de déterminer θ_s et θ_r , en appliquant le théorème de superposition quant aux deux groupes de sources {S1 = chauffe + pompe} et {S2 = alimentation}.

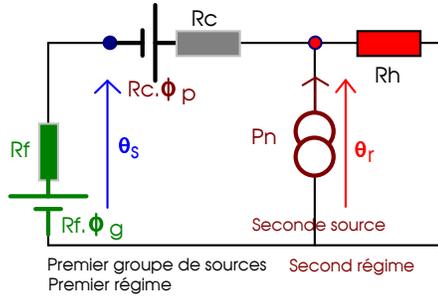


Figure 5 : Transformation des générateurs

Premier régime : la source Pn est "out", circuit ouvert, et seul le premier groupe impose ses observables.

Pour la température en face froide : $\theta_{s1} = Rf \cdot \Phi_g - Rf \cdot \Phi$,

$$\theta_{s1} = Rf \cdot \left(\Phi_g - \frac{Rf \cdot \Phi_g - Rc \cdot \Phi_p}{Rf + Rc + Rh} \right), \quad \text{soit encore :} \quad \theta_{s1} = \frac{Rh \cdot \Phi_g + Rc \cdot (\Phi_g - \Phi_p)}{1 + \frac{Rc + Rh}{Rf}}$$

Pour la température en face chaude : $\theta_{r1} = Rh \cdot \Phi$, Soit :

$$\theta_{r1} = Rh \cdot \frac{Rf \cdot \Phi_g - Rc \cdot \Phi_p}{Rf + Rc + Rh} = Rh \cdot \frac{\Phi_g + \Phi_p \cdot \frac{Rc}{Rf}}{1 + \frac{Rc + Rh}{Rf}}$$

Second régime : le premier groupe de source est "out" —c'est à dire sans fem—, et seul le second générateur Pn débite dans Rh/(Rf+Rc), ou encore, le second générateur équivalent à un modèle "Thévenin" de tension (Pn.Rh) avec une résistance interne Rh, débite sur (Rc série Rf) :

Pour la température en face froide :

$$\theta_{s2} = Rf \cdot \Phi_{\text{résultant}}, \quad \text{soit ;} \quad \theta_{s2} = Rf \cdot \frac{Rh \cdot Pn}{Rf + Rc + Rh} = \frac{Rh \cdot Pn}{1 + \frac{Rc + Rh}{Rf}}$$

Pour la température en face chaude :

$$\theta_{r2} = (Rc + Rf) \cdot \Phi_{\text{résultant}}, \quad \theta_{r2} = (Rc + Rf) \cdot \frac{Rh \cdot Pn}{Rf + Rc + Rh} = \frac{Rh \cdot [Pn \cdot (1 + Rc / Rf)]}{1 + \frac{Rc + Rh}{Rf}}$$

La superposition des deux régimes entraîne :

Ecart en température en face froide : $\theta_s = \theta_{s1} + \theta_{s2}$,

$$\theta_s = \frac{Rh \cdot (\Phi_g + Pn) + Rc \cdot (\Phi_g - \Phi_p)}{1 + \frac{Rc + Rh}{Rf}}. \quad [4a]$$

Ecart en température en face chaude : $\theta_r = \theta_{r1} + \theta_{r2}$,

$$\theta_r = \frac{Rh}{1 + \frac{Rc + Rh}{Rf}} \left[\Phi_g + \Phi_p \cdot \frac{Rc}{Rf} + Pn \cdot \left(1 + \frac{Rc}{Rf} \right) \right]. \quad [5a]$$

L'écart thermique de refroidissement $\Delta\theta_p$ aux bornes de la pompe est alors défini par :

$$\Delta\theta_p = \theta_r - \theta_s = \frac{R_c}{1 + \frac{R_c + R_h}{R_f}} \left[(\Phi_p - \Phi_g) + \frac{R_h}{R_f} (\Phi_p + P_n) \right] \quad [6a]$$

L'écart est d'autant plus important que Φ_p est élevé et que R_c est élevé...

□ Cas particulier sans fuite thermique de la source

Le sens physique des relations précédentes est beaucoup plus immédiat en considérant la résistance de fuite R_f infinie.

Ecart en température en face froide :

$$\theta_s = R_h (\Phi_g + P_n) + R_c (\Phi_g - \Phi_p) \quad [4b]$$

Pour un pompage Φ_p suffisamment élevé, *la surface inférieure de la pompe descend en dessous de la température ambiante* avec $\theta_s < 0$.

Ecart en température en face chaude :

$$\theta_s = R_h (\Phi_g + P_n) \quad [5b]$$

L'écart θ_s devra être minimisé par la recherche d'une résistance minimale R_h du radiateur disposé au contact du fluide ambiant : soit la surface développée est augmentée, soit le coefficient d'échange est augmenté par une convection forcée (ventilation) ou changement des caractéristiques du fluide.

Ecart thermique de refroidissement $\Delta\theta_p$ aux bornes de la pompe :

$$\Delta\theta_p = \theta_r - \theta_s = R_c (\Phi_p - \Phi_g) \quad [6b]$$

Cet écart thermique présenterait une valeur minimale en conditions de mécanismes réversibles avec la puissance noble à fournir par l'extérieur $P_n = \Phi_r - \Phi_s$,

$$P_n = \Phi_s (\frac{T_r}{T_s} - 1) = \beta \cdot \Phi_s,$$

$$\beta = \frac{T_r}{T_s} - 1 = \frac{T_r - T_s}{T_a + \theta_s} = \frac{\theta_r - \theta_s}{T_a + \theta_s} \approx \frac{\theta_r - \theta_s}{T_a};$$

en réalité, $P_n \geq \beta \Phi_s$ et la contrainte de Carnot $\Rightarrow \Delta\theta_p = \theta_r - \theta_s \geq \beta \cdot T_a$.

▷ Exemples d'application de la relation 6b :

• Soit le système de pompage thermique, maintenu en condition flottante avec les paramètres suivants :

(proche du prototype de thermoacoustique) : $\Delta\theta_0$ mesurée = 30 K.

Résistance thermique interne de conduction : définie par des lamelles de stack avec épaisseur 100 μ m et espacement entre lamelles : 200 μ m,

lamelles réalisées en un polymère tel que : ($\lambda = 0,21$ W/(m.K), longueur $L = 10$ cm .

$\theta_r - \theta_s = R_c \cdot \Phi_p = (1/\lambda_{eq}) \cdot (L/S) \cdot (\varphi_p \cdot S)$ où Φ_p est la densité de flux thermomotrice en W/m².

Soit, avec $\lambda_{eq} = (1/3) \cdot \lambda = 0,07$ W/(m.K) :

$\varphi_p = \Delta\theta \cdot (\lambda_{eq}/L) = 21$ W/m² ou $\Phi_p = 2,1$ mW/cm² .

⊗ C'est fort peu !...

- Soit le système de pompage thermique, maintenu en condition flottante avec les paramètres suivants :
(proche d'un module thermoélectrique du commerce) $\Delta\theta_0$ mesurée = 30 K
Résistance thermique interne de conduction pertinente avec la conductivité thermique des Tellures de Bismuth et d'Antimoine soit : $\lambda_{eq} \approx 1 \text{ W/(m.K)}$
Epaisseur du module notée $L = 5\text{mm}$
 $\phi_p = \Delta\theta \cdot (\lambda_{eq}/L) = 30 \cdot (1/0,005) = 6000 \text{ W/m}^2$ ou $\phi_p = 0,6 \text{ W/cm}^2$ ☺ conforme à la réalité...

☞ *Observation* : Bien que pour le mécanisme de pompage de flux thermomoteur la longueur L n'ait aucune incidence (Φ_p invariant en L), sur le plan technologique et pratique, augmenter L est nécessaire pour gagner du $\Delta\theta$ en dessous de l'ambiante en régime de face froide maintenue adiabatique.

☐ Conditions de flux de pompage de compensation

▷ Flux de compensation

La source ϕ_g étant imposée, on recherche la valeur du flux Φ_p à extraire pour maintenir en face inférieure de la pompe un écart en température nul par rapport à l'ambiante. Soit la valeur critique de $\Phi_p = \Phi_{pc}$ dans la **relation 4a** où $\theta_s = 0$: la résistance du radiateur R_h joue un rôle prépondérant dans l'établissement de ce flux de compensation. La condition est indépendante de la résistance de fuite et conduit à :

$$\Phi_{pc} = \Phi_g \left(1 + \frac{R_h}{R_c} \right) + P_n \cdot \frac{R_h}{R_c} \quad [7]$$

⚠ Remarque 4 :

Il apparaît que l'on doit rechercher une résistance thermique structurale **Rc la plus élevée possible** au sein du système de pompage ; *ce résultat est à bien réfléchir, car il ne relève pas de l'évidence...* Cependant, en faveur de son exactitude, on recherche toujours une faible conductance thermique d'un module peltier ; mais j'ai toujours attribué ce critère à la recherche d'une valeur maximale du facteur de mérite thermoélectrique (Z) directement inverse à la conductivité thermique d'un matériau thermoélectrique ($Z = \sigma \cdot \alpha^2 / \lambda$ où σ est la conductivité électrique et α le coefficient de Seebeck).

▷ Résistance de radiateur en régime de compensation

Pour des flux de source et de pompe imposés ($\Phi_p > \Phi_g$), on peut aussi définir la résistance critique du radiateur à mettre en oeuvre lorsque la condition de compensation est recherchée ; là encore la **relation 4a** où $\theta_s = 0$ est imposé conduit à :

$$R_{hc} = R_c \cdot \frac{(\Phi_p - \Phi_g)}{(\Phi_g + P_n)} \quad [8]$$

Il est impératif d'avoir une résistance de radiateur minimale, et de fait, dans un design correct on peut rechercher à observer un critère (arbitraire) $R_h < R_{hc}/2$.

⚠ Remarque 5 :

Une feuille d'étude '**Mathcad**' est disponible avec ce document, pour illustrer les différents résultats présentés. Cependant, il importe de considérer dans les calculs, l'aspect de "source indépendante" attribuée à la puissance noble P_n , dont la valeur est imposée arbitrairement (cela pourrait prendre en compte l'irréversibilité mais...). Il serait intéressant de rendre récursif les calculs sur la base d'une évaluation thermodynamique de P_n fonction des résultats calculés pour θ_s et θ_r .

Bibliographie spécialisée :

1] Je veux pas être un grand Schtroumpf !

