

# Thermodynamique appliquée

## L'énergie et le Premier Principe

par **Gilbert RIOLLET**

Professeur honoraire à l'École Centrale des Arts et Manufactures  
Ancien Directeur Technique des turbines à vapeur Alstom

<b>1. Définitions</b> .....	B 1 210 - 2
<b>2. Premier Principe et ses applications</b> .....	— 2
2.1 Différentes formes du Premier Principe .....	— 2
2.1.1 Expression générale. Énergie interne d'un système fermé .....	— 2
2.1.2 Forme intrinsèque pour un système fermé.....	— 3
2.1.3 Expression du Premier Principe pour un appareil traversé par des fluides. Fonction enthalpie .....	— 3
2.2 États zéro des fonctions énergie interne et enthalpie .....	— 5
2.3 Application à un fluide homogène.....	— 6
2.3.1 Différents modes de travail de la pression et leur évaluation .....	— 6
2.3.2 Variations d'énergie interne et d'enthalpie dans un fluide .....	— 6
2.3.3 Travail de compression ou de détente d'un fluide.....	— 7
2.4 Énergie interne et enthalpie d'un gaz parfait .....	— 7
2.5 Application aux réactions chimiques.....	— 8
2.5.1 Chaleur de réaction à volume constant $Q_V$ .....	— 8
2.5.2 Chaleur de réaction à pression constante $Q_p$ .....	— 8
2.5.3 Relation entre $Q_V$ et $Q_p$ .....	— 8
2.5.4 Enthalpie absolue et chaleur de formation d'un corps composé...	— 9
2.5.5 Exemple d'une combustion adiabatique à pression constante.....	— 9
<b>3. Évolutions réalisées dans les machines thermiques</b> .....	— 10
3.1 Évolutions cycliques.....	— 10
3.2 Évolutions monothermes ouvertes.....	— 11
<b>4. Bilan d'énergie</b> .....	— 11
<b>Pour en savoir plus</b> .....	Doc. B 1 213

**T**oute étude thermodynamique porte sur un **système**, c'est-à-dire sur un ensemble d'éléments matériels contenus à l'intérieur d'une surface bien définie qui constitue sa **frontière**, et qui peut être réelle ou fictive, de forme fixe ou variable. Selon que cette frontière est étanche ou traversée par de la matière, le système est dit **fermé** ou **ouvert**.

# 1. Définitions

On se propose, d'une manière générale, d'analyser une **évolution**, ou **transformation**, qui fait passer le système par une succession d'états. Pour décrire chaque état, on fait appel à des grandeurs, appelées pour cette raison **variables d'état**, qui doivent être convenablement choisies afin d'apporter tous les renseignements nécessaires sur la configuration du système et sur les conditions physiques auxquelles il est soumis. Par exemple, dans le cas simple où l'on a affaire à un corps pur, liquide ou gazeux, il suffit de connaître en tout point deux des trois grandeurs : pression, température et volume massique, puisqu'elles sont d'autre part liées par l'équation d'état du fluide.

On parle d'**évolution élémentaire** lorsque l'état initial et l'état final sont infiniment voisins et d'**évolution finie** lorsqu'ils sont séparés par une succession d'états intermédiaires. Si la transformation ramène le système à son état initial, il s'agit d'un **cycle** ou d'une **évolution cyclique** ; dans le cas contraire, on parle d'**évolution ouverte**. Enfin, dans un système ouvert, traversé par un ou plusieurs flux de matière, la transformation est qualifiée de *permanente* si les conditions qui règnent en chaque point sont indépendantes du temps.

Les fonctions des variables d'état portent le nom de **fonctions d'état** et jouent un rôle très important parce que leur variation ne dépend pas du chemin suivi par l'évolution, mais uniquement de l'état initial et de l'état final.

# 2. Premier Principe et ses applications

## 2.1 Différentes formes du Premier Principe

### 2.1.1 Expression générale. Énergie interne d'un système fermé

#### 2.1.1.1 Énoncé fondamental

Le Premier Principe attribue à **tout système fermé et d'abord considéré au repos** une quantité d'énergie propre, que l'on appelle son **énergie interne**  $U$  et qui possède les propriétés d'une *fonction d'état*. Celle-ci se trouve enrichie ou appauvrie par l'apport ou le retrait du travail  $W$  et de la chaleur  $Q$  qui traversent la frontière du système (figure 1), ce que traduit la relation :

$$W + Q = \Delta U$$

où les échanges  $W$  et  $Q$  sont individuellement comptés positifs lorsqu'ils sont reçus par le système et négatifs lorsqu'ils sont cédés.

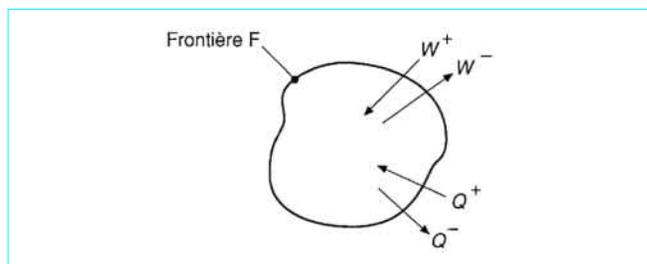


Figure 1 – Échanges d'énergie d'un système fermé avec le milieu extérieur

À cette loi fondamentale, qui eut historiquement des origines à la fois intuitives et expérimentales, la physique moderne de la matière apporte une explication simple. On sait aujourd'hui que chaque quantité de matière possède effectivement une énergie égale à la somme de deux termes : le potentiel  $\Phi$  des forces d'interaction qui s'exercent entre les molécules et les atomes, d'une part, et l'énergie cinétique  $e_c$  de ces mêmes particules, d'autre part. Cette dernière quantité est due aux différents mouvements qui ne déplacent pas statistiquement le centre de gravité d'un élément fini de matière, mais qui sont faits de la translation et de la rotation aléatoire des molécules, ainsi que de la vibration des atomes.

Plusieurs concepts fondamentaux se trouvent inclus dans le Premier Principe.

■ **L'équivalence du travail et de la chaleur**, puisque ces deux termes contribuent sur un pied d'égalité aux variations de l'énergie interne.

En conséquence, travail et chaleur doivent être exprimés dans les mêmes unités. On choisit en général le joule, unité de travail SI, mais il arrive aussi, et particulièrement dans les applications où les phénomènes thermiques jouent un rôle prépondérant, que l'on retienne la kilocalorie. Numériquement, la conversion entre les deux formes d'énergie se fait dans le rapport :  $1 \text{ kcal} = 4,186 \times 10^3 \text{ J}$  ou, avec d'autres unités, très utiles en pratique :  $1 \text{ kWh} = 860 \text{ kcal}$  (puisque  $1 \text{ kWh} = 3\,600 \times 10^3 \text{ J}$ ).

■ **La conservation de l'énergie** : alors que le premier membre comptabilise les entrées et les sorties d'énergie à leur franchissement de la frontière  $F$ , le second exprime la variation concomitante du capital d'énergie interne.

■ **Le principe d'état initial et de l'état final**, selon lequel la quantité d'énergie échangée  $W + Q$  ne dépend pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et de l'état final de l'évolution. Cette propriété résulte directement de ce que l'énergie interne est une fonction d'état et que, de ce fait :  $\Delta U = U_f - U_o$ .

Si le système est en mouvement, il possède une énergie cinétique :

$$E_c = \int \frac{1}{2} C^2 dm$$

où  $C$  désigne la vitesse du centre de gravité de chaque élément de masse  $dm$ .

Celle-ci, de nature macroscopique, diffère de  $e_c$ , due à l'agitation des molécules et des atomes ; elle possède cependant comme elle la nature d'une énergie stockée dans le système et doit, par conséquent, figurer au second membre de l'écriture du Premier Principe. Ce dernier revêt alors sa forme générale pour un système fermé en mouvement :

$$W + Q = \Delta(U + E_c) \tag{1}$$

où  $E_c$  se trouve, comme  $U$ , déterminé par la connaissance de chaque état.

Dans le cas, par exemple, d'un système décrit par deux variables d'état  $x$  et  $y$ , la variation d'énergie interne au cours d'une transformation élémentaire s'écrit, en tant que différentielle totale exacte de ces variables :

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy$$

De leur côté, les énergies échangées, telles que le travail, se présentent sous la forme :  $A dx + B dy$  où  $A$  et  $B$  sont, cette fois, des fonctions quelconques de  $x$  et de  $y$ , ce qui signifie qu'il ne s'agit pas d'une différentielle totale exacte.

Pour bien marquer cette différence, on symbolisera cette variation de travail par  $\delta W$ , en confiant par la suite et d'une manière générale à la notation  $\delta$  le soin d'identifier toute variation qui n'a pas la nature d'une différentielle totale exacte.

**2.1.1.2 Extensivité de l'énergie interne**

Si l'on réunit deux systèmes, il paraît évident que leurs énergies internes s'ajoutent pour constituer celle du système global, ce que l'on traduit en disant que l'énergie interne est une propriété extensive.

Toutefois, il existe quelques exceptions à ce postulat, qui sont signalées dans l'article *Thermodynamique macroscopique* [A 223] du traité Sciences fondamentales, mais que l'on écartera ici car elles n'interviennent nullement dans l'emploi que l'ingénieur énergéticien fait du Premier Principe.

Comme conséquence de son extensivité,  $U$  se calcule à partir de l'énergie interne massique  $u$  propre à chaque élément de masse  $dm$  par l'intégrale, étendue au volume  $V$  du système :

$$U = \int_{(V)} u \, dm \tag{2}$$

**2.1.1.3 Énergie interne totale**

Étant donné que tous les systèmes industriels sont soumis au champ de la gravité terrestre, le travail  $W$  contient, pour chaque masse élémentaire  $dm$  qui subit au cours de la transformation une variation d'altitude  $\Delta z$ , un terme  $-g\Delta z dm$  représentant le travail de la pesanteur, si l'on convient d'orienter positivement vers le haut l'axe des  $z$ .

En appelant  $W_d$  le travail échangé à l'exception de celui dû à la pesanteur, le Premier Principe devient :

$$W_d - \int_{(V)} g \Delta z \, dm + Q = \Delta(U + E_c) = \int_{(V)} \Delta \left( u + \frac{C^2}{2} \right) dm$$

soit encore 
$$W_d + Q = \int_{(V)} \Delta u_t \, dm = \Delta U_t \tag{3}$$

avec 
$$u_t = u + \frac{C^2}{2} + gz \tag{4}$$

$U_t$ , qui intègre l'énergie cinétique du système et son énergie potentielle de position, porte le nom d'**énergie interne totale**. Lorsqu'elle s'applique à l'unité de masse, on l'écrit  $u_t$  en lui attribuant le qualificatif supplémentaire de massique.

Dans tous les cas, fréquents en pratique, où la variation de l'énergie de position est nulle ou négligeable, on parle encore d'énergie interne totale mais en n'ajoutant à  $U$  et à  $u$  que l'énergie cinétique.

**2.1.2 Forme intrinsèque pour un système fermé**

**2.1.2.1 Justification**

On considère d'abord un système qui ne met en œuvre que des phénomènes mécaniques et thermiques et qui satisfait donc au théorème des forces vives :

$$W + W_i = \Delta E_c \tag{5}$$

où  $W_i$  désigne la somme des travaux des forces intérieures, égales et opposées deux à deux, qui s'exercent soit au sein de la matière, soit sur des interfaces internes au système. De telles forces sont par exemple constituées par les contraintes appliquées à l'intérieur d'un milieu solide, ou encore les forces de pression et de viscosité qui agissent dans un fluide.

En combinant la relation (5) à l'expression générale (1) du Premier Principe, il vient :

$$-W_i + Q = \Delta U \tag{6}$$

où le premier membre mesure, comme dans la relation (1), un échange global d'énergie mais qui cette fois produit des *effets identifiés à l'intérieur du système*, puisque  $-W_i$  s'oppose aux travaux

des forces internes et que  $Q$ , bien qu'évalué à sa traversée de la frontière, chauffe ou refroidit la matière présente. C'est pourquoi l'on parle de *forme intrinsèque du Premier Principe*.

Celle-ci traduit dans un double langage la quantité d'énergie mise en jeu par les phénomènes internes, selon qu'ils sont macroscopiquement modélisés et génèrent alors les termes qui figurent au premier membre, ou qu'ils sont considérés dans leurs mécanismes corpusculaires et viennent alors directement modifier  $U$ .

Cette dualité se révèle clairement dans le cas, par exemple, des forces de pression et de viscosité, responsables de  $W_i$  dans un fluide. On sait, en effet, qu'à l'échelle microscopique la pression est due à la variation de quantité de mouvement des molécules lorsque dans leur mouvement aléatoire elles frappent une paroi ; pour ce qui est des forces de viscosité, elles se créent sur toute surface d'écoulement, en présence d'un gradient de vitesse perpendiculaire à celle-ci, et elles sont dues au transfert de quantité de mouvement que l'agitation et les chocs des molécules entretiennent à travers la surface. La même dualité existe aussi pour la chaleur puisque, parallèlement à la manifestation macroscopique par échauffement des corps, elle se transmet par le mouvement des molécules et des atomes.

Dans cette optique, la forme intrinsèque (6) se généralise aux systèmes qui contiennent des composants électriques, électromagnétiques et électroniques pour lesquels on est également en mesure de définir et d'évaluer macroscopiquement les travaux internes qui engendrent  $W_i$ . Il s'agit de quantités d'énergie globalement identifiables dont certaines sont consommées, en tant que travail systématiquement résistant, par des phénomènes passifs tels que l'effet Joule ou l'hystérésis d'aimantation.

On peut enfin appliquer l'expression intrinsèque aux milieux où se produit une réaction chimique car celle-ci n'introduit pas de terme possédant une nature nouvelle.

À noter que la disparition de l'énergie cinétique dans (6) favorise son application aux systèmes en mouvement.

**2.1.2.2 Bilan des travaux**

Lorsque la relation (6) est admise dans sa généralité, la relation (5) se trouve vérifiée par combinaison de (1) et de (6) et devient le bilan général des travaux.

**2.1.3 Expression du Premier Principe pour un appareil traversé par des fluides. Fonction enthalpie**

Le système à analyser est constitué par la quantité de matière qui, à chaque instant, est contenue à l'intérieur d'une frontière  $F$ , rigide ou déformable, où sont découpées des ouvertures qui livrent chacune passage à un débit de fluide  $q$ , compté positivement s'il entre dans le système et négativement s'il en sort (figure 2). On suppose qu'en chaque point d'une ouverture le fluide présente le même état physique et la même vitesse absolue  $\vec{C}$ .

On peut appliquer le Premier Principe, établi pour un système fermé, à la matière qui au temps  $t$  serait enfermée dans le volume  $V_0$  intérieur à la frontière  $F$  si ses ouvertures étaient momentanément pleines. Les molécules, qui à cet instant  $t$  sont situées sur la surface  $S$  d'une ouverture, se retrouvent au temps  $t + dt$  sur une surface  $S'$  qui se déduit de  $S$  par la translation  $\vec{C} dt$ . Ainsi, la masse de fluide  $q dt$  qui pendant l'intervalle  $dt$  a traversé l'ouverture occupe un élément cylindrique de tube de courant, limité par  $S$  et  $S'$  et dont la paroi immatérielle est engendrée par le vecteur  $\vec{C} dt$  s'appuyant sur le contour  $O$  de l'ouverture. On a représenté de tels éléments de tube sur la figure 2 dans les deux situations d'un débit entrant et d'un débit sortant, respectivement identifiés par l'emploi des indices 1 et 2. Finalement, à l'instant  $t + dt$ , le système fermé se trouve contenu dans le volume  $V_t$  limité par la partie étanche de la frontière  $F$ , qui

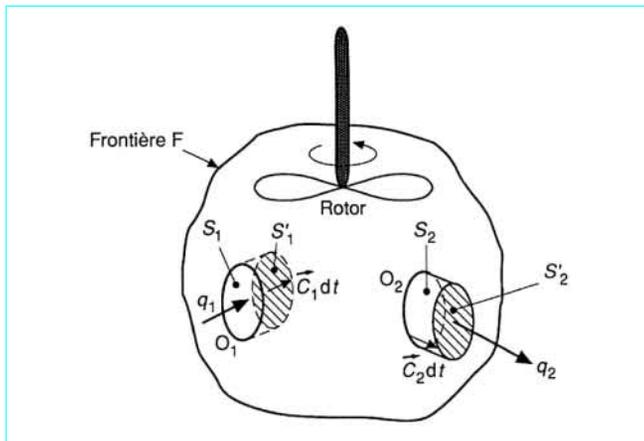


Figure 2 – Appareil traversé par des fluides (système ouvert)

s'est éventuellement déformée, et par les tubes élémentaires de courant qui partent des contours O des ouvertures et sont fermés par les surfaces S'.

Hormis l'effet de la pesanteur, le travail que le système fermé a échangé avec l'extérieur entre les instants t et t + dt a, dans le cas le plus général, trois origines :

— l'action de la pression extérieure sur le fluide qui a traversé les différentes ouvertures, et qui donne lieu à un travail dit « de transvasement ». Cette pression n'effectue aucun travail sur la surface extérieure des tubes élémentaires de courant car elle y exerce une force perpendiculaire à la vitesse du fluide. Par contre, elle produit au cours du déplacement  $\vec{C}dt$  de la section S le travail  $\vec{C}dt \int \vec{n} dS$  avec  $\vec{n}$  vecteur unitaire normal à S, orienté positivement vers l'intérieur de F.

Puisque  $q = \frac{1}{V} \vec{C} \int \vec{n} dS$ , on voit que chaque ouverture est le siège d'un travail égal à  $pVqdt$  ;

— la déformation ou le déplacement de la frontière F, à condition que des forces extérieures soient appliquées à l'endroit de ces mouvements ;

À titre d'exemple, le fluide contenu dans le cylindre d'un moteur à explosion échange du travail extérieur par déplacement de la surface active du piston qui constitue alors une portion de F.

— le mouvement d'un ou de plusieurs dispositifs mécaniques immergés dans le système et dont le rotor (figure 2) offre une illustration.

Dans les deux derniers cas, il s'agit d'un travail produit ou recueilli par un organe mécanique en mouvement et qui, pour cette raison, porte le nom de travail effectif  $W_{eff}$ .

Étant donné que le système échange en même temps une quantité de chaleur  $\delta Q$ , la relation (3) s'écrit, pour l'évolution élémentaire survenue entre t et t + dt :

$$\sum(q) pVq dt + \delta W_{eff} + \delta Q = \int_{(V_t)} u_t(t+dt) dm - \int_{(V_0)} u_t(t) dm$$

en calculant le terme  $\sum(q)$  du premier membre pour toutes les ouvertures et en découpant le système en éléments de volume, qui contiennent chacun une masse dm, pour évaluer, au second membre, la variation d'énergie interne totale.

À l'instant t + dt, chaque tube élémentaire de courant correspondant à une ouverture contient l'énergie interne  $u_t(t) q dt$  et, puisqu'il faut, pour passer de  $V_0$  à  $V_t$ , retrancher le volume de ces tubes s'ils véhiculent un débit entrant et l'ajouter dans le cas contraire d'un débit sortant, on a :

$$\int_{(V_t)} u_t(t+dt) dm = \int_{(V_0)} u_t(t+dt) dm - \sum(q) u_t(t) q dt$$

Si l'on appelle  $U_t$  l'énergie interne totale du système qui, à chaque instant, se trouve enfermée dans la frontière F en supposant momentanément ses ouvertures étanches :

$$dU_t = \int_{(V_0)} u_t(t+dt) dm - \int_{(V_0)} u_t(t) dm$$

de sorte que  $\sum(q) pVq dt + \delta W_{eff} + \delta Q = dU_t - \sum(q) u_t q dt$

ou encore  $\delta W_{eff} + \delta Q = dU_t - \sum(q) (u_t + pV) q dt$

Étant donné que le produit pV est bien déterminé dans chaque état physique d'un fluide, on reconnaît dans la somme :

$$u_t + pV = h_t \tag{7}$$

une fonction d'état, qui apparaît ici sous sa forme massique, appelée enthalpie totale massique. Elle jouit de la propriété d'extensivité par l'intermédiaire du  $u_t$  et de v qui s'étend à V.

En définitive, pour un appareil traversé par des fluides, le Premier Principe prend, dans le cas d'une transformation finie s'effectuant entre les instants  $t_0$  et  $t_f$ , la forme :

$$W_{eff} + Q = \Delta U_t - \sum(q) \int_{t_0}^{t_f} h_t q dt \tag{8}$$

où  $\sum(q)$  s'applique à toutes les ouvertures qui livrent individuellement passage à un débit-masse q.

Si l'on dérive la précédente relation par rapport au temps, on obtient l'expression équivalente :

$$\dot{W}_{eff} + \dot{Q} = \dot{U}_t - \sum(q) h_t q \tag{9}$$

Ce résultat appelle différents commentaires et compléments.

■ Dans le cas où l'état physique du fluide ou sa vitesse ne seraient pas uniformes sur l'étendue de chaque ouverture, les relations ci-dessus resteraient valables en y remplaçant :

$$\sum(q) \int_{t_0}^{t_f} h_t q dt \text{ par } \sum(q) \int_{(S)} \int_{t_0}^{t_f} h_t dq dt$$

et  $\sum(q) h_t q$  par  $\sum(q) \int_{(S)} h_t dq$

où dq désigne le débit-masse traversant l'élément de surface dS d'une ouverture.

■ On ne saurait trop souligner, pour éviter toute erreur dans son emploi, que  $W_{eff}$  se distingue de la somme W des travaux extérieurs en ce qu'il s'agit uniquement du travail transitant par un dispositif mécanique en mouvement.

Dans son application aux machines tournantes ou alternatives, il reçoit souvent le nom de travail interne, dans l'intention louable de rappeler qu'il est apporté ou puisé au sein même du fluide par l'organe considéré.

Toutefois, dans cet exposé général de thermodynamique, on évitera ce vocable qui créerait une confusion avec le travail  $W_i$  des forces internes (§ 2.1.2), lequel diffère de  $W_{eff}$ .

■ On définit l'**enthalpie**, fonction d'état, sous sa forme massique, par l'équation :

$$h = u + pv \tag{10}$$

De  $u_t = u + \frac{C^2}{2} + gz$ , il découle que :

$$h_t = h + \frac{C^2}{2} + gz \tag{11}$$

Cependant, comme pour  $u_t$ ,  $h_t$  ne prend en compte le potentiel de position  $gz$  que dans les cas, assez rares, où l'on a affaire à un liquide subissant des variations suffisantes d'altitude. Dans les gaz, il est systématiquement négligé.

L'enthalpie d'un système et son enthalpie totale se calculent, en tant que grandeurs extensives, au moyen des intégrales :

$$H = \int_{(V)} h \, dm \tag{12}$$

$$H_t = \int_{(V)} h_t \, dm \tag{13}$$

■ De façon complémentaire au Premier Principe, un système ouvert satisfait à la *loi de conservation de la masse*, selon laquelle la masse totale de matière enfermée à chaque instant dans le volume  $V$  subit entre  $t_o$  et  $t_f$  une variation  $\Delta M$  égale à :

$$\Delta M = \sum (q) \int_{t_o}^{t_f} q \, dt \tag{14}$$

due aux apports et aux prélèvements des débits  $q$ .

En dérivant (14) par rapport au temps, on obtient la relation équivalente :

$$\dot{M} = \sum q \tag{15}$$

■ Dans sa forme destinée aux systèmes ouverts, le Premier Principe sert le plus fréquemment à analyser les **transformations en régime permanent ou périodique subies par un seul fluide** parcourant une machine ou un élément de machine.

Dans le cas d'un phénomène permanent, l'état du fluide reste en tout point indépendant du temps, de sorte que  $\dot{U}_t = 0$ , et le débit  $q$  est constant. On a ainsi, selon (9) :

$$\dot{W}_{\text{eff}} + \dot{Q} = (h_{t,f} - h_{t,o})q \tag{16}$$

entre l'état initial  $o$  qui règne à l'entrée de l'appareil et l'état final  $f$  établi à la sortie.

En divisant par  $q$ , pour raisonner sur l'unité de masse, (16) devient :

$$W_{\text{eff}, m} + Q_m = h_{t,f} - h_{t,o} \tag{17}$$

où l'indice  $m$  précise la nature massique des grandeurs du premier membre.

Dans le cas d'un phénomène périodique, on considère la transformation complète qui s'effectue sur la durée  $T$  d'une période,

pendant laquelle la masse  $m = \int_t^{t+T} q \, dt$  passe de l'état  $o$  à l'état  $f$ , alors que le système retrouve au temps  $t + T$  son état d'origine avec  $\Delta U_t = 0$ . D'où selon (8) :

$$W_{\text{eff}} + Q = (h_{t,f} - h_{t,o}) m$$

Ce qui, après division par  $m$ , conduit encore à la relation (17).

Cette dernière constitue la forme simple et pratique sous laquelle le Premier Principe est le plus couramment appliqué aux appareils industriels. Ainsi :

— dans l'écoulement permanent et adiabatique d'un fluide :

$$W_{\text{eff}} = Q = 0 \quad \text{d'où} \quad h_{t,f} = h_{t,o}$$

— à la traversée d'une machine de compression ou de détente, thermiquement isolée ( $Q = 0$ ) :

$$W_{\text{eff}, m} = h_{t,f} - h_{t,o}$$

— pour tout transfert de chaleur (dans un échangeur ou une chaudière) à un fluide en écoulement permanent ( $W_{\text{eff}} = 0$ ) :

$$Q_m = h_{t,f} - h_{t,o}$$

## 2.2 États zéro des fonctions énergie interne et enthalpie

Comme pour toute fonction d'état, on ne connaît expérimentalement les grandeurs  $u$  et  $h$  que par leur variation entre deux états, de sorte qu'on ne peut leur attribuer de valeur absolue qu'en convenant d'un état de référence dans lequel l'enthalpie, plus fréquemment utilisée que l'énergie interne, reçoit une valeur arbitraire  $h_0$ , le plus souvent nulle, alors que la fonction  $u$  devient égale à  $h_0 - pv$ .

Le choix de cet état est tributaire des applications envisagées.

■ Si l'on étudie un **milieu non réactif**, c'est-à-dire exempt de réactions chimiques, où les fonctions d'état n'apparaîtront que par leur variation propre à chaque constituant, on est libre de choisir une origine quelconque, et donc éventuellement différente, par constituant.

La commodité incite cependant à situer l'état de référence au voisinage de l'extrémité du domaine qui correspond aux plus basses valeurs des températures et des pressions d'emploi, et à choisir  $h_0$  de manière que l'enthalpie conserve en pratique une valeur positive.

**Exemple** : ainsi, pour l'eau, on a retenu l'état liquide à 0 °C sous la pression de saturation correspondante, en y faisant  $h_0 = 0$ . Pour les fluides frigorigènes (*freon*, ammoniac), on se réfère à ce même état mais avec, par exemple,  $h_0 = 100$  kcal/kg.

■ Si l'on s'intéresse à une **réaction chimique**, les fonctions d'état à considérer dans l'état final et dans l'état initial sont relatives à des constituants différents, ce qui oblige théoriquement à recourir à des échelles absolues cohérentes. Cependant, deux types de situations se présentent :

— on connaît déjà, mais dans des conditions physiques autres que celles étudiées, l'échange d'énergie mis en œuvre par la réaction ;  
 — on ignore tout de cet échange.

Dans le premier cas, on applique deux fois le Premier Principe à la réaction, d'une part, dans les conditions déjà connues et, d'autre part, dans celles étudiées. En retranchant les deux écritures terme à terme, il se subsiste pour chaque corps qu'une variation d'enthalpie (ou d'énergie interne), ce qui redonne toute liberté quant à l'origine des fonctions d'état. On trouvera un exemple de cette méthode au paragraphe 2.5.5 traitant de la combustion isobare dans un foyer.

Dans le second cas, on doit effectivement recourir aux valeurs absolues des fonctions d'état et, lorsqu'elles sont relatives à un corps composé, il y a nécessité à ce qu'elles soient indépendantes du chemin chimiquement suivi pour le former. Pour remplir cette condition, il faut limiter le choix arbitraire des origines aux seuls corps simples qui composent les substances en réaction et, s'il en existe, aux autres constituants qui ne joueraient qu'un rôle inerte de diluant. On verra au paragraphe 2.5.4 comment déterminer l'enthalpie absolue d'un corps composé.

## 2.3 Application à un fluide homogène

### 2.3.1 Différents modes de travail de la pression et leur évaluation

Selon le mode d'action de la pression, son travail s'exprime de manière différente.

#### 2.3.1.1 Travail de la pression extérieure au système

Un tel travail se produit lorsque la paroi de la frontière  $F$  se déforme ou se déplace en présence d'une pression extérieure uniforme  $p_{ex}$ . Chaque élément de surface  $d\sigma$  appartenant à  $F$  et possédant un vecteur normal unitaire  $\vec{n}$  orienté positivement vers l'intérieur du système se déplace alors d'une quantité infiniment petite  $\vec{dx}$  (figure 3). Le travail élémentaire reçu par le système sur la totalité de  $F$  a pour valeur :

$$\delta W_{p,ex} = \int_{(F)} p_{ex} d\sigma \vec{n} \cdot \vec{dx}$$

et comme  $d\sigma \vec{n} \cdot \vec{dx} = -d^2V$ , où  $d^2V$  est la quantité du second ordre qui mesure la variation du volume  $V$  du système dû au seul déplacement de  $d\sigma$  :

$$\delta W_{p,ex} = -p_{ex} \int_{(F)} d^2V$$

d'où le **travail de la pression extérieure au système** :

$$\delta W_{p,ex} = -p_{ex} dV \tag{18}$$

#### 2.3.1.2 Travail de la pression interne au système

La pression  $p$  régnant dans le système a la nature d'une pression interne. Elle exerce sur chaque  $d\sigma$  une force opposée à celle créée par  $p_{ex}$ , de sorte qu'un calcul calqué sur le précédent confère l'expression suivante au **travail de la pression interne** :

$$dW_{i,p} = p dV \tag{19}$$

On doit être attentif au fait qu'il s'agit d'un travail interne, directement utilisable à ce titre dans les bilans (5) et (6) mais en général bien distinct du travail  $\delta W$  échangé avec l'extérieur à travers la frontière du système.

#### 2.3.1.3 Travail de transvasement

Cette expression imagée désigne le travail de la pression extérieure sur un fluide qui traverse un appareil en régime permanent ou périodique, ou qui appartient à un écoulement permanent.

■ Dans le cas d'un **appareil en fonctionnement permanent**, le fluide y pénètre par une section  $S_1$  et s'en échappe par une section  $S_2$  (figure 4a).

Pendant un intervalle de temps  $dt$ , la pression extérieure  $p_1$  qui agit sur  $S_1$  y produit un travail moteur, déjà évalué au paragraphe 2.1.3 et égal à  $p_1 v_1 q dt$  où  $q$  désigne la valeur absolue du débit-masse qui se conserve à la traversée de l'appareil. Simultanément, la pression extérieure  $p_2$  exerce sur  $S_2$  un travail résistant  $-p_2 v_2 q dt$ , de sorte que le transvasement met globalement en œuvre un travail :

$$\delta W_{tr} = (p_1 v_1 - p_2 v_2) q dt$$

que l'on ramène à la masse de fluide  $q dt$  qui pendant le même laps de temps a évolué des conditions d'entrée 1 aux conditions de sortie 2, d'où l'expression du **travail de transvasement** :

$$W_{tr,m} = -\Delta(pv) \tag{20}$$

Ce même résultat s'applique à un **appareil en fonctionnement périodique**, en raisonnant sur la durée  $T$  d'une période.

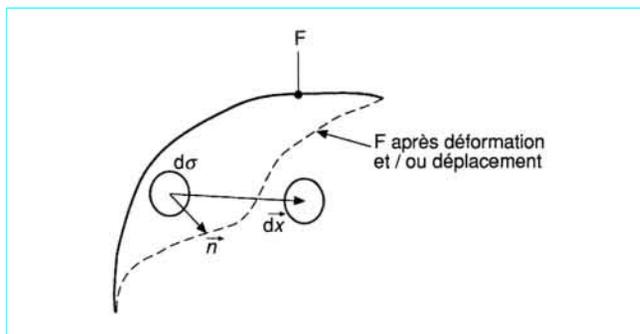


Figure 3 – Travail de la pression extérieure

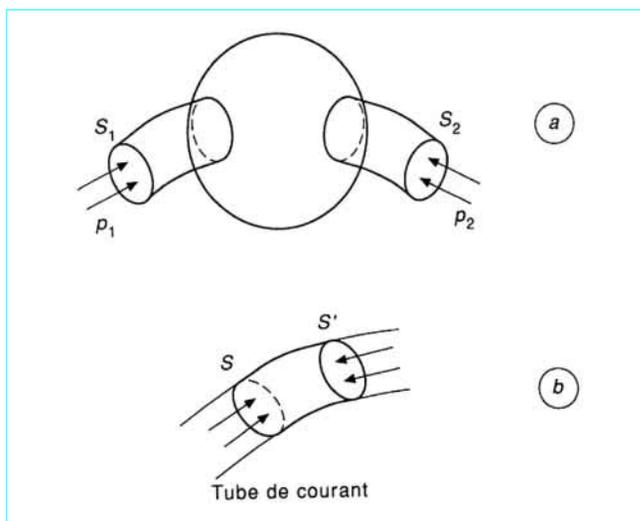


Figure 4 – Travail de transvasement

■ Dans le cas d'un **simple écoulement permanent**, on isole un tronçon de tube de courant, limité par deux sections transversales  $S$  et  $S'$  infiniment voisines et fixes sur ce tube,  $S'$  étant en aval de  $S$  (figure 4b).

Alors qu'une masse de fluide  $q dt$  traverse ce système ouvert, la pression extérieure produit globalement sur  $S$  et  $S'$  un travail :

$$\delta W_{tr} = p v q dt - [p v + d(pv)] q dt = -d(pv) q dt$$

soit, par unité de masse :

$$\delta W_{tr,m} = -d(pv) \tag{21}$$

### 2.3.2 Variations d'énergie interne et d'enthalpie dans un fluide

Dans un fluide, en général en mouvement, on peut classer les travaux internes en deux catégories :

- celui de la pression interne, qui possède un signe *a priori* quelconque. Lorsque ce travail est moteur, l'énergie interne  $U$  diminue, conformément à (6) en le libérant et, inversement, lorsqu'il est résistant,  $U$  croît en le recevant. Il mérite à ce titre le qualificatif de *réversible* puisqu'il conserve sa valeur absolue pour un même  $[dV]$  ;
- ceux qui ont en commun d'être toujours résistants et qui ont pour cause essentielle la viscosité du fluide, mais peuvent aussi avoir pour origine des phénomènes plus complexes comme, par exemple, les ondes de choc d'un écoulement supersonique. Parce qu'ils

n'agissent que pour accroître  $U$ , sans aptitude à y puiser en retour aucun travail, ces effets portent le nom d'*irréversibilités*. Leurs travaux élémentaires seront regroupés dans le symbole  $-\delta f_v$ , où le signe  $-$ , précédant  $\delta f_v$  toujours positif, entend souligner leur propriété d'opposer un travail interne systématiquement négatif, et où l'indice  $v$  rappelle leur origine essentiellement visqueuse.

Ainsi,  $\delta W_i = p dV - \delta f_v$  et en appliquant la forme intrinsèque (6) du Premier Principe, soit à une masse quelconque de fluide homogène, soit à la masse unité, on a :

$$dU = -p dV + \delta f_v + \delta Q \quad (22)$$

$$du = -p dv + \delta f_{v,m} + \delta Q_m \quad (23)$$

Pour l'enthalpie  $H = U + pV$ , on trouve, à partir de  $dH = dU + p dV + V dp$  :

$$dH = V dp + \delta f_v + \delta Q \quad (24)$$

$$dh = v dp + \delta f_{v,m} + \delta Q_m \quad (25)$$

**Remarques :** le terme  $\delta f_v$ , traduisant les phénomènes de pertes dans les écoulements, est nul dans un fluide au repos ou à vitesse négligeable. Par ailleurs, il ne faut pas confondre la pression  $p$  du fluide avec celle régnant à l'extérieur du système, en particulier dans les applications de (24) et (25).

### 2.3.3 Travail de compression ou de détente d'un fluide

#### 2.3.3.1 Système fermé

Toutes les situations se ramènent à celle du schéma simple où le fluide, enfermé dans un cylindre, échange du travail avec l'extérieur par l'intermédiaire d'un piston mobile obturant ce cylindre.

Si le mouvement du piston est infiniment lent, on ne met en œuvre, en tant que travail interne, que celui de la pression  $p dV$ . Selon (5) où  $\Delta E_c = 0$ , le piston cède au système un travail  $-p dV$  égal et de signe opposé  $\delta W = -\delta W_i = -p dV$ .

On reconnaît ainsi dans  $-p dV$  le *travail réversible élémentaire de compression ou de détente d'un fluide dans un système fermé*.

#### 2.3.3.2 Appareil en fonctionnement permanent ou périodique (système ouvert)

On a vu au paragraphe 2.1.3 que le travail extérieur est la somme du travail effectif, transitant par un organe en mouvement, du travail de transvasement et de celui de la pesanteur. D'où pour l'unité de masse véhiculée par la machine et passant de l'état  $o$  à l'état  $f$  :

$$W_m = W_{\text{eff},m} + W_{\text{tr},m} - g \Delta_o^f z = W_{\text{eff},m} - \Delta_o^f(pv) - g \Delta_o^f z$$

L'évolution du fluide met en œuvre un travail interne massique :

$$W_{i,m} = \int \delta W_{i,m} = \int_o^f p dv - \sum \delta f_{v,m}$$

où le dernier terme représente la somme massique des travaux dus aux irréversibilités et qui constituent les pertes internes de l'appareil.

En outre, selon le bilan (5) des travaux :

$$W_m + W_{i,m} = \Delta_o^f \frac{C^2}{2}$$

Après élimination de  $W_m$  et  $W_{i,m}$  entre les trois relations précédentes, il vient :

$$W_{\text{eff},m} = \Delta_o^f(pv) - \int_o^f p dv + \Delta_o^f \left( \frac{C^2}{2} + gz \right) + \sum \delta f_{v,m}$$

soit encore :

$$W_{\text{eff},m} = \int_o^f v dp + \Delta_o^f \left( \frac{C^2}{2} + gz \right) + \sum \delta f_{v,m} \quad (26)$$

À condition d'y ajouter, chaque fois que nécessaire, la variation des énergies cinétique et de position,  $\int_o^f v dp$  mesure par unité de masse le *travail effectif réversible de compression ou de détente d'un fluide* dans un appareil qui revêt en pratique soit la forme d'une *turbomachine*, dont le mode de fonctionnement est permanent, soit celle d'une *machine alternative* à régime périodique.

Comme cette quantité d'énergie est égale à celle  $-\int_o^f p dv$  qui aurait été nécessaire dans un système fermé, diminuée du travail de transvasement  $-\left[ -\Delta_o^f(pv) \right]$ , on la désigne souvent sous le vocable de **travail réversible avec transvasement**.

L'exemple d'un compresseur alternatif (figure 5a) offre une illustration simple de ce résultat. Si l'on suppose l'évolution exempte de pertes, donc réversible, et l'absence d'espace mort, ce qui simplifie le calcul, le piston reçoit pendant la phase d'admission le

travail  $p_o V_o$ , puis cède en cours de compression le travail  $-\int_o^f p dV$  et, enfin, la quantité  $p_f V_f$ , pendant la phase d'échappement. Au total, le fluide a reçu au moyen du piston le travail effectif réversible :

$$W_{\text{eff},r} = -p_o V_o - \int_o^f p dV + p_f V_f = \int_o^f v dp$$

dont chaque terme constitutif se mesure par une surface dans les coordonnées  $(V, p)$  du diagramme de Clapeyron (figure 5b), et qui est globalement représenté sur ce diagramme par l'aire que la courbe représentative de l'évolution sous-tend vis-à-vis de l'axe des pressions.

## 2.4 Énergie interne et enthalpie d'un gaz parfait

Par définition, un gaz parfait satisfait à l'équation d'état  $pV = RT$ , relative à une mole avec  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . Or, l'expérience classique de Joule-Thomson, qui consiste à réaliser dans une enceinte fermée une détente ne comportant aucun échange extérieur, ni de travail ni de chaleur, a montré que cette évolution, qui conserve l'énergie interne  $U$ , ne modifie pas non plus la température du gaz s'il est parfait. En d'autres termes, **l'énergie interne d'un gaz parfait, et partant son enthalpie** (puisque  $H = U + pV$ ) **ne dépendent que de sa température**.

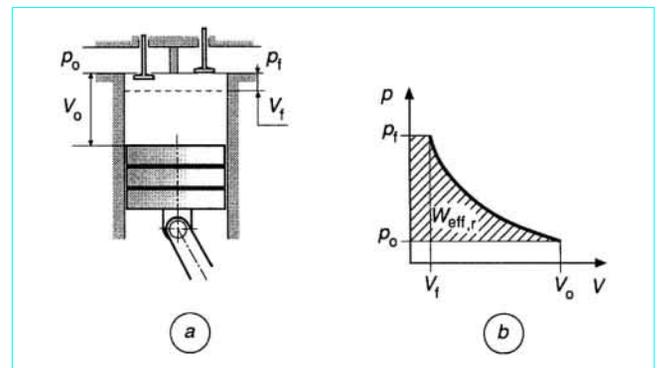


Figure 5 – Exemple de compression avec transvasement

Cette caractéristique découle en fait d'une propriété plus fondamentale de l'état parfait, selon laquelle les variations du potentiel des forces d'interaction  $\gamma$  sont négligeables, de sorte que  $U$  est uniquement constitué de l'énergie cinétique d'agitation des molécules et des atomes. Comme, de plus, la température n'est que la manifestation sensible de l'intensité de cette agitation, on aboutit bien à une relation biunivoque entre  $U$  et la température  $T$ .

Pour calculer la variation d'une fonction d'état, on a le choix de la voie thermodynamique menant du même état initial au même état final, puisque le résultat en est indépendant ; on retient donc toujours la voie réversible plus simple ( $\delta f_v = 0$ ) à évaluer. En outre, dans le cas présent, on est autorisé à modifier l'état final à condition de conserver sa température.

Étant donné que selon (23)  $du = -p dv + \delta Q_m$ , on choisira une évolution isochore, c'est-à-dire à volume  $v$  constant, dans laquelle  $\delta Q_m = c_v dT$  avec  $c_v$  capacité thermique massique à volume constant. De manière analogue, on évaluera selon (25)  $dh = v dp + \delta Q_m$  le long d'une isobare où  $\delta Q_m = c_p dT$  avec  $c_p$  capacité thermique massique à pression constante.

En définitive :

$$du = c_v dT \tag{27}$$

$$dh = c_p dT \tag{28}$$

Dans une évolution finie :

$$\Delta u = \int_{T_0}^{T_f} c_v dT = c_{v, moy T_0}^{T_f} (T_f - T_0) \tag{29}$$

$$\Delta h = \int_{T_0}^{T_f} c_p dT = c_{p, moy T_0}^{T_f} (T_f - T_0) \tag{30}$$

car  $c_v$  et  $c_p$  sont des fonctions croissantes de la température.

On rappelle que, selon la relation de Mayer :

$$c_p - c_v = \frac{R}{M} = r \tag{31}$$

où  $M$  (kg) désigne la masse molaire.

## 2.5 Application aux réactions chimiques

### 2.5.1 Chaleur de réaction à volume constant $Q_V$

On la détermine en produisant la réaction dans une bombe calorimétrique, où les corps participants, appelés *réactifs*, ont été préalablement enfermés en proportions stœchiométriques, et en mesurant la quantité de chaleur  $Q_V$  échangée avec le milieu extérieur jusqu'au retour des produits de la réaction à la température initiale  $\theta_0$ .

$Q_V$  satisfait aux conventions générales qui lui attribuent une valeur *positive* si la réaction est *endothermique* et *negative* si cette dernière est *exothermique*.

Par constance du volume, le travail  $W = 0$  et, le système étant statique ( $\Delta E_c = 0$ ), on a :

$$Q_V = U_P - U_R \tag{32}$$

où les indices R et P désignent respectivement les réactifs et les produits qui se retrouvent à une pression  $p_f$  différente de  $p_0$ .

Conventionnellement, cette expérience se pratique dans des conditions initiales standards ( $p_0 = 1$  bar,  $\theta_0 = 25$  °C). Si l'on s'en écarte, la chaleur de réaction devient :

$$Q'_V = U'_P - U'_R$$

de sorte que l'influence des conditions initiales se traduit par la variation :

$$\Delta Q_V = (U'_P - U_P) + (U'_R - U_R) \tag{33}$$

Comme l'énergie interne des corps est, en règle générale, beaucoup plus sensible à la température qu'à la pression, il en sera de même pour  $Q_V$  vis-à-vis de  $\theta_0$  et de  $p_0$ .

Si l'on ajoute aux réactifs une *masse chimiquement neutre* soit en outrepassant pour l'un des réactifs la proportion stœchiométrique, soit par l'addition d'un corps inerte, cette masse modifie théoriquement  $Q_V$ , d'une part, par la variation de sa propre énergie interne au cours de la réaction et, d'autre part, par son action sur la pression finale  $p_f$  qui en devenant  $p'_f$  change en principe  $U_P$ . Au total, cet effet est égal à :

$$\Delta Q'_V = U_N(p'_f, \theta_0) - U_N(p_0, \theta_0) + U_P(p'_f, \theta_0) - U_P(p_f, \theta_0)$$

où l'indice N est relatif à la masse chimiquement neutre.

Cependant, comme il ne traduit que l'influence de la pression sur des énergies internes, ce terme s'avère le plus souvent négligeable et même nul lorsque les produits de la réaction et les corps neutres sont des gaz parfaits.

En tant que variation d'une fonction d'état,  $Q_V$  reste indépendant du chemin thermodynamique suivi au cours de la réaction, et plus précisément de la température et de la pression maximales transitoirement atteintes, qui sont directement fonction de la quantité de constituants neutres.

### 2.5.2 Chaleur de réaction à pression constante $Q_p$

La réaction ayant lieu sous pression constante,  $Q_p$  est égal à la chaleur échangée avec l'extérieur jusqu'au retour des produits au repos à la température initiale  $\theta_0$ .

Le seul travail échangé est celui de la pression extérieure  $p_0$  :

$$W_{p, ex} = -p_0 \Delta V = -p_0 (V_P - V_R)$$

où  $V_P$  est mesuré dans les conditions initiales ( $p_0, \theta_0$ ).

Or, selon le Premier Principe :

$$Q_p = \Delta U - W_{p, ex} = U_P - U_R + p_0 (V_P - V_R)$$

$$d'où \quad Q_p = H_P - H_R \tag{34}$$

Généralement, on détermine  $Q_p$  dans des conditions de référence telles que  $p_0 = 1$  bar,  $\theta_0 = 25$  °C. Si celles-ci changent,  $Q_p$  subit une variation :

$$\Delta Q_p = (H'_P - H_P) - (H'_R - H_R) \tag{35}$$

qui réagit beaucoup plus à une modification de la température  $\theta_0$  qu'à celle de la pression.

Une masse chimiquement neutre s'ajoutant aux réactifs n'a aucune influence sur  $Q_p$  car elle n'altère pas l'état final des produits et elle-même retrouve en fin de réaction son état initial.

Comme  $Q_V$ ,  $Q_p$  est indépendant des états intermédiaires du système en cours de réaction, ce qui est important, par exemple, pour les combustions dans les foyers industriels où la température obtenue dépend directement de l'excès d'air.

### 2.5.3 Relation entre $Q_V$ et $Q_p$

On a vu que :

$$Q_p = U_P(p_0, \theta_0) - U_R(p_0, \theta_0) + p_0 (V_P - V_R)$$

En faisant apparaître  $U_P(p_f, \theta_o)$  dans l'état final de la réaction à volume constant, afin d'introduire  $Q_V$ , on obtient :

$$Q_p = U_P(p_f, \theta_o) - U_R(p_o, \theta_o) + p_o(V_P - V_R) + U_P(p_o, \theta_o) - U_P(p_f, \theta_o)$$

Comme  $Q_V = U_P(p_f, \theta_o) - U_R(p_o, \theta_o)$

$$Q_p - Q_V = p_o(V_P - V_R) + U_P(p_o, \theta_o) - U_P(p_f, \theta_o) \quad (36)$$

En général, les deux derniers termes jouent un rôle négligeable ou nul car ils traduisent l'influence de la pression sur  $U_P$ , et, de plus, la variation de volume à pression constante  $V_P - V_R$  n'est à évaluer que pour la phase gazeuse, car les solides et les liquides occupent un volume très faible. Si cette phase n'est faite que de gaz parfaits, le résultat se réduit à :

$$Q_p - Q_V = (n_p - n_R)RT_o \quad (37)$$

en désignant par  $n_p$  et  $n_R$  le nombre total de moles de gaz respectivement présentes dans les produits et dans les réactifs.

### 2.5.4 Enthalpie absolue et chaleur de formation d'un corps composé

Il arrive que l'on souhaite connaître une chaleur de réaction par l'usage direct des formules (32) ou (34), en évitant de la sorte sa mesure expérimentale. Mais ces relations ne s'appliquent valablement à cette situation que si les fonctions d'état relatives, d'une part, aux produits et, d'autre part, aux réactifs sont identiquement influencées par les conventions arbitraires qui fixent leur valeur absolue. Pour qu'il en soit ainsi, on devra, dans de telles circonstances, limiter aux seuls corps simples le libre choix de l'origine de l'une de leurs fonctions  $u$  ou  $h$ , ce qui déterminera de manière absolue les fonctions d'état des corps composés.

En pratique, on s'intéresse à l'enthalpie, parce qu'elle régit les chaleurs des réactions isobares qui sont les plus courantes ; l'énergie interne s'en déduit selon  $h = u + p_v$ .

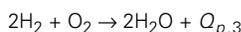
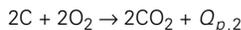
Pour connaître la valeur absolue de l'enthalpie d'un corps composé dans un état de référence ( $p_o, \theta_o$ ), on applique le Premier Principe :

- soit à la réaction ou à la chaîne de réactions qui conduit à sa formation à partir des corps simples ;
- soit à deux chaînes, qui mènent aux mêmes produits finaux et qui partent, la première du composé étudié et la seconde de corps simples.

Pour l'éthylène, par exemple, dont la synthèse directe est impossible, on a recours à la deuxième méthode en considérant, comme première voie, sa combustion :



et comme seconde voie menant aux mêmes produits à partir de corps simples :



Dans l'éventualité où les chaleurs  $Q_{p,1}$ ,  $Q_{p,2}$  et  $Q_{p,3}$  n'auraient pas été déterminées dans les conditions ( $p_o, \theta_o$ ) retenues, elle y seraient ramenées au moyen de la relation (35). On a ainsi sous 1 bar et à 15 °C :

$$Q_{p,1} = -332 \text{ kcal}, \quad Q_{p,2} = -188,48 \text{ kcal}, \quad Q_{p,3} = -136,62 \text{ kcal}$$

Par application de (34) aux trois réactions, et en représentant par  $\bar{h}_A$  l'enthalpie molaire d'un corps A, il vient :

$$2\bar{h}_{CO_2} + 2\bar{h}_{H_2O} - \bar{h}_{C_2H_4} - 3\bar{h}_{O_2} = Q_{p,1}$$

$$2\bar{h}_{CO_2} - 2\bar{h}_C - 2\bar{h}_{O_2} = Q_{p,2}$$

$$2\bar{h}_{H_2O} - 2\bar{h}_{H_2} - \bar{h}_{O_2} = Q_{p,3}$$

Après élimination de  $\bar{h}_{CO_2}$  et  $\bar{h}_{H_2O}$ , on trouve que :

$$\bar{h}_{C_2H_4} = -Q_{p,1} + Q_{p,2} + Q_{p,3} + 2\bar{h}_C + 2\bar{h}_{H_2} \quad (38)$$

alors que la réaction de synthèse directe, si elle était possible, mettrait en œuvre, toujours selon (34), une chaleur  $Q_{f_o}$  dite de formation telle que :

$$\bar{h}_{C_2H_4} = Q_{f_o} + 2\bar{h}_C + 2\bar{h}_{H_2} \quad (39)$$

Il ressort de (38) et (39) que :

— la quantité  $-Q_{p,1} + Q_{p,2} + Q_{p,3}$  s'identifie à la chaleur de formation  $Q_{f_o}$  du corps composé dans les conditions retenues ( $p_o, \theta_o$ ). Pour  $C_2H_4$  sous 1 bar et à 15 °C,  $Q_{f_o} = 6,9 \text{ kcal}$  ;

— l'enthalpie absolue d'un corps composé est égale à la somme de sa chaleur de formation et des enthalpies des corps simples qui le constituent, toutes ces quantités étant prises dans les mêmes conditions de température et de pression.

On vérifie que sa valeur n'est tributaire que de l'origine arbitrairement attribuée aux enthalpies des corps simples, que l'on fixe souvent, pour les gaz, à 0 °C et sous une pression suffisamment faible – qu'il n'est pas nécessaire de préciser – pour qu'ils jouissent de l'état parfait. En ce qui concerne le carbone, son état d'enthalpie nulle est en général pris à 0 °C sous la forme de graphite amorphe.

### 2.5.5 Exemple d'une combustion adiabatique à pression constante

On traitera le cas de la chambre de combustion d'une turbine à gaz, facilement transposable à tout autre foyer industriel. La chambre, qui est le siège d'un écoulement permanent, consomme, par kg d'air entrant,  $c$  kg de combustible liquide et produit  $(1 + c)$  kg de gaz chauds. Le combustible est prélevé dans un réservoir à la température  $\theta_c$  par une pompe qui lui communique un travail effectif massique  $W_{eff,c}$  (figure 6).

Les pertes par rayonnement de la chambre sont suffisamment faibles pour que la combustion y soit supposée adiabatique, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'extérieur. Aussi bien l'air que les produits gazeux peuvent être assimilés à des gaz parfaits.

En appelant respectivement  $h_{t,a}$  et  $h_{t,g}$  les enthalpies massiques totales de l'air entrant et des gaz,  $h_c$  l'enthalpie du combustible dans le réservoir, le Premier Principe appliqué à ce système ouvert en fonctionnement permanent ( $\Delta U_t = 0$ ), pendant le temps de passage d'un kg d'air, s'écrit selon (8) :

$$cW_{eff,c} = (1 + c) h_{t,g} - (h_{t,a} + ch_c) \quad (40)$$

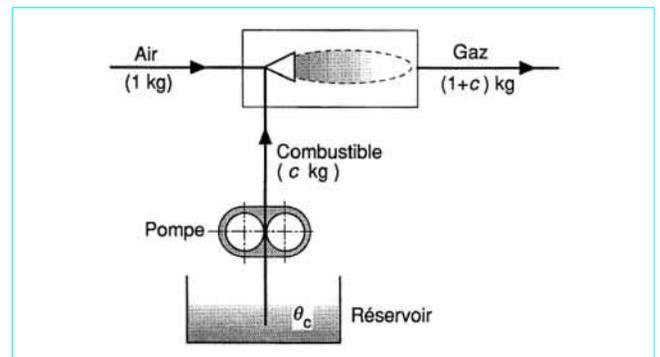


Figure 6 – Chambre de combustion d'une turbine à gaz

En réalité, on ne connaît pas l'enthalpie absolue  $h_c$  du combustible, mais seulement son pouvoir calorifique inférieur  $PCI$ , qui par définition se déduit de la chaleur de combustion à pression constante de 1 kg de combustible dans les conditions standards  $p_o = 1 \text{ bar}$ ,  $\theta_o = 25 \text{ °C}$ , en retranchant la chaleur de condensation de l'eau formée. Du fait de cette convention, le  $PCI$  s'identifie à la chaleur qui serait dégagée si l'eau restait à l'état de vapeur saturée sans se mélanger aux autres produits de la combustion. Comme, de plus, à la température de 25 °C, l'enthalpie de la vapeur saturée diffère très peu de celle qu'elle posséderait en tant que gaz parfait, tout se passe comme si le  $PCI$  était la chaleur libérée par une réaction qui ne produirait que des gaz parfaits et qui, selon le Premier Principe exprimé par la relation (34) étendue aux composants neutres, satisfèrait en outre au bilan :

$$-c \text{ PCI} = (1 + c) h_{g,25} - (h_{a,25} + c h_{c,25}) \quad (41)$$

où l'indice 25 précise que les grandeurs sont mesurées à la température de 25 °C.

On utilise dans (41) des enthalpies statiques qui se confondent avec les enthalpies totales car la mesure du  $PCI$  se fait au repos.

En retranchant (41) de (40), on trouve :

$$(1 + c) (h_{t,g} - h_{g,25}) - (h_{t,a} - h_{a,25}) = c(\text{PCI} + h_c - h_{c,25} + W_{\text{eff},c}) \quad (42)$$

Bien que  $h_c$  soit inconnu sur une échelle absolue, la différence  $(h_c - h_{c,25})$ , qui porte sur du combustible liquide à la pression de 1 bar, est égale à  $c_c(\theta_c - 25)$  où  $c_c$  désigne la capacité thermique massique du combustible, proche en pratique de 0,5 kcal/(kg · °C). Étant donné que le  $PCI$  d'un combustible liquide est voisin de 10 000 kcal/kg, on constate que les deux termes  $c_c(\theta_c - 25)$  et  $W_{\text{eff},c}$  qui les corrigent sont en général assez petits devant l'erreur affectant la mesure même de  $PCI$  pour qu'on les néglige.

Afin de déterminer la consommation de combustible nécessaire pour porter les gaz à la température finale désirée, l'équation (42) doit être résolue par interpolation, car l'enthalpie des gaz dépend de leur composition. On calcule donc la température atteinte pour deux valeurs arbitraires de  $c$ , encadrant une valeur grossière obtenue, par exemple, en assimilant les gaz de combustion à de l'air, et l'on admet que  $c$  varie linéairement avec la température finale. Enfin, la valeur réelle de  $c$  se déduit du résultat théorique en le divisant par un rendement de combustion, toujours très voisin de l'unité, qui tient compte des imbrûlés et du rayonnement de la chambre, aussi faible soit-il.

### 3. Évolutions réalisées dans les machines thermiques

Elles revêtent l'une des deux formes suivantes : évolution cyclique ou évolution monotherme ouverte.

#### 3.1 Évolutions cycliques

De nombreux appareils, qui appartiennent aux deux grandes familles de machines thermiques (figure 7) constituées, d'une part, par les moteurs et, d'autre part, par les éleveurs de chaleur, reposent par principe sur l'utilisation d'un cycle thermodynamique.

##### ■ Moteurs

Leur rôle étant de produire du travail, ils consomment à cette fin de la chaleur, puisque,  $\Delta U_t$  étant nul une fois le cycle accompli,  $W + Q = 0$ , de sorte que  $Q$  doit être positif pour que  $W$  soit négatif.

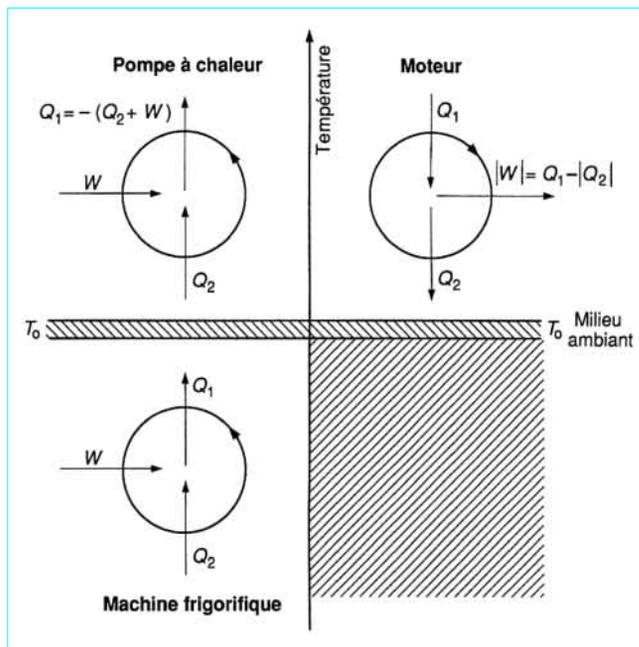


Figure 7 – Machines thermiques à évolution cyclique

De plus, le principe de Carnot impose qu'au cours de l'évolution cyclique la machine échange de la chaleur avec au moins deux sources, à températures différentes, et qu'elle reçoive de la source chaude un apport  $Q_1$  positif et cède à la source froide un rejet  $Q_2$  négatif. En faisant apparaître la valeur absolue des échanges négatifs, on a :

$$-|W| + Q_1 - |Q_2| = 0 \text{ d'où } |W| = Q_1 - |Q_2|$$

Chaque fois que l'on dispose d'une source chaude et d'une source froide, entre lesquelles la chaleur tendrait naturellement à s'écouler de la première vers la seconde dans le sens des températures décroissantes, l'opportunité est offerte d'installer un moteur capable de transformer en travail une partie de  $Q_1$ , en abandonnant le complément  $|Q_2|$  à la source froide. Pour cette raison,  $Q_2$  porte le nom de **perte à la source froide**.

Afin de quantifier l'effet utile, on utilise un **rendement** :

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (43)$$

qu'il serait plus rigoureux d'appeler *taux de conversion*, car rien n'autorise à admettre l'existence de conditions idéales dans lesquelles cette grandeur pourrait atteindre l'unité.

##### ■ Éleveurs de chaleur

Si, dans le cycle précédent, on inverse le sens de tous les échanges, on obtient une machine qui consomme du travail mais qui rend le service d'élever de la chaleur, depuis une source froide dont elle reçoit  $Q_2$  jusqu'à une source chaude à laquelle elle rejette  $|Q_1|$ . Ce rôle justifie la désignation générique ici donnée à ces appareils, qui, par ailleurs, satisfont au bilan :

$$W - |Q_1| + Q_2 = 0$$

Ils se subdivisent en deux catégories selon la nature de l'effet utile.

— Les **machines frigorifiques** puisent de la chaleur à une source froide, maintenue à une température inférieure à l'ambiante, alors que l'atmosphère joue le rôle de source chaude.

Puisque l'on se donne pour but de prélever  $Q_2$  au prix du travail  $W$ , on caractérise la qualité de l'appareil par un *coefficient de production frigorifique* :

$$COP = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} \tag{44}$$

— Les  **pompes à chaleur**  remontent de la chaleur vers un système de chauffage, constituant la source chaude, en utilisant pour source froide le milieu ambiant (eau de rivière ou atmosphère).

Leur efficacité se mesure par le rapport de la chaleur apportée au chauffage à la quantité de travail consommée, et porte le nom de *rapport d'amplification* :

$$\varepsilon = \frac{|Q_1|}{W} = 1 + \frac{Q_2}{W} \tag{45}$$

### 3.2 Évolutions monothermes ouvertes

Tous les moteurs à combustion interne (moteurs à essence, moteurs Diesel, turbines à gaz, figure 8a) n'échangent de chaleur qu'avec une seule source, ce que traduit l'adjectif *monotherme*, et celle-ci n'est autre que l'atmosphère. Pour sa plus grande part, cette chaleur est rejetée dans les gaz brûlés mais, à l'exception des turbines à gaz, une autre partie, empruntant un système de refroidissement, s'évade à travers le corps de l'appareil.

Ces machines se caractérisent également par le fait que le système en évolution, qui se présente à l'entrée de l'appareil sous la forme d'air et de combustible, se retrouve finalement dans un état de combinaison chimique différent. Parce qu'elle est ainsi le siège d'une transformation ouverte et non plus cyclique, la machine échappe au principe de Carnot, c'est-à-dire à la nécessité de deux sources thermiques ; toutefois, elle doit la continuité de son fonctionnement au respect d'un régime périodique pour les moteurs alternatifs, ou permanent pour les turbines à gaz.

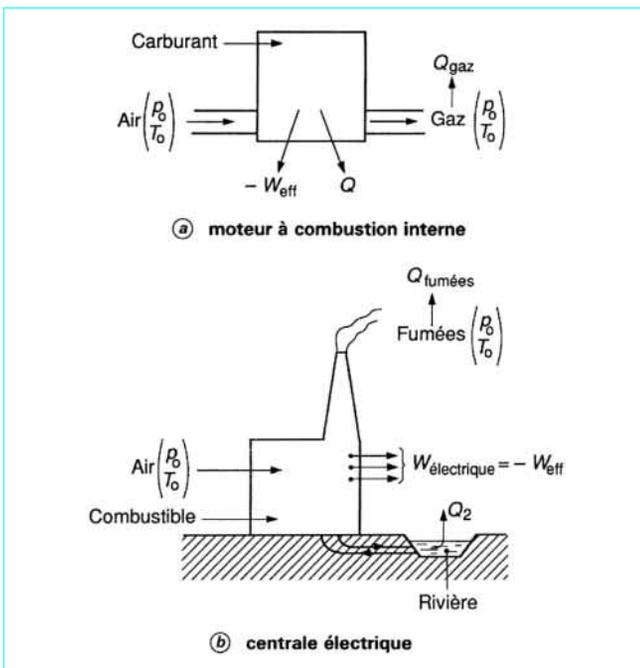


Figure 8 – Évolutions monothermes ouvertes

Même les centrales électriques qui utilisent un cycle à vapeur d'eau (figure 8b) rentrent dans la catégorie des systèmes monothermes lorsqu'on les considère de l'extérieur comme une boîte noire. Elles font, en effet, subir au combustible (charbon, fioul, gaz naturel ou matière fissile) qui les traverse une transformation ouverte aboutissant à un état final chimiquement différent de l'état initial ; en même temps, le milieu ambiant (rivière ou atmosphère) reçoit la chaleur  $Q_2$  que le cycle interne cède à la source froide, augmentée, si l'on brûle dans la chaudière un combustible fossile, de celle rejetée dans les fumées.

## 4. Bilan d'énergie

Ce bilan constitue la forme pratique d'application du Premier Principe ; il s'adresse à toute machine ou à toute installation industrielle traitée en tant que système ouvert ou fermé, cette dernière situation n'étant qu'un cas particulier de la précédente.

En faisant passer tous les termes au premier membre, la relation (8) devient :

$$W_{\text{eff}} + Q + \sum (q) \int_{t_0}^{t_1} h_t q dt - \Delta U_t = 0$$

et l'on définit  $E_T$ , *énergie de transformation*, égale à :

$$E_T = \sum (q) \int_{t_0}^{t_1} h_t q dt - \Delta U_t \tag{46}$$

qui représente l'énergie échangée par l'appareil avec les milieux fluides, et qui :

- si elle est positive, est *apportée* à l'appareil par (le ou) les fluides ;
- si elle est négative, est *cédée* par l'appareil aux fluides.

Dans le cas d'un *fluide unique*, traversant un appareil en régime permanent ou périodique, on raisonne sur l'unité de masse avec :

$$E_{T,m} = h_{t,o} - h_{t,f} \tag{47}$$

En outre, on regroupe sous un même symbole toutes les quantités ayant même nature énergétique et même signe, en mettant ce dernier en exposant et en explicitant les termes négatifs sous la forme de leur valeur absolue précédée du signe moins. Selon cette convention :

$$W_{\text{eff}}^+ - |W_{\text{eff}}^-| + Q^+ - |Q^-| + E_T^+ - |E_T^-| = 0$$

ou encore :

$$|W_{\text{eff}}^-| + |Q^-| + |E_T^-| = W_{\text{eff}}^+ + Q^+ + E_T^+ \tag{48}$$

dont le premier membre représente l'énergie sortante  $E_s$  et le second l'énergie entrante  $E_e$ .

Ainsi le Premier Principe se traduit-il, conformément au concept de conservation de l'énergie, par :

$$E_s = E_e \tag{49}$$

Établir un bilan d'énergie consiste à :

- identifier physiquement et calculer les échanges d'énergie qui constitueront les termes de la relation (48), lesquels représentent globalement les *énergies mises en œuvre*. On doit noter que, pour chaque application, seuls quelques-uns de ces termes existent, dont la nature dépend du système étudié ;
- écrire et vérifier que les énergies mises en œuvre satisfont à (48), qui est l'expression même du bilan.

Cette démarche se trouve illustrée dans le tableau 1 par quelques exemples empruntés à des systèmes suffisamment classiques pour que le lecteur puisse lui-même inventorier les énergies mises en œuvre. Il est simplement rappelé qu'un cycle à vapeur producteur d'énergie est dit à *condensation* lorsque la chaleur  $Q_2$  cédée à la source froide est rejetée dans le milieu ambiant (eau de rivière ou atmosphère) par l'intermédiaire d'un condenseur ; par opposition, on parle de cycle à *contrepression* lorsque  $Q_2$  est utilisé dans un circuit de chauffage dont la pression est obligatoirement supérieure à celle qui régnerait dans un condenseur.

Pour apprécier l'intérêt d'un système, on isole à l'intérieur des énergies mises en œuvre :

— une *énergie utile*  $E_{s,u}$ , formant la totalité ou une partie seulement de l'énergie sortante et qui constitue l'effet utile souhaité.

Dans le cas de la chaudière, la chaleur  $|Q^-|$  cédée à l'extérieur est faite de deux quantités : l'une  $|Q_u^-| = E_{s,u}$ , utilement transmise au fluide chauffé, et l'autre  $|Q_{ch}^-|$ , abandonnée dans l'atmosphère par les gaz chauds sortant de la cheminée ;

— une *énergie consommée*  $E_{co}$ , qui forme soit la totalité de l'énergie entrante, soit une partie seulement de celle-ci lorsque, comme c'est le cas pour une pompe à chaleur, le système bénéficie d'un apport thermique gratuit venant du milieu ambiant.

On caractérise la fonction remplie par le système au moyen d'un *taux de conversion* :

$$\tau = \frac{E_{s,u}}{E_{co}} \tag{50}$$

souvent désigné, dans le cas des moteurs, sous le vocable impropre de rendement ; cette grandeur s'identifie encore au rapport d'amplification d'une pompe à chaleur ainsi qu'au coefficient de production d'une machine frigorifique.

Enfin, on est en mesure d'isoler les *pertes énergétiques*, égales par définition à :

$$P = E_e(\text{ou } E_s) - E_{s,u} \tag{51}$$

Quelques commentaires restent nécessaires.

■ **Calcul de  $E_T$**

Pour un cycle,  $E_T = 0$ . Le terme  $\Delta U_t$  est nul dans tout processus permanent ou périodique, à condition, dans ce dernier cas, de considérer la durée même d'une période. Lorsque, par contre, cette période se décompose en phases successives, que l'on souhaite analyser, comme, par exemple, dans l'étude d'un stockage d'énergie,  $\Delta U_t$  joue dans chaque phase un rôle essentiel.

Dans les transformations monothermes ouvertes productrices de travail,  $E_T$  est obtenu par combustion et doit figurer avec sa valeur maximale physiquement réalisable, ce qui conduit à supposer que les produits de la combustion se retrouvent dans leur état final en équilibre de température et de pression avec l'atmosphère. Pour tenir compte toutefois que les moteurs sont en général dans l'incapacité de convertir en travail la chaleur de condensation de la vapeur d'eau formée par la combustion, on accepte dans la pratique industrielle de retrancher celle-ci de la chaleur de combustion qui, après cette correction, constitue le pouvoir calorifique inférieur *PCI* du combustible. Par kg d'air entrant se combinant à  $c$  kg de combustible, on a donc :

$$E_T^+ = c \text{ PCI}$$

■ **Système à énergie totale**

On voit apparaître dans le tableau 1 certains systèmes, comme les cycles à vapeur à contrepression et les pompes à chaleur, qui jouissent de la propriété de ne créer, au sens du Premier Principe, aucune perte énergétique, quelles que soient les performances intrinsèques des appareils qui servent à les réaliser.

De tels systèmes, dits à *énergie totale*, présentent de toute évidence un grand intérêt mais leur optimisation appelle cependant une analyse plus fine qui ne pourra découler que du Second Principe.

Tableau 1 – Exemples de bilan d'énergie

Système	Énergies mises en œuvre	Bilan d'énergie	Taux de conversion	Pertes énergétiques
Moteur à combustion interne	$ W_{\text{eff}}^- ,  Q^- , E_T^+$	$ W_{\text{eff}}^-  +  Q^-  = E_T^+$	$ W_{\text{eff}}^-  / E_T^+$	$ Q^- $
Cycle à vapeur à condensation	$ W_{\text{eff}}^- ,  Q^- , Q^+$	$ W_{\text{eff}}^-  +  Q^-  = Q^+$	$ W_{\text{eff}}^-  / Q^+$	$ Q^- $
Cycle à vapeur à contrepression	$ W_{\text{eff}}^- ,  Q^- , Q^+$	$ W_{\text{eff}}^-  +  Q^-  = Q^+$	$\frac{ W_{\text{eff}}^-  +  Q^- }{Q^+} = 1$	0
Chaudière	$ Q^- , E_T^+$	$ Q^-  =  Q_u^-  +  Q_{ch}^-  = E_T^+$	$ Q_u^-  / E_T^+$	$ Q_{ch}^- $
Pompe à chaleur	$ Q^- , W_{\text{eff}}^+, Q^+$	$ Q^-  = W_{\text{eff}}^+ + Q^+$	$ Q^-  / W_{\text{eff}}^+$	0
Machine frigorifique	$ Q^- , W_{\text{eff}}^+, Q^+$	$ Q^-  = W_{\text{eff}}^+ + Q^+$	$ Q^+  / W_{\text{eff}}^+$	$W_{\text{eff}}^+$

Notations et Symboles		
Symbole	Unité	Définition
$A$	{ J (ou kcal) nombre	anergie taux d'avancement d'une réaction chimique
$A_Q$	J (ou kcal)	anergie-chaaleur
$C$	m/s	vitesse
$E$	J (ou kcal)	énergie
$F$	J (ou kcal)	énergie libre
$G$	J (ou kcal)	enthalpie libre
$H$	J (ou kcal)	enthalpie
$M$	{ kg kg/mol	masse totale masse molaire
$PCI$	kcal/kg	pouvoir calorifique inférieur d'un combustible
$Q$	{ J (ou kcal) J (ou kcal)	chaleur échangée entre un système (ou un sous-système) et son milieu extérieur chaleur de réaction (avec indice)
$Q_i$	J (ou kcal)	chaleur échangée à l'intérieur d'un système complet (entre des sous-systèmes)
$Q_{ex}$	J (ou kcal)	chaleur échangée par des sous-systèmes avec l'extérieur du système complet (par opposition à $Q_i$ )
$Q'$	J (ou kcal)	chaleur échangée entre un système complet et les sources extérieures autres que le milieu ambiant
$R$	J/(mol · K)	constante molaire des gaz parfaits, 8,314 J/(mol · K)
$S$	J (ou kcal)/K	entropie
$\Delta S_{i,c}$	J (ou kcal)/K	variation interne d'entropie due aux irréversibilités chimiques
$\Delta S_{i,th}$	J (ou kcal)/K	variation interne d'entropie due aux irréversibilités thermiques
$\Delta S_{i,w}$	J (ou kcal)/K	variation interne d'entropie due aux irréversibilités-travail ou intrinsèques
$T$	K	température absolue
$U$	J (ou kcal)	énergie interne
$V$	m <sup>3</sup>	volume
$W$	J	travail échangé avec le milieu extérieur
$W_d$	J	travail échangé avec le milieu extérieur, pesanteur exclue
$W_{eff}$	J	travail effectif (avec transvasement)
$W_f$	J	part non réversible du travail des interactions système-milieu extérieur
$W_i$	J	travail interne
$X$	J	exergie
$X_Q$	J	exergie-chaaleur
$c$	nombre	masse de combustible par kg d'air
$c_p$	J/(kg · K)	capacité thermique massique à pression constante
$c_v$	J/(kg · K)	capacité thermique massique à volume constant

Un même symbole n'a reçu de significations multiples que lorsque toute confusion était impossible.

Notations et Symboles		
Symbole	Unité	Définition
$\delta f$	J	valeur absolue du travail interne des résistances passives (part irréversible du travail des forces intérieures)
$g$	m/s <sup>2</sup>	accélération de la pesanteur (= 9,81 m/s <sup>2</sup> )
$h$	J (ou kcal)/kg	enthalpie massique
$h_u$	J (ou kcal)/kg	énergie utilisable massique
$m$	kg	masse
$p$	Pa	pression
$q$	kg/s	débit-masse
$r$	J/(kg · K)	constante massique d'un gaz parfait
$s$	J/(kg · K)	entropie massique
$t$	s	temps
$u$	J (ou kcal)/kg	énergie interne massique
$v$	m <sup>3</sup> /kg	volume massique
$z$	m	altitude
$\eta$	nombre	rendement
$\eta_C$	nombre	rendement de Carnot
$\eta_{C,o}$	nombre	rendement de Carnot par rapport au milieu ambiant
$n_X$	nombre	rendement exergetique
$\tau$	nombre	taux de conversion

Un même symbole n'a reçu de significations multiples que lorsque toute confusion était impossible.

Liste des Indices	
N	relatif aux constituants neutres d'une réaction chimique
P	relatif aux produits d'une réaction chimique
R	relatif aux réactifs d'une réaction chimique
S	relatif à une source
T	quantité dite « de transformation » échangée par un appareil avec (le ou) les fluides le traversant exception : $m_T$ masse transformée au cours d'une réaction chimique
V	à volume total constant
a	{ associé relatif à l'air
c	{ cinétique combustion d'origine chimique
co	consommé
d	{ après diffusion (ou mélange) dissipé
e	entrant
ex	externe
f	final
fo	de formation
g	relatif aux gaz de combustion
i	interne
m	massique
o	{ initial relatif au milieu ambiant

**Liste des Indices**

$p$	à pression constante
$p$	partiel
$p, T$	à pression et température constantes
$r$	réversible
$s$	sortant
$t$	total
$th$	{ thermique théorique
$tr$	relatif à un transvasement
$u$	utile
$v$	relatif aux pertes visqueuses d'un écoulement
$w$	relatif au travail

Un même symbole n'a reçu de significations multiples que lorsque toute confusion était impossible.

---

# Thermodynamique appliquée

## Énergie, Entropie, Exergie

par **Gilbert RIOLLET**

*Professeur honoraire à l'École Centrale des Arts et Manufactures  
Ancien Directeur Technique des turbines à vapeur Alstom*

### Références bibliographiques

- [1] ROY (M.). – *Thermodynamique macroscopique*. Dunod, Paris (1964).
  - [2] KLING (R.). – *Thermodynamique générale et applications*. Collection Science et Technique du Pétrole, Technip, Paris (1967).
  - [3] BIDARD (R.). – *Exergie, rendements de cycles, rendement de machines*. Revue Générale de Thermique, n° 150-151 (1974).
  - [4] CHAMBADAL (P.). – *La thermodynamique*. Eyrolles, Paris (1974).
  - [5] BIDARD (R.) et BONNIN (J.). – *Énergétique et turbomachines*. Eyrolles, Paris (1979).
  - [6] BOREL (L.). – *Théorie générale de l'exergie et applications pratiques*. Revue Entropie, n° 85-86 et 87 (1979).
-