

1 • THERMODYNAMIQUE ET TRANSFERTS THERMIQUES

A

PRODUCTION DU FROID

1.1 Rappels de thermodynamique

1.1.1 Système thermodynamique et état thermodynamique

Un système thermodynamique est dit *isolé* s'il n'échange ni matière ni énergie avec son environnement. Il est dit *fermé* s'il n'échange pas de matière avec son environnement et *ouvert* dans le cas contraire.

L'état thermodynamique est déterminé par un ensemble de valeurs de grandeurs thermodynamiques. On distingue les grandeurs thermodynamiques *intensives* dont la valeur est indépendante de l'échelle du système thermodynamique (température, pression, composition, etc.) et les grandeurs *extensives* dont la valeur dépend de l'échelle du système (masse, volume, énergie, entropie, etc.). La variance du système (nombre de variables intensives dont dépend l'état intensif du système) est, d'après la règle de phase de Gibbs, égale à $C + 2 - \Phi$ où C est le nombre de constituants indépendants et Φ le nombre de phases du système. Pour définir l'état extensif du système, il faut de plus préciser les valeurs d'une variable extensive pour chacune des phases.

1.1.2 Premier principe

Le premier principe (qui est un postulat) exprime la conservation de l'énergie sous toutes ses formes au cours d'une transformation thermodynamique. Il a été énoncé pour un système fermé cyclique.

■ Système fermé cyclique

Au cours d'un cycle, pour un système fermé qui n'échange d'énergie avec son environne-

ment que sous forme de chaleur et d'énergie mécanique, on a :

$$\oint \delta Q + \oint \delta W = 0$$

■ Évolution d'un système fermé et fonctions d'état

Pour un système fermé qui n'échange d'énergie avec son environnement que sous forme de chaleur et d'énergie mécanique, on a, pour une transformation quelconque :

$$dE = \delta Q + \delta W$$

où E est l'énergie totale. On démontre que dE est une différentielle totale qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final sans dépendre du chemin suivi et donc E est une fonction d'état. Ni le travail des forces extérieures de pression ($\delta W = -PdV$, où V est le volume total du système et P la pression extérieure) ni la chaleur (δQ) échangés par le système avec son environnement ne sont des différentielles totales mais leur somme en est une. Le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état alors que E en est une.

■ Énergie interne et enthalpie

La fonction d'état énergie totale E peut être décomposée en trois composantes bien identifiées :

– l'énergie cinétique :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2$$

– l'énergie potentielle de gravitation :

$$E_p = \sum_i m_i g z_i$$

où m_i est la masse du sous-système i , v_i sa vitesse et z_i l'altitude de son centre de gravité dans le champ de gravité g . Les énergies cinétique et potentielle sont des fonctions d'état ; – l'énergie interne U , une fonction d'état définie à partir de l'énergie totale E du système en complément de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$dE = dU + dE_c + dE_p$$

L'enthalpie est une fonction d'état obtenue en ajoutant à l'énergie interne du système le produit de sa pression P par son volume V :

$$H = U + PV$$

■ Évolution d'un système ouvert entre deux états thermodynamiques

Si, au cours d'une transformation, un système thermodynamique n'échange de l'énergie avec son environnement que sous forme d'une puissance thermique et d'une puissance mécanique, on a :

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} + \sum_{e,s} \dot{m}_{e,s} \left(h + \frac{1}{2}v^2 + gz \right)_{e,s}$$

où \dot{m} est le débit massique entrant (e) ou sortant (s) traversant les frontières du système ouvert. Avec la règle de signe utilisée tout ce qui entre dans le système est positif, et tout ce qui en sort est négatif. Dans ces conditions, $\dot{m}_e > 0$ et $\dot{m}_s < 0$. Un cas particulier important pour les applications est celui de l'écoulement d'un fluide en régime stationnaire au travers d'un système (un composant : compresseur, évaporateur, condenseur, etc.) ; lorsque les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle peuvent être négligées, on obtient :

$$\dot{Q} + \dot{W} = \dot{m}(h_s - h_e)$$

1.1.3 Second principe

■ Énoncés de Clausius et de Lord Kelvin

L'énoncé de Clausius postule « qu'il ne peut s'effectuer, sans compensation, de passage de chaleur d'un corps froid à un corps chaud ».

L'énoncé de Lord Kelvin, quant à lui, revient à postuler « qu'à l'aide d'un système qui décrit un cycle et qui n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur, il est impossible de recueillir du travail ».

■ Théorème de Carnot et rendement de Carnot

Carnot s'est intéressé aux machines idéales, c'est-à-dire réversibles, fonctionnant entre deux sources de chaleur, à deux températures constantes. Il a démontré le théorème suivant.

THÉORÈME – *Toutes les machines thermiques dithermes réversibles évoluant entre deux températures données ont le même rendement.*

Le rendement maximal η_c (appelé rendement de Carnot) d'une machine motrice ditherme réversible est donné par :

$$\eta_c = -\frac{W}{Q_{sc}} = 1 - \frac{T_{sf}}{T_{sc}}$$

où $-W$ et Q_{sc} sont respectivement le travail fourni par la machine et la chaleur fournie par la source chaude et où T_{sc} (resp. T_{sf}) est la température de la source chaude (resp. source froide). Pour un réfrigérateur utilisant un cycle inverse, l'efficacité (appelée COP pour coefficient de performance) du cycle idéal de Carnot est égale à :

$$\text{COP}_c = \frac{Q_{sf}}{W} = \frac{T_{sf}}{T_{sc} - T_{sf}}$$

Remarque

Le COP n'est pas un rendement et il est très généralement supérieur à 1 alors que pour un cycle moteur, le rendement de Carnot est toujours inférieur à 1.

■ Inégalité de Clausius et entropie

Pour un système fermé décrivant un cycle, on a toujours l'inégalité de Clausius :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

L'inégalité stricte vaut si le cycle est irréversible, et l'égalité s'applique aux cycles réversibles. En appliquant l'inégalité de Clausius, on trouve que, pour une transformation réversible, la variation de la grandeur $\frac{\delta Q}{T}$ est indépendante du chemin suivi. C'est donc la différentielle totale d'une grandeur d'état que l'on appelle l'entropie :

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

■ **Variation, flux et production d'entropie dans les systèmes fermés**

L'entropie étant une grandeur d'état, sa variation entre deux états est indépendante du chemin suivi et peut être décomposée en un flux et une production :

$$dS = d_e S + d_i S$$

En l'absence d'échange de matière avec l'extérieur, le flux d'entropie est simplement donné par :

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T}$$

D'après l'inégalité de Clausius, pour toute transformation (réversible ou irréversible), on a :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

On en déduit que la production d'entropie $d_i S$ est nulle pour les systèmes réversibles et positive pour les systèmes irréversibles.

■ **Bilan d'entropie dans les systèmes ouverts**

Un système ouvert échangeant de la matière avec l'extérieur, il est commun de présenter les bilans en considérant les flux. On obtient ainsi :

$$\underbrace{\frac{dS}{dt}}_{\text{variation d'entropie}} = \underbrace{\sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i}}_{\text{variation d'entropie due aux échanges de chaleur}} + \underbrace{\sum_{e,s} (\dot{m}s)}_{\text{variation d'entropie convectée par échanges de masse}} + \underbrace{P(S)}_{\text{production d'entropie toujours positive}}$$

où apparaissent les contributions dues aux échanges de chaleur, de masse et à la production d'entropie. Dans cette équation, l'indice i tient compte des différents niveaux de température auxquels la chaleur est échangée avec le milieu extérieur et les indices e et s tiennent compte des différents flux de matière entrant et sortant. La grandeur s est l'entropie massique. Dans le cas de l'écoulement permanent d'un fluide unique (avec $\dot{m} > 0$), l'équation se réduit à :

$$P(S) = - \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \dot{m}(s_s - s_e) \geq 0$$

Si l'écoulement est réversible, $P(S)$ s'annule et on obtient :

$$\sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} = \dot{m}(s_s - s_e)$$

Notons que, dans les bilans entropiques, le seul type d'énergie qui intervienne est la chaleur, aucun terme mettant en jeu du travail n'apparaît.

■ **Notion d'exergie**

Considérons maintenant le cas général d'un système ouvert échangeant de la chaleur avec n sources de chaleur. Il est possible de combiner les équations bilans des premier et second principes en multipliant les deux membres de l'équation du second principe par T_a , où T_a est la température du milieu ambiant environnant le système étudié (température de la source de chaleur généralement gratuite) :

$$\frac{dE}{dt} = \sum_i \dot{Q}_i + \dot{W} + \sum_{e,s} \dot{m}_{e,s} \left(h + \frac{1}{2} \hat{V}^2 + gz \right)_{e,s}$$

$$T_a P(S) = T_a \frac{dS}{dt} - \sum_i \frac{T_a}{T_i} \dot{Q}_i - \sum_{e,s} T_a (\dot{m}s)_{e,s} \geq 0$$

Après quelques manipulations algébriques, on obtient le maximum de puissance mécanique utilisable pour un cycle moteur en régime stationnaire :