



HAL
open science

Apports de la thermodynamique pour la conception et l'intégration des procédés.

Pierre Neveu

► **To cite this version:**

Pierre Neveu. Apports de la thermodynamique pour la conception et l'intégration des procédés.. Génie des procédés. Université de Perpignan, 2002. tel-00995431

HAL Id: tel-00995431

<https://theses.hal.science/tel-00995431>

Submitted on 23 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Institut de Science et de Génie des
Matériaux et Procédés- UPR 8521

Tecnosud, Rambla de la Thermodynamique
66100 Perpignan cedex



Université de Perpignan

52, avenue de Villeneuve,
66860 Perpignan cedex

APPORTS DE LA THERMODYNAMIQUE POUR LA CONCEPTION ET L'INTEGRATION DES PROCÉDES

Pierre Neveu

Maître de Conférences, 62^{ème} section

Jury

D. Tondeur, Directeur de Recherche, ENSIC, Nancy

M. Feidt, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy

A. Lallemand, Professeur, INSA, Lyon

F. Ziegler, Professeur, Technische Universität, Berlin

A. Bejan, Professeur, Duke University, Durham

B. Spinner, Professeur, Université de Perpignan

Président

Rapporteur

Rapporteur

Rapporteur

Soutenue le 10 décembre 2002, à L'Université de Perpignan.

PREAMBULE

Les apports que peut amener la thermodynamique, en particulier, la thermodynamique des processus irréversibles et l'analyse exergetique sont décrits ici pour les procédés de production d'énergie.

Le corps du manuscrit comprend tout d'abord une contribution originale concernant l'impact sur l'environnement de toutes activités anthropiques et montrant que le rendement exergetique constitue un critère fondamental pour la préservation de l'environnement. Une fois ce critère défini, plusieurs méthodologies d'analyse thermodynamique et d'optimisation sont comparées. Leur mise en œuvre est illustrée sur le cas simple d'une machine à compression de vapeur, et ce à plusieurs échelles d'étude.

La Thermodynamique des Processus Irréversibles apparaît alors comme un outil de modélisation extrêmement général, puisqu'elle permet de définir, quelle que soit l'échelle d'étude, un système équivalent. Suivant le niveau d'analyse, ce système équivalent est plus ou moins complexe : une simple résistance thermique est en générale suffisante pour représenter les procédés opérant en régime stationnaire. Par contre, l'analyse des régimes instationnaires requiert un système plus complexe: les systèmes de Gibbs équivalents.

Les méthodologies présentées s'appuient sur plusieurs annexes, d'une portée beaucoup plus générale, qui sortent du domaine de la production de froid.

L'étude des systèmes ouverts est tout d'abord effectuée en Annexe A. Le point de départ est l'hypothèse d'équilibre local, dont on dérive la formulation locale des principes de conservation de la matière et de l'énergie, et du principe d'évolution, lié à la production d'entropie. Cette partie est fortement inspirée de deux ouvrages de I. Prigogine (Prigogine 1962, Prigogine 1999). La méthodologie est analogue. La production d'entropie du système étudié est exprimée sous une forme bilinéaire des flux et de leurs forces associées, dont on déduit les relations phénoménologiques. L'objectif est différent : il s'agit de préciser sous quelles hypothèses les formes locales et macroscopiques sont valables. Le but est de montrer que la formulation macroscopique des deux principes pour les systèmes ouverts est valide dans un large domaine d'application. La définition des systèmes de Gibbs équivalents, issue de cette formulation macroscopique, permet alors d'identifier une production d'entropie irréductible, due au transfert de matière. D'autre part, le choix des flux (qui n'est pas unique) effectué ici, permet de relier simplement les coefficients phénoménologiques aux coefficients de transfert habituellement utilisés pour l'ingénierie, et par suite, donne accès, au travers de la simulation numérique, au comportement temporel des installations.

Bien que de nombreuses notations soit communes au reste du manuscrit, cette annexe possède sa propre nomenclature.

L'annexe B précise quant à elle les différents paramètres relatifs à la réaction de compensation définie pour l'étude de l'impact sur l'environnement.

L'annexe C est dédiée à l'étude générale des machines trithermes. L'association du formalisme TPI et la définition du nombre de destruction d'exergie conduit à un résultat original : le rendement exergetique de toutes machines dithermes ou trithermes ne peut pas dépasser la valeur de $\frac{1}{2}$, en fonctionnement. On montre en outre que cette valeur correspond à la puissance exergetique maximum que peut produire la machine.

APPORTS DE LA THERMODYNAMIQUE POUR LA CONCEPTION ET L'INTEGRATION DES PROCEDES

RESUME	1
LA GLOBALISATION DE L'ANALYSE DES SYSTEMES	1
LA REFRIGERATION : UN DOMAINE TEST	3
QUEL(S) CRITERE(S) POUR UN DEVELOPPEMENT DURABLE ?	4
Les apports de bilan exergetique	6
La transformation T0	7
LES PROCEDES DE PRODUCTION DE FROID TRITHERMES	8
Analyse 2 nd principe vs analyse exergetique	8
Thermodynamique en Temps Fini vs Thermodynamique des Processus Irréversibles	10
Les cycles endoréversibles équivalents	12
LES SYSTEMES EQUIVALENTS DE GIBBS	15
CONCLUSION, PROSPECTIVES	16
REFERENCES	16
NOMENCLATURE	18
ANNEXE A : THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES OUVERTS	19
CONVENTIONS ET NOTATIONS	19
FORMULATION LOCALE	19
Propriétés des densités d'énergie, d'entropie et de matière	19
Equations de conservation	20
Flux de chaleur, d'entropie et d'énergie, production d'entropie	21
Domaine de validité	23
FORMULATION MACROSCOPIQUE	23
Bilan de matière	23
Bilan d'énergie	23
Bilan d'entropie	24
Domaine de validité	24
LES SYSTEMES EQUIVALENTS	25
Exemple préliminaire	25
Dynamique des systèmes de Gibbs	26
Application à la simulation dynamique des procédés.	29
NOMENCLATURE	30

ANNEXE B : QUELQUES PRECISIONS SUR LA TRANSFORMATION DE COMPENSATION T_0 ASSOCIEE A LA PRODUCTION D'ENERGIE MOTRICE	31
ANNEXE C : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES MACHINES TRITHERMES	33
RELATIONS GENERALES, DEFINITIONS	33
Analyse 1 ^{er} et 2 nd principes	33
Analyse exergetique	35
L'optimisation des procedés	36
LE RENDEMENT EXERGETIQUE MAXIMUM	36
REFÉRENCES	38
ANNEXE D	39
1-Neveu P., Babo C., 2000, A simplified model for pulse tube refrigeration, Cryogenics, Vol. 40, 3, pp. 191-201.	
2-P. Neveu P., Mazet N., 2002, Gibbs Systems dynamics : a simple but powerful tool for process analysis, design and optimisation. Proc. ICEME'02, ISBN 0-7918-1693-1, Nov. 17-22, 2002, New Orleans.	
ANNEXE E : ACTIVITES DE RECHERCHE ET D'ENCADREMENT	41
ANALYSE 2 nd PRINCIPE DES PROCEDES DE PRODUCTION DE FROID	41
MODELISATION MACROSCOPIQUE ET DYNAMIQUE DES PROCEDES DE PRODUCTION DE FROID	41
DIFFUSION SCIENTIFIQUE AUPRES DES INGENIEURS	42
CONCLUSION	43
CV	44
PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS, BREVETS	47
ENCADREMENT	50

APPORTS DE LA THERMODYNAMIQUE POUR LA CONCEPTION ET L'INTEGRATION DES PROCÉDES

RESUME

Durant les trois dernières décennies, l'analyse des systèmes a constamment évolué vers une problématique pluridisciplinaire. L'outil privilégié d'analyse et de communication entre acteurs impliqués dans un projet reste la thermodynamique. Le formalisme unique utilisé ici, issu d'une simplification de la thermodynamique des processus irréversibles permet d'étudier les procédés de production d'énergie, à plusieurs échelles d'étude. On montre tout d'abord que le rendement exergetique définit un critère fondamental pour la préservation de l'environnement. Au niveau des procédés de production, l'analyse des machines trithermes fait apparaître une limite thermodynamique à ce rendement, quel que soit le type de procédé. On montre qu'un fonctionnement à puissance exergetique maximale, correspond à un rendement exergetique maximale de $\frac{1}{2}$. La prise en compte des propriétés thermodynamiques de l'agent mis en œuvre dans le procédé est ensuite effectuée au travers des cycles endoréversibles équivalents et de l'analyse des nombres de destruction d'exergie. Au niveau des composants unitaires, la définition des systèmes équivalents de Gibbs permet de mettre en évidence une production irréductible d'entropie due au transfert de matière. Enfin, ces systèmes équivalents de Gibbs sont à la base d'une modélisation dynamique des procédés de production de froid et permettent l'obtention de modèles numériques simples, fiables et robustes. En particulier, l'analyse dynamique des irréversibilités devient accessible pour des procédés en fonctionnement instationnaire.

LA GLOBALISATION DE L'ANALYSE DES SYSTEMES

La diversité des domaines relevant du génie des procédés a conduit à l'émergence de plusieurs méthodologies d'analyse, liées au dimensionnement de l'application visée : synthèse de produits d'usage (produits chimiques, pharmaceutiques, alimentaires...) ou production d'énergie thermique (chaleur, froid), mécanique, électrique...

Bien que la thermodynamique soit à la base de toutes ces méthodologies, la formulation des deux principes de conservation (masse, énergie) et du principe d'évolution (second principe) prend des formes diverses et variées tant au niveau des concepts de base (que les ingénieurs

ou chercheurs manipulent) que sur la définition du système étudié. Il est vrai que la recherche et le développement des procédés sont restés cloisonnés pendant une grande partie du vingtième siècle. Le concept même de génie des procédés n'apparaît qu'à la fin des années soixante-dix, où l'on assiste tant au niveau de la recherche que de l'enseignement supérieur, au regroupement de plusieurs domaines jusqu'alors différenciés : génie mécanique, génie chimique, génie thermique et génie frigorifique. Il est intéressant de souligner que cette évolution a été initiée non pas par des découvertes scientifiques ou innovantes, mais plutôt par l'impact économique et politique des deux chocs pétroliers (1974, 1979). Evolution économique d'abord, puisque l'énergie, et plus généralement les matières premières, apparaissent alors comme de réelles richesses, qui alourdissent subitement les coûts de production. Evolution politique ensuite, puisque la localisation des sources d'extraction pose le problème de la dépendance énergétique des consommateurs aux pays producteurs. L'optimisation énergétique des systèmes devient alors un point clé du développement industriel : un procédé ne constitue plus une entité à part entière, mais devient un composant parmi d'autres dans la chaîne énergétique. A la conception des systèmes s'ajoute ainsi la notion d'intégration du procédé dans son environnement. La problématique de recherche s'en trouve également modifiée : il ne s'agit plus d'améliorer un composant particulier (par exemple un échangeur, une colonne de rectification) ou même un procédé particulier (par exemple un moteur, un réfrigérateur, une unité de séparation), mais d'optimiser l'ensemble en relation avec son environnement énergétique.

Cette nouvelle contrainte a favorisé ou réactivé le développement de méthodes d'optimisation, parmi lesquelles la méthode du pincement minimum peut être considérée comme le point de départ (Linhoff 1983, Gourelia *et al* 1991). Plus en amont, de nombreux ouvrages traitent sous diverses formes des apports qu'amènent le second principe pour l'optimisation des procédés (Le Goff *et al.* 1980, Bejan 1982, Borel 1984, Feidt 1987). Là encore, de nombreux exposés ont été proposés, mais deux approches semblent émerger : l'analyse exergetique (Brodyansky V.M. *et al.* 1994), et l'analyse entropique (Alefeld 1994, Bejan 1995). Ces deux approches peuvent être considérées comme une unification réussie entre le génie énergétique et le génie chimique, qui dès lors peuvent être traités à l'aide des mêmes concepts généraux. Un procédé devient alors le maillon d'une chaîne, et plus encore d'un réseau à la

fois énergétique et matériel. Soulignons également que ces méthodes relèvent plus de l'analyse critique d'un procédé plutôt que de son optimisation proprement dite : si la prise en compte du second principe permet de comprendre la dégradation des performances énergétiques d'un procédé, et plus encore d'identifier les composants ou les processus principalement responsables de cette dégradation, une telle analyse ne donne en aucun cas la solution optimale. Elle fournit cependant des informations permettant au concepteur de l'installation de cibler cette optimisation sur un élément ou un processus. Malheureusement, ces méthodes sont souvent considérées par les industriels comme un exercice de style, certes élégant, mais dont les objectifs restent éloignés de leur préoccupation principale, à savoir, la rentabilité économique.

L'intégration de cet aspect économique dans les méthodes d'optimisation a fait, et fait encore, l'objet de nombreuses tentatives. Dès 1980, Le Goff propose d'étendre la méthodologie exergetique à l'optimisation économique (Le Goff *et Al.* 1980). Au bilan exergetique, il associe un bilan économique, dans lequel la valeur exergetique (facteur de Carnot pour l'énergie, exergetie spécifique pour la matière), est remplacée par une valeur économique (le prix de l'énergie, le prix de vente des produits, le prix d'achat des réactifs). Un procédé apparaît alors comme partie intégrante, non seulement d'une chaîne énergétique comme l'avait révélée la hausse brutale des coûts énergétiques, mais aussi d'une chaîne matérielle (les produits et réactifs) et économique (l'achat ou la vente de l'énergie, des réactifs et des produits). L'optimisation économique est alors possible en utilisant les méthodes classiques d'optimisation, qui consiste à minimiser ou maximiser un critère : la fonction objectif.

D'autres auteurs tentent par ailleurs de définir ce critère sur des bases strictement thermodynamiques, ce qui va malheureusement conduire à une nouvelle différenciation des méthodologies. Citons par exemple la thermodynamique en temps fini et le concept de puissance maximum (Bejan 1982), la minimisation (Bejan 1995) et l'équipartition des productions d'entropie (Tondeur *et al.* 1986), ou encore l'approche constructale (Bejan 1997). Soulignons ici que ces différentes approches sont toutes issues d'une re-lecture de travaux antérieurs aux années 70 : Chambadal 1957, Novikov 1958 pour la TF ; De Groot *et al.* 1969 et Prigogine 1962, pour l'équipartition ou la minimisation des productions d'entropie ; le principe de Maupertuis ou de moindre action d'Euler (18^e siècle) pour l'approche constructale. Les concepts qu'elles utilisent restent donc attachés aux différents domaines dont ces approches sont issues : relation entre puissances mécaniques et thermiques pour la TF, relation entre flux de chaleur, de masse et cinétique chimique pour la production d'entropie et principe du moindre effort pour l'approche constructale.

La prise de conscience écologique des années 90 (Conférence de Rio, 1992 ; Protocole de Kyoto, 1997) va encore élargir le champ d'étude des procédés. Aux notions d'énergies et de matières, consommées ou

produites, s'ajoute la notion de rejets, thermiques ou matériels. L'environnement, considéré jusqu'alors comme une source ou un puits de chaleur et de matière infini, devient un système à préserver. Les déchets doivent alors être, soit traités, soit revalorisés, soit stockés, soit même, pénalisés financièrement. Cette évolution va se traduire par le concept du cycle de vie, (Life Cycle Analysis, LCA) et donner lieu à plusieurs méthodes d'évaluation se distinguant surtout sur le ou les critères d'impact qu'elles définissent (Ayres 1995 ; Hertwich 1996). L'objectif est ici d'évaluer le procédé sur toute son histoire : de l'extraction des matières premières nécessaires à sa construction et à son fonctionnement, jusqu'au stockage des déchets, d'une part produit durant son exploitation, et d'autre part, résultant de son démantèlement ('from cradle to grave').

La diversité des moyens de production d'énergie et de matière, de traitement et de valorisation des déchets, impose naturellement une étude pluridisciplinaire. La diffusion et l'échange d'information entre chercheurs, industriels et acteurs socio-économiques deviennent alors primordiaux pour l'expertise globale d'un procédé, c'est-à-dire à la fois énergétique, économique et environnementale. Encore faut-il que le langage utilisé soit connu de tous, et plus encore que les concepts retenus au cours d'une étude garde un sens précis, rigoureux et identique pour tous les participants impliqués.

Bien que la thermodynamique semble répondre à ces trois critères, du moins en ce qui concerne l'aspect énergétique et environnemental, les différents exposés actuellement diffusés, dans les revues scientifiques ou dans les ouvrages pédagogiques, restent encore attachés, on l'a déjà souligné, à un domaine d'étude et plus exactement à une échelle d'étude particulière. Or, les évolutions rappelées ci-dessus montrent clairement que l'analyse globale de tout système requiert nécessairement plusieurs échelles d'étude. La figure 1 schématise ces différents niveaux par le modèle dit de l'oignon ('onion model'). Chaque échelle d'étude est représentée par une couche (layer) définie par deux interfaces, l'une interne, l'autre externe, au travers desquelles s'échangent matière et énergie. Cette représentation, développée dès les années 70 en macro-économie, puis étendue pour la gestion des réseaux informatiques (développement de l'Internet), à l'avantage de segmenter 'intelligemment' l'étude globale par échelles imbriquées et de limiter l'échange d'information entre couches au strict minimum (ici échanges d'énergie et de matière). On retrouve bien évidemment les trois couches traditionnelles au génie des procédés : matériaux/opérations unitaires/procédés, auxquels s'ajoutent deux couches supplémentaires, l'environnement local et l'environnement global.

- La couche "fluides ou matériaux réactifs", concerne le ou les *agents* matériels à la base du procédé. L'objectif est de prévoir par un certain nombre de mesures expérimentales les propriétés thermodynamiques et thermo-physiques des fluides ou des réactifs mis en œuvre dans le procédé.

- La couche "opérations ou composants unitaires" s'attache à l'équipement dans lequel l'agent subit une transformation.
- La couche "procédé" résulte de l'association des équipements. L'étude du procédé doit définir l'association optimale nécessaire au service demandé (l'effet utile) et quantifier les différents flux d'énergie et de matière requis pour son fonctionnement, et échangés avec la couche supérieure.
- La couche "environnement local", résulte de l'association des procédés 'externes' impliqués dans la production, la distribution ou la consommation des flux énergétiques et matériels du procédé. L'étude porte ici sur les quantités d'énergie ou de matière produites ou consommées par le procédé, non seulement durant son fonctionnement mais aussi au cours de sa construction et de son démantèlement.
- La couche "environnement global" correspond à la planète entière. Cette couche est particulièrement complexe, puisqu'elle intègre à la fois des processus naturels (cycles de l'eau et du carbone principalement) et anthropologiques (émission de GES, déchets non valorisables ou non-recyclables).

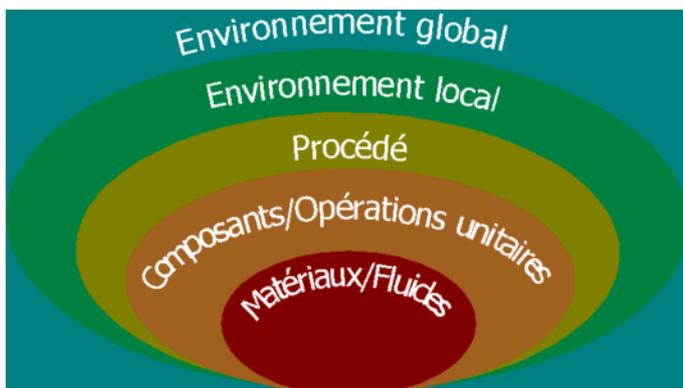


Figure 1 : Les échelles d'étude impliquées par l'analyse globale d'un procédé.

Une telle segmentation peut paraître arbitraire, mais correspond assez bien à la réalité industrielle :

- Industries chimiques pour la production des matériaux et fluides, et le traitement des déchets,
- Equipementiers pour la conception et la fabrication des composants unitaires,
- Assembleurs pour la conception du procédé et son intégration dans l'environnement local,
- Producteurs et distributeurs d'énergie et de matière pour l'interconnexion des procédés de production, de transformation et de retraitement.

La préservation de l'environnement global relève quant à elle d'une étude pluridisciplinaire. La structure choisie figure 1 laisse d'ailleurs apparaître à la base une interface commune entre l'ensemble des couches et l'environnement global. Il appartient donc à chaque secteur de quantifier son impact sur l'environnement.

Soulignons pour finir que l'aspect temporel constitue également un point essentiel pour l'expertise d'un procédé. On peut tout d'abord remarquer que les

couches définies ci-dessus se distinguent par leurs échelles spatiales et temporelles. De plus, le prix de l'énergie, et les émissions de GES associées à sa production sont variables dans le temps, et relèvent plus de la situation socio-économique ou politique d'une nation que du 'coût thermodynamique' de sa production, (évalué par exemple sur des bases exergétiques). Enfin, la demande des utilisateurs est elle aussi variable dans le temps. L'évaluation de la consommation en énergie et de l'émission des rejets doit prendre en compte ces variations journalières ou saisonnières.

Dans un tel contexte, la thermodynamique des systèmes ouverts constitue naturellement l'outil d'analyse privilégié, puisque chaque couche échange de la matière et de l'énergie au travers des deux interfaces qui la définissent, soit durant la construction et le démantèlement de l'installation, soit durant son fonctionnement. Les apports que peut amener une étude thermodynamique complète sont décrits ici pour le domaine de la réfrigération. L'objectif est de montrer que la thermodynamique des processus irréversibles offre un cadre général d'étude des différentes couches intervenant dans la conception et l'intégration d'un procédé. Une telle méthodologie permet en outre de préciser sous quelles hypothèses les différentes méthodes d'analyse ou d'optimisation, développées récemment, restent acceptables. L'annexe A présente les formulations utilisées dans ce manuscrit, et en précise les domaines d'application.

LA REFRIGERATION : UN DOMAINE TEST

Le choix du domaine de la réfrigération peut paraître réducteur, mais soulignons qu'il constitue en lui-même une sorte de modèle test. Tout d'abord, une technologie éprouvée existe : la compression de vapeur. Les performances réelles des installations sont donc accessibles via les documents des constructeurs. Ces performances peuvent par ailleurs être considérées comme résultant d'une optimisation 'naturelle', issue d'un savoir-faire acquis au cours de plusieurs décennies de R&D, et répondant aux contraintes technico-économiques actuelles. Cette technologie pourra donc servir de test pour les différents critères thermodynamiques qui seront définis dans la suite.

L'absorption liquide constitue quant à elle l'exemple d'un procédé qui a réussi son transfert de technologie. Point de départ de l'industrialisation du froid au début du 20^{ème} siècle, cette filière n'a tout d'abord pas résisté au développement des machines à compression de vapeur, puis a connu un regain d'intérêt à la suite des deux chocs pétroliers. L'optimisation des cycles (double et triple effets), issue des recherches menées en laboratoire, a permis la conception d'installations performantes, aujourd'hui commercialisées. Soulignons que les cycles mis en œuvre aujourd'hui sont issus d'une analyse thermodynamique incluant le second

principe, en particulier pour l'optimisation des récupérations internes de chaleur apparaissant nécessairement dans les cycles multi-effets (voir Alefeld 1994.). L'optimisation de ces machines n'est donc plus liée uniquement à un savoir-faire, issue d'une longue expérience, mais directement fondée sur des critères thermodynamiques. Les caractéristiques réelles des machines commercialisées, également accessibles via les documents des constructeurs, permettront ainsi de comparer les performances estimées sur un cycle de fonctionnement optimisé thermodynamiquement, et de quantifier leurs dégradations au cours du transfert de technologie.

Deux autres technologies seront également abordées, qui se différencient des premières par leur caractère instationnaire : les machines à sorption solide (adsorption et réaction chimique) et le tube à gaz pulsé. L'expertise de ces machines requiert une approche temporelle, accessible aujourd'hui par le développement d'outils numériques de simulation. L'étude de tels systèmes permettra de préciser sous quelles hypothèses générales l'analyse des procédés de production de froid peut être effectuée, au moins pour les deux classes de systèmes pris en compte ici :

- Les machines dithermes (compression de vapeur et tube à gaz pulsé),
- Les machines trithermes (froid par sorption).

Le but est de définir, de par ces hypothèses, un cadre d'étude applicable non seulement à tout type de procédés, mais aussi aux différents niveaux d'analyse correspondant aux couches de la figure 1. Il s'agit également de définir, pour chacune de ces couches :

- le critère d'optimisation,
- les outils et connaissances thermodynamiques requises,
- les tâches incombant aux différents acteurs impliqués.

QUEL(S) CRITERE(S) POUR UN DEVELOPPEMENT DURABLE ?

Définissons l'environnement local comme étant un domaine limité par une interface dans les conditions de température T_0 , de pression p_0 et de composition x_0 de l'environnement global, supposées constantes (c'est en tout cas l'un des objectifs à atteindre). La biosphère constitue une bonne image de ce domaine.

La figure 1 représente les trois procédés à prendre en compte pour quantifier l'impact sur l'environnement global d'une installation de production d'énergie thermique. Outre le procédé lui-même, que l'on considérera ici comme un système fermé, il y a lieu d'analyser également la source d'énergie motrice (chaleur dans le cas des machines trithermes, et travail mécanique ou énergie électrique pour les machines dithermes) ainsi que la charge associée au procédé.

- **La source d'énergie motrice** transforme une masse r de réactifs en une masse p de produits que l'on retrouve à la température T_0 de l'environnement. Dans

le même temps, elle produit une quantité d'énergie motrice E_m (chaleur, travail mécanique ou énergie électrique) et rejette une quantité de chaleur Q_{0S} dans l'environnement à T_0 ;

- **Le procédé** consomme l'énergie motrice E_m et la chaleur Q_u (production de froid ou de chaleur) et rejette une quantité de chaleur Q_{OP} dans l'environnement ;
- **La charge** reçoit de l'environnement global l'énergie thermique Q_{0C} , échange la chaleur Q_u avec le procédé, et éventuellement de la matière avec l'environnement global. On supposera dans la suite que cette charge constitue pour le procédé une source à température T_u constante.

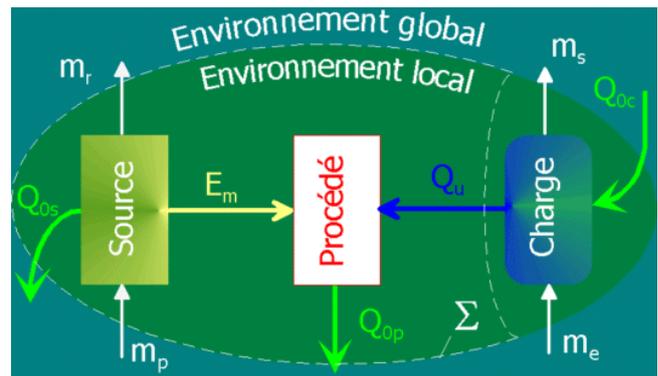


Figure 2 : Etude globale d'un procédé de production de froid au cours de son fonctionnement.

L'objectif est ici de quantifier l'impact d'une production Q_u sur l'environnement global, quelque soit le type de charge : chambre froide, bâtiment, four, procédés de séparation, de liquéfaction, etc.

Sur le système ouvert Σ défini figure 1, les bilans de matière, d'énergie et d'entropie s'écrivent (cf Annexe A) :

$$\begin{cases} \frac{dN_\gamma}{dt} = \sum_{j=p,r} \dot{n}_{\gamma j} + \sum_p \dot{\sigma}_{\gamma p} \\ \frac{dE}{dt} = \sum_{j=p,r} \left(\sum_\gamma \bar{h}_{\gamma j} \cdot \dot{n}_{\gamma j} \right) + \dot{q}_{0S} + \dot{q}_{0P} + \dot{q}_u \\ \frac{dS}{dt} = \sum_{j=p,r} \left(\sum_\gamma \bar{s}_{\gamma j} \cdot \dot{n}_{\gamma j} \right) + \frac{\dot{q}_{0S} + \dot{q}_{0P}}{T_0} + \frac{\dot{q}_u}{T_u} + \dot{\sigma}_{irr} \end{cases} \quad (1)$$

bilans auxquels on peut ajouter le principe de conservation de la masse pour la source S.

$$\frac{dM_S}{dt} = \dot{m}_p + \dot{m}_r + \dot{\sigma}_M \quad (2)$$

$\dot{\sigma}_M$ représente la perte de masse due aux éventuelles réactions nucléaires.

On s'intéresse tout d'abord aux transformations physico-chimiques ($\dot{\sigma}_M = 0$). Supposons le régime stationnaire et exprimons (2) en fonction des débits molaires de chaque constituant :

$$0 = \sum_{j=r,p} \dot{n}_{\gamma j} \cdot \bar{M}_{\gamma} \quad (3)$$

En divisant (3) par le débit molaire \dot{n}_{0p} d'un des constituants entrant dans le système (le combustible par exemple), on obtient :

$$0 = \sum_{j=r,p} \frac{\dot{n}_{\gamma j}}{\dot{n}_{0p}} \cdot \bar{M}_{\gamma} \quad (4)$$

Cette relation s'identifie à une équation stœchiométrique dans laquelle les rapports $\dot{n}_{\gamma}/\dot{n}_{0p}$ jouent le rôle de coefficients stœchiométriques :

$$0 = \sum_{j=r,p} v_{\gamma j} \cdot \bar{M}_{\gamma} \quad (5)$$

avec $v_{\gamma j} \equiv \frac{\dot{n}_{\gamma j}}{\dot{n}_{0p}}$

On peut remarquer que cette transformation fictive correspond à la réaction inverse de celle mise en œuvre dans la source, puisque le bilan matière effectué sur un composant γ montre qu'elle compense exactement la somme des réactions internes p :

$$\sum_p \dot{\sigma}_{\gamma p} = -\dot{n}_{0p} \cdot (v_{\gamma p} + v_{\gamma r})$$

Elle peut donc être considérée comme la transformation que doit effectuer l'environnement global, afin de se maintenir dans un état stationnaire de non équilibre.

En introduisant dans (1) les coefficients stœchiométriques, et la vitesse de réaction définie par :

$$\dot{\xi} \equiv \frac{\dot{n}_{\gamma p}}{v_{\gamma p}} = \frac{\dot{n}_{\gamma r}}{v_{\gamma r}} = \dot{n}_{0p} \quad (6)$$

on obtient :

$$\begin{cases} \sum_p \dot{\sigma}_{\gamma p} = -\dot{\xi} \cdot v_{\gamma}^0 \\ 0 = \dot{\xi} \cdot \sum_{j=r,p} v_{\gamma j} \cdot \bar{h}_{\gamma j} + \dot{q}_0 + \dot{q}_u \\ 0 = \dot{\xi} \cdot \sum_{j=r,p} v_{\gamma j} \cdot \bar{s}_{\gamma j} + \frac{\dot{q}_0}{T_0} + \frac{\dot{q}_u}{T_u} + \dot{\sigma}_{\text{irr}} \end{cases} \quad (7)$$

avec $\dot{q}_0 = \dot{q}_{0s} + \dot{q}_{0p}$, la chaleur totale échangée avec l'environnement.

$v_{\gamma}^0 = v_{\gamma p} + v_{\gamma r}$, coefficient stœchiométrique de la réaction de compensation.

D'après la définition de l'environnement global, toute la matière est restituée dans les conditions T_0, P_0 de l'environnement. Par suite, toutes les grandeurs partielles molaires apparaissant dans (7) sont des grandeurs molaires partielles standards. On obtient finalement :

$$\begin{cases} \dot{\sigma}_{\gamma} = -\dot{\xi} \cdot v_{\gamma}^0 \\ \dot{q}_0 = -\dot{\xi} \cdot \sum_{j=r,p} v_{\gamma j} \cdot \bar{h}_{\gamma}^0 - \dot{q}_u \\ \dot{\sigma}_{\text{irr}} = \frac{\dot{\xi}}{T_0} \cdot \sum_{j=r,p} v_{\gamma j} \cdot \bar{\mu}_{\gamma}^0 + \dot{q}_u \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_u} \right) \end{cases} \quad (8)$$

avec $\dot{\sigma}_{\gamma} = \sum_p \dot{\sigma}_{\gamma p}$, production ou destruction totale de constituant γ ,

$\bar{\mu}_{\gamma}^0 = \bar{h}_{\gamma}^0 - T_0 \cdot \bar{s}_{\gamma}^0$, potentiel chimique standard du constituant γ .

(8) fait apparaître deux grandeurs fondamentales de la thermodynamique chimique (Prigogine 1947):

• *la chaleur de réaction standard :*

$r_{p,T}^0 = \sum_{j=r,p} -v_{\gamma j} \cdot \bar{h}_{\gamma j}^0 = \sum_{\gamma} -v_{\gamma}^0 \cdot \bar{h}_{\gamma}^0$, positive pour une réaction endothermique et négative pour une réaction exothermique,

• *l'affinité standard de la réaction :*

$A^0 = \sum_{j=r,p} -v_{\gamma j} \cdot \bar{\mu}_{\gamma}^0 = \sum_{\gamma} -v_{\gamma}^0 \cdot \bar{\mu}_{\gamma}^0$, dont le signe fixe le sens dans lequel s'effectue spontanément la transformation (De Donder 1927).

Exprimons tout d'abord les liens simples qui existent entre chaleur de réaction standard et énergie primaire d'une part, et entre affinité standard de réaction et l'exergie primaire d'autre part. On a, d'après la définition des coefficients stœchiométriques :

$$\begin{aligned} \dot{\xi} \cdot r_{p,T}^0 &= \sum_{\gamma_p} -\dot{n}_{\gamma p} \cdot \bar{h}_{\gamma p}^0 - \sum_{\gamma_r} \dot{n}_{\gamma r} \cdot \bar{h}_{\gamma}^0 \\ &= -\dot{n}_p \cdot \sum_{\gamma_p} \bar{x}_{\gamma p} \cdot \bar{h}_{\gamma p}^0 - \dot{n}_r \cdot \sum_{\gamma_r} \bar{x}_{\gamma r} \cdot \bar{h}_{\gamma}^0 \\ &= -\dot{n}_p \cdot \bar{h}_p^0 - \dot{n}_r \cdot \bar{h}_r^0 \end{aligned}$$

Cette dernière expression fait apparaître l'énergie primaire reçue par l'environnement local :

$$E\dot{n}_1 = -(\dot{n}_p \cdot h_p^0 + \dot{n}_r \cdot h_r^0) = -\dot{\xi} \cdot r_{p,T}^0 \quad (9)$$

En procédant de la même façon pour l'affinité, on obtient :

$$\begin{aligned} \dot{\xi} \cdot A^0 &= -\sum_{\gamma_p} \dot{n}_{\gamma p} \cdot \bar{\mu}_{\gamma}^0 - \sum_{\gamma_r} \dot{n}_{\gamma r} \cdot \bar{\mu}_{\gamma}^0 \\ &= -\dot{n}_p \cdot \sum_{\gamma_p} \bar{x}_{\gamma p} \cdot \bar{\mu}_{\gamma}^0 - \dot{n}_r \cdot \sum_{\gamma_r} \bar{x}_{\gamma r} \cdot \bar{\mu}_{\gamma}^0 \\ &= -\dot{n}_p \cdot \bar{g}_p^0 - \dot{n}_r \cdot \bar{g}_r^0 \end{aligned}$$

avec \bar{g}_p^0 et \bar{g}_r^0 , l'énergie libre de Gibbs standard des produits et des réactifs, c'est-à-dire par

définition l'exergie molaire des produits et des réactifs.

En introduisant l'exergie primaire reçue par le système :

$$E\dot{x}_1 = \dot{n}_p \cdot \bar{g}_p^0 + \dot{n}_r \cdot \bar{g}_r^0 = -A^0 \cdot \dot{\xi} \quad (10)$$

La production d'entropie devient :

$$\dot{\sigma}_{\text{irr}} = -\dot{\xi} \cdot A^0 + \dot{q}_u \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_u} \right) \quad (11)$$

que l'on peut également exprimer par un bilan exergétique :

$$E\dot{x}_d = T_0 \cdot \dot{\sigma}_{\text{irr}} = E\dot{x}_1 + \dot{q}_u \cdot \theta_u \quad (12)$$

avec $\theta_u = 1 - T_0/T_u$: facteur de Carnot. (13)

En utilisant (8), (11) et (12), l'impact sur l'environnement global d'un procédé de production d'énergie thermique peut finalement s'exprimer par le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \dot{\sigma}_\gamma = -\dot{\xi} \cdot v_\gamma^0 \\ E\dot{n}_1 = -\dot{\xi} \cdot r_{p,T}^0 = -\dot{q}_u - \dot{q}_0 \\ E\dot{x}_1 = -\dot{\xi} \cdot A^0 = -\dot{q}_u \cdot \theta_u + E\dot{x}_d \end{cases} \quad (14)$$

où $r_{p,T}^0$, A^0 et $\dot{\xi}$ représentent respectivement la chaleur de réaction standard, l'affinité standard et la vitesse de réaction pour la transformation de compensation \mathcal{T}_0 :

Produit \rightarrow Réactif, T_0, p_0 constantes.

On peut étendre ce formalisme aux réactions nucléaires en considérant que les débits de réactifs et des produits correspondent au renouvellement du combustible. L'équation (3) devient dans ce cas :

$$0 = \sum_{j=r,p} \dot{n}_{yj} \cdot \bar{M}_\gamma + \dot{\sigma}_M \quad (3')$$

que l'on peut diviser par le débit de combustible entrant dans le système :

$$0 = \sum_{j=r,p} \frac{\dot{n}_{yj}}{\dot{n}_{0p}} \cdot \bar{M}_\gamma + \frac{\dot{\sigma}_M}{\dot{n}_{0p}} \quad (4')$$

On obtient finalement une équation analogue à (5) :

$$0 = \sum_{j=r,p} v_{yj} \cdot \bar{M}_\gamma + \Delta M_N \quad (5')$$

avec $v_{yj} \equiv \frac{\dot{n}_{yj}}{\dot{n}_{0p}}$

ΔM_N : perte de masse associée à la réaction nucléaire (kg/mole).

Toutes les autres expressions restent identiques.

Les apports de bilan exergétique

Remarquons tout d'abord que la puissance thermique utile \dot{q}_u et la puissance exergétique associée $\dot{q}_u \cdot \theta_u$ constitue le *service* pour lequel le procédé est mis en

œuvre et sont donc fixées a priori. (14) montre alors que l'impact sur l'environnement dépend essentiellement de la transformation \mathcal{T}_0 , au travers des grandeurs $v_\gamma^0, r_{p,T}^0, A^0$.

Une fois cette transformation définie, l'évaluation de l'impact sur l'environnement se traduit simplement par la vitesse de transformation $\dot{\xi}$ qui est accessible, soit à partir du 1^{er} principe (equ. 14.2), soit à partir du bilan exergétique (equ. 14.3) ou du bilan entropique (equ. 11). Ces deux voies requièrent l'analyse de la couche procédé, pour l'estimation de \dot{q}_0 et/ou de $E\dot{x}_d$ et seront présentées ultérieurement. Précisons simplement que les deux approches permettent d'évaluer les deux facteurs de mérite utiles ici :

- le rendement énergétique¹ : $\varepsilon = \left| \frac{E\dot{n}_u}{E\dot{n}_1} \right| = \left| \frac{\dot{q}_u}{\dot{\xi} \cdot r_{p,T}^0} \right|$
- le rendement exergétique : $\eta_{\text{ex}} = \frac{-E\dot{x}_u}{E\dot{x}_1} = \frac{\dot{q}_u \cdot \theta_u}{\dot{\xi} \cdot A^0}$

Le premier intérêt du bilan exergétique réside dans le fait qu'il quantifie la limite accessible à l'expérimentation par l'inégalité :

$$E\dot{x}_1 = -\dot{\xi} \cdot A^0 > -\dot{q}_u \cdot \theta_u \quad (15)$$

Ceci permet de quantifier l'impact minimum du service sur l'environnement, c'est-à-dire celui relatif à des procédés idéaux. D'après (15) on peut définir une vitesse de transformation idéale :

$$\dot{\xi}^* \equiv \frac{\dot{q}_u \cdot \theta_u}{A^0} \quad (16)$$

qui ne dépend que de la transformation mise en œuvre pour la production d'énergie motrice et du service réalisé au final. Cette valeur permet de calculer rigoureusement toutes les quantités idéales apparaissant dans (14).

$$\begin{cases} \dot{\sigma}_\gamma^* = -\dot{\xi}^* \cdot v_\gamma^0 \\ E\dot{n}_1^* = -\dot{\xi}^* \cdot r_{p,T}^0 \\ \dot{\xi}^* = \dot{q}_u \cdot \theta_u / A^0 \end{cases} \quad (17)$$

Bien que ces grandeurs puissent être très éloignées de la réalité, elles permettent toutefois une comparaison simple et rigoureuse des différentes filières de production d'énergie motrice. De plus, l'impact réel est accessible une fois le rendement exergétique connu, puisque l'on a :

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{-E\dot{x}_u}{E\dot{x}_1} = \frac{\dot{q}_u \cdot \theta_u}{\dot{\xi} \cdot A^0} = \frac{\dot{\xi}^*}{\dot{\xi}} \quad (18)$$

En intégrant (18) dans (14), on obtient

¹ Le vocable "rendement" est pris ici dans son sens commun. La différenciation entre efficacité, sélectivité et rendement ne sera pas discutée ici, voir Le Goff *et al.* 1995.

$$\begin{cases} \dot{\sigma}_\gamma = \dot{\sigma}_\gamma^*/\eta_{\text{ex}} \\ E\dot{n}_1 = E\dot{n}_1^*/\eta_{\text{ex}} \\ E\dot{x}_1 = E\dot{x}_1^*/\eta_{\text{ex}} \end{cases} \quad (19)$$

Le rendement énergétique devient quant à lui :

$$\varepsilon = \frac{A^0}{\theta_u \cdot r_{p,T}^0} \cdot \eta_{\text{ex}} = \varepsilon^* \cdot \eta_{\text{ex}} \quad (20)$$

avec $\varepsilon^* = \frac{A^0}{\theta_u \cdot r_{p,T}^0}$, rendement énergétique idéal.

Il apparaît ici une qualité importante de l'analyse exergetique : (19) montre que l'étude de l'impact réel d'un procédé peut être segmentée en deux niveaux d'analyse :

- l'étude de la transformation idéale liée à l'énergie primaire utilisée,
- l'étude du rendement exergetique de l'association Source+Procédé

Cette dernière peut à son tour être décomposée en une étude de la source d'énergie motrice S, et celle du procédé P, puisque l'on a :

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{-E\dot{x}_u}{E\dot{x}_1} = \frac{-E\dot{x}_u}{E\dot{x}_m} \times \frac{E\dot{x}_m}{E\dot{x}_1} = \eta_{\text{ex}}^S \cdot \eta_{\text{ex}}^P \quad (21)$$

La quantité d'information nécessaire à l'étude de l'impact sur l'environnement est donc réduite à cinq paramètres :

- le service, c'est-à-dire la production d'exergie $\dot{q}_u \cdot \theta_u$,
- les rendements exergetiques de la source et du procédé η_{ex}^S et η_{ex}^P
- la chaleur et l'affinité de la réaction \mathcal{T}_0 : $r_{p,T}^0$ et A^0 .

Une telle réduction de l'information n'est pas possible avec un formalisme énergétique. D'après (17) et (20), et en remarquant que :

$$\varepsilon = \left| \frac{E\dot{n}_u}{E\dot{n}_1} \right| = \left| \frac{E\dot{n}_u}{E\dot{n}_m} \times \frac{E\dot{n}_m}{E\dot{n}_1} \right| = \varepsilon_S \cdot \varepsilon_P \quad (22)$$

l'impact sur l'environnement s'exprime, en fonction des rendements énergétiques, par :

$$\begin{cases} \dot{\sigma}_\gamma = \dot{\sigma}_\gamma^* \cdot (\varepsilon_S^* \cdot \varepsilon_P^*) (\varepsilon_S \cdot \varepsilon_P) \\ E\dot{n}_1 = E\dot{n}_1^* \cdot (\varepsilon_S^* \cdot \varepsilon_P^*) (\varepsilon_S \cdot \varepsilon_P) \\ E\dot{x}_1 = E\dot{x}_1^* \cdot (\varepsilon_S^* \cdot \varepsilon_P^*) (\varepsilon_S \cdot \varepsilon_P) \end{cases} \quad (23)$$

ce qui montre que l'étude pluridisciplinaire requiert deux informations supplémentaires à échanger entre les différents interlocuteurs impliqués : les deux rendements énergétiques idéaux de la source et du procédé.

La transformation \mathcal{T}_0

Il reste à définir le critère d'optimisation pour l'objectif qui nous intéresse ici : la préservation de l'environnement. La transformation \mathcal{T}_0 va permettre de le définir précisément.

D'après (18), la vitesse réelle de la transformation \mathcal{T}_0 peut s'exprimer par :

$$\dot{\xi} = \frac{\dot{\xi}^*}{\eta_{\text{ex}}} \quad (24)$$

Rappelons que cette transformation est celle qui doit s'opérer dans l'environnement global afin de maintenir ce dernier dans un régime stationnaire de non-équilibre. Or, l'affinité A^0 de cette réaction est négative², ce qui signifie que le sens dans lequel doit s'opérer la compensation n'est pas possible spontanément. Seuls les couplages thermodynamiques avec d'autres processus naturels peuvent permettre de réaliser la transformation \mathcal{T}_0 . De plus, l'expression de la production d'entropie relative à la chimie de l'environnement global :

$$\dot{\sigma}_{\text{irr}}^0 = \underbrace{\sum_j \frac{A_j^0}{T_0} \cdot \dot{\xi}_j}_{\text{processus naturels}} + \underbrace{\frac{A^0}{T_0} \cdot \dot{\xi}}_{<0} > 0 \quad (25)$$

montre que l'ensemble des processus naturels doit conduire à une production d'entropie suffisante pour 'effacer' la contribution négative de \mathcal{T}_0 (Prigogine 1962). L'inégalité (25) montre que la transformation \mathcal{T}_0 , si elle est possible, conduira inévitablement à une augmentation des productions d'entropie dues aux processus naturels et implique donc nécessairement une modification de l'état stationnaire de non équilibre.

En conséquence, le développement durable, dont l'objectif est de maintenir l'environnement dans un état stationnaire, impose de limiter au mieux la perturbation due à \mathcal{T}_0 . On cherchera donc à minimiser sa contribution dans (25) :

$$\alpha^2 = \frac{-A^0}{T_0} \cdot \dot{\xi}$$

c'est-à-dire, d'après (16) et (18)

$$\alpha^2 = \frac{-\dot{q}_u \cdot \theta_u}{\eta_{\text{ex}} \cdot T_0} = \frac{E\dot{x}_1}{T_0} \quad (26)$$

Cette expression montre que la préservation de l'environnement, passe par la minimisation de l'exergie primaire consommée, et constitue ainsi un critère d'optimisation fondamental.

Les actions à entreprendre dans un tel objectif sont en outre clairement définies pour les trois domaines impliqués ici :

² S'il n'en était pas ainsi, le bilan d'exergie dans (14) montre que l'exergie consommée serait négative. Comme l'exergie produite $q_u \theta_u$ est forcément négative (l'étude de la couche procédés le montrera), ceci conduirait à une production spontanée d'exergie ($Ex_d < 0$), interdite par le second principe.

- Minimisation du service $|\dot{q}_u \cdot \theta_u|$ pour les concepteurs de la charge utilisant l'exergie produite par le procédé. En réfrigération, ceci implique par exemple de renforcer l'isolation thermique (diminution de $|\dot{q}_u|$) et d'adapter au mieux la température T_u aux besoins réels (diminution de $|\theta_u|$).
- Augmentation de η_{ex} pour les concepteurs du procédé de production d'énergie motrice et du procédé de production d'exergie utile,
- Sélection d'une énergie primaire à faible impact sur l'environnement pour les responsables de la politique énergétique.

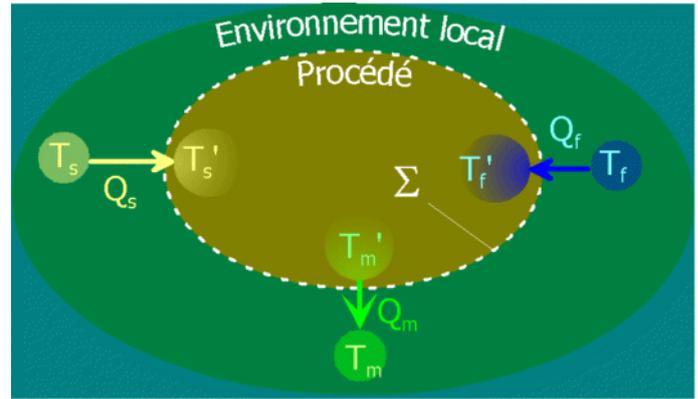


Figure 3 : Procédé tritherme de production de froid.

Les deux premiers points impliquent une spécialisation de l'analyse, résultant du changement d'échelle environnement local/procédé, décrit dans la suite pour les procédés de production de froid. Le choix de l'énergie primaire requiert une étude pluridisciplinaire, comprenant l'étude de processus naturels apparaissant dans la production d'entropie (equ. 25), et l'étude des transformations \mathcal{T}_0 . Ce changement d'échelle, local→global, ne sera pas abordé ici. Indiquons simplement que l'analyse thermodynamique, (esquissée en annexe B) de la transformation \mathcal{T}_0 semble un outil prometteur pour la comparaison fiable des différents types d'énergie primaire.

LES PROCÉDES DE PRODUCTION DE FROID TRITHERMES

La figure 3 présente le système étudié ici : le procédé supposé fermé dans son environnement local. L'étude thermodynamique complète d'un tel procédé est présentée en annexe C. Nous n'en rappellerons ici que les principaux résultats. L'analyse porte sur les différents facteurs de mérite que l'on peut associer à de telles machines et sur le critère d'optimisation technico-économique défini par la thermodynamique en temps fini.

L'objectif est de montrer tout d'abord que les formalismes énergie/entropie (analyse 2nd principe) ou énergie/exergie (analyse exergétique) peuvent être utilisés indifféremment dans l'objectif qui nous intéresse ici : l'augmentation du rendement exergétique. D'autre part, l'utilisation des lois phénoménologiques déduite de la forme de la production d'entropie, amène des résultats sensiblement différents de ceux de la thermodynamique en temps finis et seront également discutés.

Afin de comparer l'analyse exergétique et l'analyse 2nd principe sur une base générale, nous supposons que le procédé produit deux effets utiles (q_f et q_m) avec pour seule hypothèse³ : $T_s > T_m > T_f$. Pour l'analyse exergétique, la température de référence sera celle de l'environnement global T_0 .

³ L'analyse présentée en annexe C est encore plus générale, puisque les seules hypothèses sont : $T_f < T_s \leq +\infty$ et $T_f < T_m \leq +\infty$. Elle inclut donc les thermotransformateurs, les moteurs, et les pompes à chaleur ou machines à froid mécaniques.

Analyse 2nd principe vs analyse exergétique

L'analyse 2nd principe consiste à identifier et évaluer les différentes sources d'entropie. Pour le système représenté figure 3, cette production d'entropie peut se mettre sous la forme (cf. Annexe C, equ. C.19) :

$$\sigma_{irr} = q_s \left(\frac{1}{T'_s} - \frac{1}{T_s} \right) + q_m \left(\frac{1}{T'_m} - \frac{1}{T_m} \right) + q_f \cdot \left(\frac{1}{T'_f} - \frac{1}{T_f} \right) + \sigma_{irr}^{int} \quad (28)$$

expression dans laquelle on a séparé les irréversibilités de transferts thermiques et les irréversibilités dites internes σ_{irr}^{int} . Les températures T'_i représentent les températures équivalentes que l'on peut associer à toutes transformations physico-chimiques se produisant dans un composant unitaire :

$$\begin{cases} \tilde{T}_i = \int_{\tau} \dot{q}_i \cdot dt / \int_{\tau} \frac{\dot{q}_i}{T'_i} \cdot dt \\ q_i = \int_{\tau} \dot{q}_i \cdot dt \end{cases} \quad (29)$$

avec \dot{q}_i : puissance thermique (W) reçue par l'agent (fluide, solide réactif ou adsorbant)

q_i : quantité de chaleur échangée pendant l'intervalle de temps τ (J)

T'_i : température de l'agent (K).

La détermination des \tilde{T}_i et q_i , qui requiert l'étude des transformations unitaires mises en œuvre dans le procédé, sera précisée ultérieurement. Rappelons simplement que pour les procédés stationnaires, l'intégration porte sur le temps de passage du fluide dans le composant lié à la source i (Alefeld *et al.* 1984), et pour les procédés instationnaires, sur le temps de cycle complet (Meunier *et al.* 1996a, Neveu *et al.* 1996).

Deux facteurs de mérite énergétiques doivent être définis ici pour chacun des deux effets utiles : le coefficient opérationnel de performance (COP), et le coefficient opérationnel d'amplification (COA). L'introduction du nombre de production d'entropie (Bejan 1982):

$$N_s = \frac{q_s \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_f} \right) + q_m \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m} \right) + q_f \cdot \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f} \right) + \sigma_i^{int}}{q_s \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_m} \right)} \quad (30)$$

permet de mettre ces deux facteurs énergétiques sous des formes remarquables (Meunier *et Al.* 1996b):

$$COP \equiv \frac{q_f}{q_s} = COP_{rev}^{3T} - N_s \quad (31)$$

$$COA \equiv \frac{-q_m}{q_s} = 1 + COP_{rev}^{3T} - N_s \quad (32)$$

$$\text{Avec } COP_C^{3T} = \frac{1 - \frac{T_m}{T_s}}{\frac{T_m}{T_f} - 1} = \varepsilon_C(T_m, T_s) \cdot COP_C(T_f, T_m) \quad (33)$$

Le COP idéal COP_C^{3T} est le coefficient de performance d'une machine réversible résultant de l'association d'un cycle direct de Carnot (rendement ε_C) et d'un cycle inverse de Carnot ($COP = COP_C$) fonctionnant respectivement entre T_s, T_m et T_f, T_m .

Ces températures étant en général fixées, l'optimisation des efficacités énergétiques passent donc par la diminution du nombre de production d'entropie N_s .

L'analyse exergetique consiste quant à elle à identifier les destructions d'exergie. On obtient :

$$ex_d = q_s \cdot (\theta_s - \tilde{\theta}_s) + q_m \cdot (\theta_m - \tilde{\theta}_m) + q_f \cdot (\theta_f - \tilde{\theta}_f) + ex_d^{in} \quad (34)$$

$$\text{avec } \tilde{\theta}_j = 1 - T_0/\tilde{T}_j$$

On peut également définir le nombre de destruction d'exergie (Neveu *et al.* 97):

$$N_{ex} = \frac{q_s \cdot (\theta_s - \tilde{\theta}_s) + q_m \cdot (\theta_m - \tilde{\theta}_m) + q_f \cdot (\theta_f - \tilde{\theta}_f) + ex_d^{in}}{q_s \theta_s} \quad (35)$$

qui permet d'exprimer le rendement exergetique par :

$$\eta_{ex} \equiv \frac{-q_m \theta_m - q_f \theta_f}{q_s \theta_s} = 1 - N_{ex} \quad (36)$$

La comparaison de (35) et (30) permet d'exprimer la relation existant entre N_s et N_{ex} :

$$N_s = N_{ex} \cdot \left(\frac{\theta_s}{\theta_m - \theta_f} \right) = N_{ex} \cdot \left(\frac{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_s}}{\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_m}} \right) \quad (37)$$

Remarquons tout d'abord que si $T_m = T_0$, les deux approches sont équivalentes. On a en particulier :

$$N_{ex} = N_s \cdot COP_C^{3T} \quad (38)$$

soit d'après (36) et (31) :

$$\eta_{ex} = \frac{COP}{COP_C^{3T}} \quad (39)$$

De même, si $T_f = T_0$ (fonctionnement en pompe à chaleur), on obtient, d'après (37), (36) et (32) :

$$\eta_{ex} = \frac{COA}{COA_C^{3T}} \quad (40)$$

avec $COA_C^{3T} = \varepsilon_C \cdot (1 + COP_C)$, coefficient d'amplification d'une machine réversible résultant de l'association d'un cycle moteur et d'un cycle inverse de Carnot fonctionnant respectivement entre T_s, T_m , et $T_m, T_f = T_0$.

Dans le cas général (thermo-frigopompe), (36) et (37) permettent de passer d'un formalisme à l'autre.

$$\begin{aligned} \eta_{ex} &= COA \cdot \frac{\theta_m}{\theta_s} + COP \cdot \frac{-\theta_f}{\theta_s} \\ &= 1 - N_{ex} = 1 - N_s \cdot \left(\frac{\theta_s}{\theta_m - \theta_f} \right) \end{aligned} \quad (41)$$

Il faut souligner que lors de la conception et de l'optimisation d'un procédé, les températures des sources sont en principe connues. Par suite, minimiser N_s ou minimiser N_{ex} relève du même objectif : augmenter le rendement exergetique.

La différence entre les deux analyses porte sur le système pris en compte. Le nombre de production d'entropie (equ. 30) compare l'entropie produite par le procédé, à celle que produirait un transfert de chaleur irréversible de la chaleur q_s entre la température des rejets T_m et la température de production de froid T_f ,

$$(\dot{\sigma}_{in})_{N_s}^0 = \dot{q}_s \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (42)$$

Le nombre de destruction exergetique (equ. 35) compare quant à lui l'exergie détruite par le procédé et l'exergie consommée. Cette dernière représente l'exergie qui serait produite par un procédé complètement réversible, fonctionnant entre la source à T_s , et l'environnement global à T_0 . C'est aussi, en valeur absolue, la valeur maximale de l'exergie qui pourrait être possible de produire :

$$(E\dot{x}_d)_{N_{ex}}^0 = \dot{q}_s \left(1 - \frac{T_0}{T_s} \right) = |E\dot{x}_u|_{max} \quad (43)$$

La comparaison de (42) et (43) montre que l'analyse entropique porte uniquement sur le procédé de production de froid ou de chaleur, dont les frontières sont définies par les sources thermiques à T_m et T_f , alors que l'analyse exergetique se place d'emblée dans le cadre d'une étude globale, telle qu'elle a été définie dans la section précédente.

L'avantage de l'analyse exergetique réside dans l'extrême généralité des expressions qu'elle amène. La définition du rendement exergetique et du nombre de destruction d'exergie peut s'affranchir en particulier de l'hypothèse de départ concernant les niveaux de températures : $T_s > T_m > T_f$. On peut remarquer par

exemple que (36) s'applique à une multitude de procédés, autres que ceux qui ont servis d'illustration ici. Pour les procédés mécaniques, le passage est immédiat : il suffit d'affecter aux échanges de puissance mécanique un facteur de Carnot égal à l'unité. Citons par exemple (voir Annexe C) :

- les moteurs thermiques, pour lesquels on peut poser $\theta_f = 0$, $\theta_m = 1$, et substituer à l'effet utile q_m l'énergie mécanique w , soit $\eta_{ex} \equiv \frac{-\dot{w}}{\dot{q}_s \theta_s} = 1 - N_{ex}$
- Les réfrigérateurs mécaniques, pour lesquels $\theta_s = 1$, $\theta_m = 0$ et $\theta_f < 0$, soit $\eta_{ex} \equiv \frac{-\dot{q}_f \cdot \theta_f}{\dot{w}} = 1 - N_{ex}$,
- Les installations de co-génération pour lesquelles, $\theta_m = 1$, θ_f est positif dans le cas d'une production de chaleur et négatif dans le cas d'une production de froid, soit $\eta_{ex} \equiv \frac{-\dot{w} + -\dot{q}_f \cdot \theta_f}{\dot{q}_s \cdot \theta_s} = 1 - N_{ex}$.

Pour tous ces procédés, la définition de η_{ex} reste identique : c'est le rapport entre l'exergie produite négative sur l'exergie consommée positive.

Un tel langage commun est plus difficile à obtenir dans le formalisme énergie/entropie, puisque la définition des rendements énergétiques, sur laquelle se base la séparation performances idéales/performances réelles, est essentiellement liée à l'effet utile. Les équations (32) et (33) en sont une illustration. La définition même d'un rendement thermodynamique (COP/COP_{rev} par exemple) n'est triviale que dans le cas simple où le procédé ne produit qu'un type d'énergie. Dans tous les autres cas, cette définition requiert l'étude préalable de la machine idéale (Berlitz *et al.* 2001).

Dans le cas d'une étude pluridisciplinaire, l'avantage d'une formulation exergétique est donc clairement établie, du moins en ce qui concerne la communication entre les différentes personnes impliquées. Par contre, l'évaluation pratique du rendement exergétique, tant au niveau expérimental (mesure des COP et COA), que pour la conception du procédé (évaluation de N_s ou de N_{ex}), peut quant à elle être réalisée indifféremment par les deux méthodologies comme le montre l'équation (41).

Il faut souligner pour finir que toutes les expressions rappelées ci-dessus sont immédiatement transposables aux machines dithermes, qui échangent non plus la chaleur \dot{q}_s mais le travail mécanique \dot{w} avec la source. L'analyse du rendement exergétique a déjà montré qu'il suffisait d'affecter une température infinie à la source d'énergie mécanique et de substituer à \dot{q}_s la puissance mécanique \dot{w} , pour que les deux types de machines puissent être analysés selon le même formalisme.

Ceci vaut également pour la définition du COP_{rev}^{3T} (equ. 32), qui tend vers le COP de Carnot lorsque T_s tend vers l'infini :

$$\lim_{T_s \rightarrow \infty} COP_C^{3T} = \frac{1 - \frac{T_m}{T_s}}{\frac{T_m}{T_f} - 1} = \frac{1}{\frac{T_m}{T_f} - 1} = COP_C \quad (44)$$

D'autre part, l'étude des composants unitaires montrera que la température équivalente associée à une compression ou une détente adiabatique peut s'exprimer par :

$$\tilde{T}_s = \frac{\Delta h}{\Delta s} \quad (45)$$

avec Δh et Δs , variation d'enthalpie et d'entropie spécifique du fluide entre l'entrée et la sortie de la machine (compresseur ou turbine). Dans le cas où la transformation est réversible, on a en particulier :

$$\Delta s = 0 \Rightarrow \tilde{T}_s \rightarrow \infty, \text{ ou } \tilde{\theta}_s \rightarrow 1$$

Toutes les variables apparaissant dans les équations (28) à (43) sont donc définies. Les machines dithermes apparaissent ainsi comme une classe particulière appartenant à l'ensemble des machines trithermes.

Thermodynamique en Temps Fini vs Thermodynamique des Processus Irréversibles.

La thermodynamique en temps fini (TTF) cherche à définir analytiquement un optimum technico-économique.

La méthode consiste à exprimer les puissances thermiques échangées entre les sources et le procédé par des relations linéaires :

$$\begin{aligned} \dot{q}_j &= \alpha_j \cdot (T_j - \tilde{T}_j) \\ &= h_j \cdot S_j \cdot (T_j - \tilde{T}_j) \end{aligned} \quad (45)$$

avec α_j , h_j , S_j , respectivement conductance (W/K), coefficient d'échange thermique (W/m².K) et surface d'échange (m²), affectés à la source j .

L'intégration de ces lois de transferts dans les deux principes de la thermodynamique permet alors de rechercher les températures internes \tilde{T}_j conduisant à une puissance utile maximale, le procédé étant supposé endoréversible ($\sigma_{irr}^{int} = 0$). (Bejan 1996).

Du point de vue de l'ingénierie, une telle démarche permet inversement de déterminer, pour une puissance utile donnée, la répartition optimale des α_j (et par suite des S_j) conduisant à la surface totale d'échange minimale. En supposant que le coût d'investissement dépend linéairement de la surface d'échange, la solution trouvée constitue un optimum économique (Feidt 1996, Ziegler 1998).

La même problématique est traitée ici dans le cadre d'une version simplifiée de la thermodynamique des

processus irréversibles⁴. L'annexe C présente la méthodologie et les résultats qu'elle amène pour les machines trithermes. Par rapport à la TTF, deux différences principales sont à souligner :

- Le concept de cycle endoréversible équivalent (Meunier *et al.* 1996a, Neveu *et al.* 1997) permet de s'affranchir de l'hypothèse d'endoréversibilité, requise par la TTF,
- Les lois de transfert sont déduites directement de l'expression de la production d'entropie (equ. 19) et sont exprimés par:

$$\dot{q}_j = L_j \cdot \left(\frac{1}{\tilde{T}_j} - \frac{1}{T_j} \right) \quad (46)$$

$$\approx \left(\frac{h_j \cdot S_j}{T_j^2} \right) \cdot (T_j - \tilde{T}_j)$$

Le résultat majeur est que **la puissance exergetique maximale est obtenue lorsque le rendement exergetique est égale à 1/2**, quel que soit le mode de fonctionnement de la machine.

Il est montré de plus que **cette valeur constitue une limite thermodynamique**.

Pour une production de froid par exemple, la puissance exergetique maximale correspond également à la puissance utile maximale puisque la chaleur q_m est rejetée dans l'environnement, et que les températures de source sont fixées. On aura donc :

$$(\eta_{ex})_{q_u \max} = 1/2 \quad (47)$$

c'est à dire en terme de COP, d'après (39) :

$$COP_{q_u \max} = \frac{COP_C^{3T}}{2} \quad (48)$$

Pour les machines dithermes, nous obtenons donc d'après (39), (44) et (47) :

$$COP = COP_C/2 = \left(\frac{T_m}{T_c} - 1 \right)^{-1} / 2 \quad (50)$$

Afin de confronter ces résultats avec l'expérience, les rendements exergetiques de machines commercialisées ont été calculés d'après les caractéristiques techniques données par les constructeurs.

La figure 4 présente l'évolution du rendement exergetique relatif à plusieurs technologies de compresseur d'un même constructeur, en fonction de la température T_m . Les trois compresseurs ont été sélectionnés d'après un logiciel de sélection, à partir des caractéristiques suivantes : $T'_m = 35^\circ\text{C}$ (température d'évaporation), $T'_c = -25^\circ\text{C}$ (température de condensation), $\dot{q}_c = 50\text{kW}$. Ils peuvent être considérés comme correspondant à l'état de l'art et répondant aux contraintes technico-économiques actuelles.

La figure 5 compare les performances de deux cycles à absorption, un simple effet et un double effet, fonctionnant avec le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$. Les rendements proviennent ici d'un calcul réalisé à l'aide du logiciel ABSIM, développé par le DOE. Les paramètres d'entrée correspondent là aussi à des machines commercialisées.

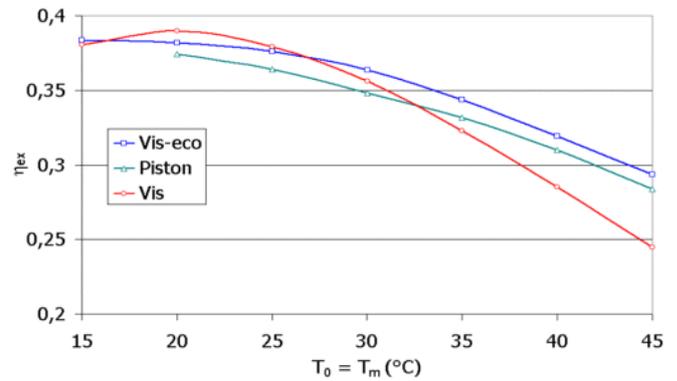


Figure 4 : Performances réelles de 3 technologies de compresseur : piston, vis, et vis avec économiseur. La température de la source froide est $T_f = -18^\circ\text{C}$ (chambre froide).

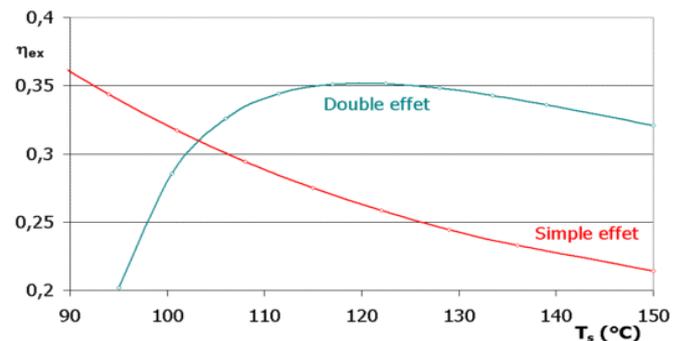


Figure 5 : Evolution du rendement exergetique de deux machines à absorption, en fonction de la température de régénération.

Remarquons tout d'abord qu'aucune des technologies n'atteint le rendement optimal défini précédemment, et que les rendements pratiques restent de l'ordre de 0,35/0,4. Il est intéressant de souligner que lorsqu'une technologie conduit à un rendement inférieur à 0,3, une technologie de remplacement apparaît sur le marché. L'absorption l'illustre particulièrement bien. L'utilisation de température supérieure à 100°C a été rendue possible par la conception et le développement d'un nouveau cycle de fonctionnement. Pour la compression de vapeur, on assiste à la même évolution concernant la technologie à vis. Bien que cette technologie amène une amélioration notable du rendement exergetique par rapport au compresseur à piston, celui-ci chute brutalement lorsque l'on s'éloigne de ses conditions optimales de fonctionnement (ici à $20^\circ\text{C}/25^\circ\text{C}$). Le cycle à économiseur permet de compenser partiellement ces pertes.

La confrontation avec la TTF est impossible pour les machines frigorifique ou pompes à chaleur dithermes, puisque pour la production de froid, l'hypothèse

⁴ Les couplages thermodynamiques sont supposés négligeables

d'endoréversibilité ne permet pas de trouver un optimum concernant un fonctionnement à puissance maximum : Il est toujours possible d'augmenter indéfiniment les pincements au niveau des deux échangeurs. C'est la prise en compte des irréversibilités dues à l'échange de travail mécanique, par l'intermédiaire de la température \tilde{T}_s qui permet ici de définir un optimum, comme le montrera la présentation des cycles endoréversibles équivalents.

En ce qui concerne les machines trithermes, la comparaison est en cours au laboratoire), mais reste difficile : la TTF ajoute obligatoirement une contrainte supplémentaire, par exemple la surface d'échange totale.

Les deux méthodes peuvent par contre être comparées simplement sur l'analyse d'un moteur thermique endoréversible dont le rendement est donné, d'après la TTF par (Chambadal 1957, Novikov 1958) :

$$\varepsilon = 1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_s}} \quad (51)$$

Là encore, remarquons que l'analyse des machines trithermes permet d'étudier ce cas particulier, en posant $T_m = T_0$, $T_f \rightarrow \infty$, et en substituant à \dot{q}_f le puissance mécanique produite \dot{w} . Le rendement exergetique est alors égal à, d'après (36) :

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{w}}{\dot{q}_s \cdot \theta_s} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} \quad (52)$$

Le rendement optimum, devient alors :

$$\varepsilon = \eta_{ex} \cdot \varepsilon_c = \frac{\varepsilon_c}{2} = \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right) / 2 \quad (53)$$

qui est sensiblement différent de (51).

Cependant, l'estimation au premier ordre de (51) amène :

$$\varepsilon = 1 - \sqrt{1 - \frac{T_s - T_0}{T_s}} = 1 - \sqrt{1 - \eta_c} \approx \frac{\varepsilon_c}{2} \quad (54)$$

TTF et TPI donne donc du point de vue quantitatif des valeurs tout à fait semblables.

D'un point de vue pratique, les niveaux de température impliqués dans les moteurs existants (800 K (cycles de Hirn, et ses dérivés), 900 K/1000 K (Beau de Rochas, Diesel) à plus de 1500 K (Joule) ne permettent pas de pencher pour l'une ou l'autre des approches dans ce cas particulier.

Cependant, on verra par la suite plusieurs avantages de la TPI sur la TTF, d'une part concernant la stabilité des systèmes numériques obtenus pour la simulation dynamique des procédés, et d'autre part, pour la prise en compte des irréversibilités autres que thermiques.

Les cycles endoréversibles équivalents.

La méthode consiste à travailler sur un système équivalent au sens thermodynamique, c'est-à-dire conduisant globalement à la même production d'entropie que le procédé réel. La méthodologie a été développée initialement pour l'analyse comparative des procédés de production de froid à sorption, liquide ou solide. Le but

était d'identifier les sources principales d'irréversibilité responsables de la dégradation du rendement exergetique, tout d'abord pour les cycles de base, intégrant ou non une récupération interne de chaleur (Meunier *et al* 1997, Meunier *et al* 1998). Elle permet de substituer au cycle réel que subit l'agent, un cycle endoréversible, qui peut aisément être représenté dans un diagramme exergetique q, θ . Cette méthode a également été appliquée à l'analyse des procédés thermochimiques avancés (cycle à résorption, intégrant ou non un échange de travail mécanique, Castaing *et al.* 1998, procédé multisel, Neveu *et al.* 1997) et à l'analyse d'un cycle à cascade, intégrant le couplage d'une machine double effet à absorption liquide et d'une machine simple effet à adsorption (Neveu *et al.* 1999).

L'obtention de ces cycles et les apports qu'ils amènent pour l'analyse d'un procédé sont présentés ici dans le cas simple d'une machine à compression de vapeur, fonctionnant en régime stationnaire. On se reportera aux publications citées ci-dessus pour l'extension de la méthode aux procédés instationnaires (sorption solide).

La méthode consiste à appliquer les deux principes de la thermodynamique, d'une part sur le procédé, d'autre part sur les équipements permettant d'effectuer les transformations nécessaires au cycle. La figure 6 présente schématiquement le fluide frigorigène, circulant dans le procédé au travers des équipements.

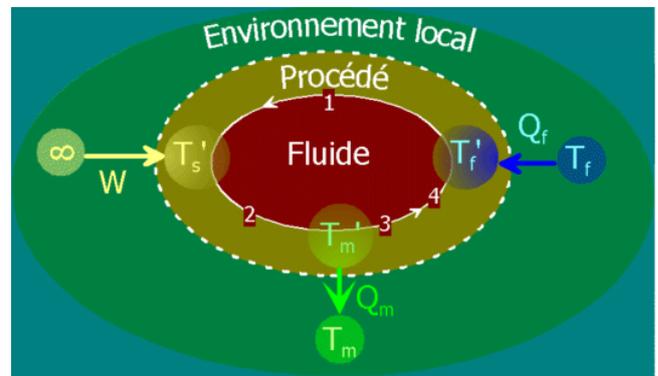


Figure 6 : Compression de vapeur. Interaction entre l'environnement local et le fluide frigorigène. La source d'énergie mécanique est affectée d'une température équivalente T_s égale à l'infini. Les températures internes T_i sont les températures équivalentes associées aux transformations physico-chimiques.

Le compresseur supposé adiabatique, reçoit l'énergie mécanique W d'une source dont la température équivalente est égale à l'infini. Le fluide y subit une compression adiabatique irréversible 12, puis est condensé et éventuellement sous-refroidi dans le condenseur (transformation 23). La chaleur est évacuée vers une source externe à la température T_m . L'évaporateur reçoit de la chaleur Q_r d'une source à la température T_f , et est alimenté en fluide par l'intermédiaire d'un détendeur (transformation 34). Le fluide est évaporé et éventuellement surchauffé dans l'évaporateur avant de retourner dans le compresseur.

Pour le procédé, les deux principes amènent:

$$\begin{cases} \dot{w} + \dot{q}_f + \dot{q}_m = 0 \\ \frac{\dot{q}_f}{T_f} + \frac{\dot{q}_c}{T_c} + \dot{\sigma}_{\text{irr}} = 0 \end{cases} \quad (55)$$

Les équipements constituent des systèmes ouverts opérant ici en régime stationnaire. On a pour, chacun d'entre eux :

$$\begin{cases} \dot{w}_i + \dot{q}_i + \dot{m} \cdot (h_e - h_s) = 0 \\ \frac{\dot{q}_i}{T_i} + \dot{m} \cdot (s_e - s_s) + (\dot{\sigma}_{\text{irr}})_i = 0 \end{cases} \quad (56)$$

L'annexe A montre que l'on peut mettre ce système sous la forme générique :

$$\begin{cases} 0 = \dot{w}_i + \dot{q}_i + \dot{\phi}_m \\ 0 = \frac{\dot{q}_i}{T_i} + \frac{\dot{\phi}_{\text{es}}}{\tilde{T}_{\text{es}}} + \dot{\sigma}_i \end{cases} \quad (57)$$

en posant

$$\begin{aligned} \dot{\phi}_{\text{es}} &= \dot{m} \cdot (h_e - h_s) \\ \tilde{T}_{\text{es}} &= \frac{(h_e - h_s)}{(s_e - s_s)} \end{aligned} \quad (58)$$

où l'indice e représente l'entrée du fluide, et l'indice s la sortie.

Pour les échangeurs (condenseur et évaporateur), le système (57) se simplifie ($\dot{w} = 0$). Par exemple pour le condenseur, il vient :

$$\begin{cases} \dot{q}_{\text{cd}} = -\dot{\phi}_{23} \\ \dot{\sigma}_{\text{cd}} = \dot{q}_{\text{cd}} \cdot \left(\frac{1}{\tilde{T}_{23}} - \frac{1}{T_m} \right) \end{cases} \quad (59)$$

Toutes les quantités sont donc déterminées une fois le cycle connu.

Pour le compresseur, une hypothèse supplémentaire est requise. En général, on suppose que la chaleur échangée vers l'extérieur est une fraction de la puissance mécanique consommée. Supposons ici qu'il soit adiabatique. (57) devient:

$$\begin{cases} \dot{w}_{\text{cp}} = -\dot{\phi}_{12} \\ \dot{\sigma}_{\text{cd}} = \frac{\dot{w}}{\tilde{T}_{12}} \end{cases} \quad (60)$$

La puissance \dot{w} est accessible via les caractéristiques techniques du compresseur. Remarquons que si l'on suppose le compresseur adiabatique et réversible, la température \tilde{T}_{12} devient infinie.

Seul le détendeur ne peut pas être traité de cette manière, puisque la température équivalente \tilde{T}_{34} et le flux enthalpique $\dot{\phi}_{34}$ sont nuls (détente isenthalpique). Pour contourner cette difficulté, le détendeur est associé à l'évaporateur, et on écrit (58) pour l'ensemble détendeur+évaporateur :

$$\begin{cases} \dot{q}_{\text{ev}} = -\dot{\phi}_{31} \\ \dot{\sigma}_{\text{dt+ev}} = \dot{q}_{\text{ev}} \cdot \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{\tilde{T}_{31}} \right) \end{cases} \quad (61)$$

Par ailleurs, le procédé complet constitue un système fermé. On a donc :

$$\begin{cases} \dot{w}_{\text{cp}} + \dot{q}_{\text{cd}} + \dot{q}_{\text{ev}} = 0 \\ \frac{\dot{q}_{\text{cd}}}{T_m} + \frac{\dot{q}_{\text{ev}}}{T_f} + \dot{\sigma}_{\text{irr}} = 0 \end{cases} \quad (62)$$

La production d'entropie s'exprime en sommant les productions élémentaires :

$$\dot{\sigma}_{\text{irr}} = \frac{\dot{w}_{\text{cp}}}{\tilde{T}_{12}} + \dot{q}_{\text{cd}} \left(\frac{1}{\tilde{T}_{23}} - \frac{1}{T_m} \right) + \dot{q}_{\text{ev}} \left(\frac{1}{\tilde{T}_{31}} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (63)$$

En introduisant cette expression dans (62), il vient:

$$\begin{cases} \dot{w}_{\text{cp}} + \dot{q}_{\text{cd}} + \dot{q}_{\text{ev}} = 0 \\ \frac{\dot{w}_{\text{cp}}}{\tilde{T}_{12}} + \frac{\dot{q}_{\text{cd}}}{\tilde{T}_{23}} + \frac{\dot{q}_{\text{ev}}}{T_{31}} = 0 \end{cases} \quad (64)$$

Ce système est celui qui décrit un cycle tritherme réversible. Il définit ainsi le cycle équivalent endoréversible associé à la machine réelle.

L'équivalence provient du fait que la production d'entropie totale est restée invariante par ce changement de variable.

Dans le formalisme exergetique, (64) s'écrit, en prenant comme température de référence $T_0 = T_m$:

$$\begin{cases} \dot{w}_{\text{cp}} + \dot{q}_{\text{cd}} + \dot{q}_{\text{ev}} = 0 \\ \dot{w}_{\text{cp}} + \dot{q}_{\text{ev}} \cdot \theta_{\text{ev}} - e\dot{x}_d = 0 \end{cases} \quad (65)$$

et la destruction d'exergie devient, d'après (63):

$$e\dot{x}_d = \dot{w}_{\text{cp}} \cdot (1 - \tilde{\theta}_{12}) + \dot{q}_{\text{cd}} (-\tilde{\theta}_{23}) + \dot{q}_{\text{ev}} \cdot (\theta_f - \tilde{\theta}_{31}) \quad (66)$$

On peut alors facilement tracer ce cycle dans un diagramme q, θ qui a l'avantage de mettre en évidence graphiquement l'exergie détruite par chaque composant (Neveu 1996).

La figure 7 présente le cycle équivalent d'une machine à compression de vapeur. Les surfaces colorées représentent d'après (66) l'exergie détruite par les 3 composants pris en compte ici, le compresseur (rouge), le condenseur (vert), et l'évaporateur+détendeur (bleu).

On obtient ainsi une visualisation globale des différentes destructions d'exergie apparaissant dans le système. Pour les procédés complexes, ceci permet de détecter les verrous technologiques qu'il y a lieu de lever, suivant l'importance relative de ces surfaces. Dans le cas simplissime présenté ici, il apparaît une destruction d'exergie prédominante au niveau de l'évaporateur. C'est donc sur ce point que l'optimisation doit être prioritairement dirigée, par exemple en augmentant la surface d'échange de l'évaporateur afin de limiter la différence entre θ_f et $\tilde{\theta}_{31}$

Ces températures équivalentes peuvent également servir de base à une analyse type thermodynamique en temps fini, tel qu'elle est présentée en annexe C. La figure 7 montre clairement que cette machine s'identifie à une machine tritherme et peut donc être analysée au travers des outils développés pour ce domaine. Il faut noter cependant que le changement de variables effectué conduit inévitablement à une perte d'information. En effet, la définition des températures équivalentes reste arbitraire pour certains composants, ici l'évaporateur. La destruction d'exergie qui lui est associée résulte en fait de la somme des destructions d'exergie impliquées par le détendeur et l'évaporateur. Pratiquement, ceci signifie que l'on ne peut pas, à ce niveau, détecter quel élément est véritablement responsable de cette destruction.

L'analyse du nombre de production d'entropie ou du nombre de destruction d'exergie permet d'affiner cette analyse.

Pour le système étudié ici, il peut être exprimé d'après (66) par :

$$\begin{aligned}
 N_{ex} &= \frac{T_0 \cdot \dot{\sigma}_{irr}}{E\dot{x}_s} \\
 &= \frac{(e\dot{x}_d)_{CP}}{\dot{w}} + \frac{(e\dot{x}_d)_{CD}}{\dot{w}} + \frac{(e\dot{x}_d)_{DT}}{\dot{w}} + \frac{(e\dot{x}_d)_{EV}}{\dot{w}} \quad (67) \\
 &= N_{CP} + N_{CD} + N_{DT} + N_{EV}
 \end{aligned}$$

D'autre part, N_{ex} est le complémentaire à 1 du rendement exergetique (cf. equ. 36).

$$\eta_{ex} = 1 - N_{ex} \quad (68)$$

On a donc directement accès à la contribution relative de chaque élément dans la dégradation du rendement. La figure 8 présente par exemple les différents termes de (67) sous forme de secteurs dans un cercle unité. Le secteur restant est, d'après (68) égal au rendement exergetique. Ce graphique correspond aux données de la figure 7.

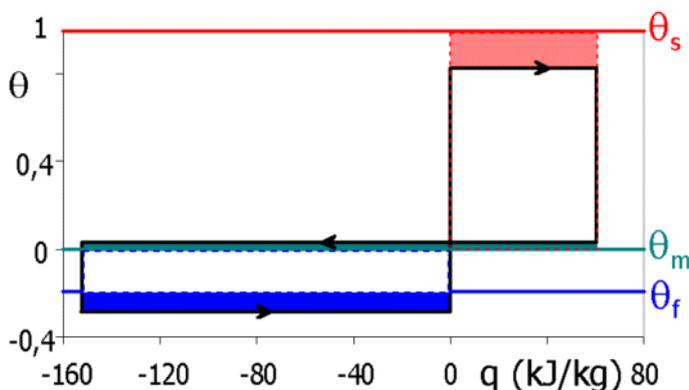


Figure 7 : Cycle endoréversible équivalent d'une installation à compression de vapeur. $T_f = -20^\circ\text{C}$, $T_m = 30^\circ\text{C}$. Les surfaces colorées représentent les destructions d'exergie de chaque composant. Les surfaces délimitées par des pointillés représentent l'exergie consommée pour le cycle moteur (rouge), et l'exergie produite (bleu) pour le cycle frigorifique.

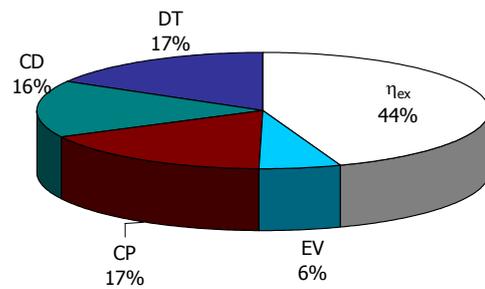


Figure 8 : Analyse exergetique. Les différents secteurs représentent les destructions liées aux composants. La surface restante correspond au rendement exergetique.

Cette représentation permet d'affirmer alors que la dégradation principale n'est pas due à l'évaporateur, contrairement à nos conclusions précédentes, mais essentiellement à la détente. L'évaporateur semble au contraire être surdimensionné si l'on accepte le théorème de l'équipartition des productions d'entropie.

D'un point de vue pratique, on pourra donc réaffecter de la surface d'échange au condenseur, et par suite diminuer celle de l'évaporateur.

On voit sur cet exemple que les cycles endoréversibles équivalents doivent être traités avec prudence, puisqu'ils peuvent induire, comme ici des conclusions inverses à celles données par une analyse plus fine du procédé. Pour des procédés complexes, ils permettent cependant une première localisation des irréversibilités les plus importantes, et par suite, de définir le composant, ou le groupe de composants sur lequel ce 'zoom' doit être effectué.

Soulignons que les deux approches exposées ici relèvent toutes deux de la même méthodologie : on associe au procédé réel un système équivalent, permettant de dégager des lois de comportement simples. Pour un procédé opérant en régime stationnaire, les équations (63)⁵ ou (66) montrent que le système équivalent est composé de simples résistances thermiques. Pour les procédés opérant en régime transitoire, le changement de variables effectué n'est plus aussi simple (cf. equ. 56 et 57). Les débits entrants et sortants peuvent ne pas être égaux, de sorte que les flux et les températures équivalentes n'ont pas les formes simples obtenues ci-dessus (equ. 58).

LES SYSTEMES EQUIVALENTS DE GIBBS

Les recherches effectuées sur la sorption solide, ont contribué à étendre ces concepts aux systèmes instationnaires, et conduit à définir un nouvel objet thermodynamique : le système équivalent de Gibbs. Il est en fait l'extension directe de la méthode exposée ci-dessus : à un composant réel est associé un système

⁵ Le terme relatif à la puissance mécanique peut être lu comme :

$$\dot{w}_{cp} \cdot \left(\frac{1}{\bar{T}_{12}} - \frac{1}{\infty} \right)$$

équivalent, dont on sait calculer les variations d'énergie interne et d'entropie au cours du temps. Le système équivalent est ici plus complexe qu'une simple résistance thermique. Il s'agit d'un système à température, pression, et composition uniformes, défini par les deux conditions suivantes :

- a) à l'équilibre thermodynamique, le système réel et le système équivalent ont les mêmes propriétés extensives (N_K, E, S)
- b) Sur un point de fonctionnement particulier (en général, le point de dimensionnement), les deux systèmes conduisent à la même production d'entropie.

On suppose de plus que ce composant équivalent vérifie l'équation de Gibbs, c'est à dire qu'il est en équilibre mécanique et thermique, mais pas forcément en équilibre chimique.

L'étude thermodynamique d'un tel système est effectuée en annexe A. D'un point de vue pratique, la méthode consiste à déduire des deux principes de la thermodynamique l'expression de la production d'entropie et d'en déduire les lois phénoménologiques reliant les flux (de matière, de chaleur, d'entropie...) au forces générant les transferts (gradient de pression, de température...).

L'un des points essentiels émergeant de cette étude est que **tout transfert de matière est générateur d'entropie (ou destructeur d'exergie)**, excepté dans le cas où il est isotherme.

Il existe donc une différence fondamentale entre les systèmes n'échangeant que du travail mécanique, pour lesquels un cycle endoréversible peut toujours être imaginé (il suffit de faire tendre les différents flux vers 0) et les systèmes qui impliquent un échange de matière non isotherme, pour lesquels, une production d'entropie apparaît, même à puissance (quasi)nulle.

Tout comme la chaleur, l'échange de matière correspond à une forme dégradée de l'énergie. Ce point apparaît clairement dans les équations (59) à (61), qui peuvent s'exprimer indifféremment en flux enthalpiques ou en flux de chaleur.

Cette observation a conduit à définir les cycles standards qui donnent la limite supérieure accessible à l'expérimentation. Là encore, la production d'entropie permet une définition simple et rigoureuse : les performances maximales d'un cycle peuvent être évaluées en faisant tendre tous les coefficients phénoménologiques vers l'infini. Pour les procédés stationnaires, on retrouve la définition classique des cycles à l'équilibre physico-chimique. (Herold 1996).

Cette définition a permis de quantifier les performances idéales du tube à gaz pulsé et d'identifier le processus à l'origine de la production de froid à un flux entropique (Neveu 2000, cf. annexe D)

La définition des systèmes de Gibbs équivalents permet également d'accéder au comportement dynamique des installations. C'était d'ailleurs l'un des objectifs qui a motivé cette recherche. Les modèles numériques

obtenus présentent plusieurs qualités qu'il y a lieu de souligner :

- i) Une grande généralité : machines à compression de vapeur (Neveu *et al.* 2002a), à absorption (Neveu 1999b), à adsorption (Neveu 2001), à réaction chimique (Neveu 2002b), tube à gaz pulsé (Neveu *et al.* 2000a, cf. Annexe D), ont déjà été traités,
- ii) Une consistance thermodynamique accrue. Outre sa nécessité pour une analyse fiable des irréversibilités, une telle cohérence renforce la stabilité numérique des systèmes différentiels et permet l'utilisation de schémas d'intégration simples et rapides,
- iii) Un nombre réduit de variables à intégrer, déduit de la variance du système étudié.

Une communication récente présente cette méthodologie pour une machine à compression de vapeur (Neveu *et al.* 2002, cf. Annexe D). L'un des intérêts réside dans la possibilité d'analyser temporellement les irréversibilités, et par suite, de prendre en compte l'aspect temporel du fonctionnement dans l'optimisation. La figure 9 montre par exemple l'évolution de l'exergie consommée, produite et détruite par la machine à compression de vapeur analysée dans Neveu 2002, au cours d'une journée type. Le cas présenté correspond à une régulation de la puissance par variation de vitesse du compresseur.

Si l'on accepte le théorème d'équipartition des productions d'entropie (Tondeur 1987), l'optimisation consiste à tenter d'égaliser les différentes surfaces colorées. Il est clair qu'ici, c'est sur le compresseur qu'il faudra diriger les efforts de recherche en premier lieu. On note également que le condenseur détruit moins d'exergie que l'évaporateur, ce qui signifie que l'on pourrait mieux répartir les surfaces d'échange en augmentant celle de l'évaporateur et en diminuant celle du condenseur.

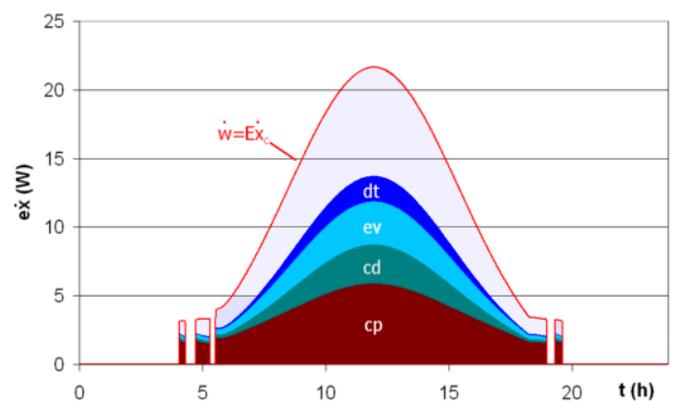


Figure 9 : Analyse exergétique temporelle. L'enveloppe (—) représente l'évolution de la puissance mécanique consommée. L'aire sous-tendue représente donc l'exergie consommée au cours de la journée. Les aires colorées représentent l'exergie détruite par les composants pris en compte ici : le compresseur (cp), le condenseur (cd), l'évaporateur (ev) et le détenteur (dt). La surface restante grisée représente l'exergie utile produite au cours de la journée.

CONCLUSION, PROSPECTIVES

Ces quelques aspects du génie des procédés montrent l'intérêt et les apports que la thermodynamique amène, à la fois pour la conception (cycles idéaux et standard), l'optimisation (analyse des irréversibilités) et l'intégration (puissance maximale) des procédés.

Parmi les différents formalismes présentés, la Thermodynamique des Processus Irréversibles et l'analyse exergetique semble particulièrement bien adaptées à toute étude pluridisciplinaire.

La Thermodynamique des Processus Irréversibles me semble, de par son universalité et sa relative simplicité (du moins sous sa forme présentée en annexe A) une méthodologie qu'il y a lieu de développer et de diffuser, à la fois pour la formation d'ingénieur, et pour la formation à la recherche. L'intérêt est qu'elle conduit à des formulations relativement simples pour la modélisation de procédés complexes, quels que soient l'échelle d'étude et l'objectif visé (cf. equ. (25), (28), et plus généralement, les équations (28) et (65) de l'annexe A). Ces différentes formulations de la production d'entropie définissent immédiatement le système équivalent à prendre en compte. Pour la modélisation des composants, le système de Gibbs équivalent, issu de la formulation macroscopique (equ. (65) de l'annexe A) constitue un outil de simulation et d'analyse simple, fiable et rapide.

Le formalisme exergetique permet quant à lui d'analyser tous types de machine quelle que soit sa fonction, (cf. equ 16', Annexe C), au travers du seul rendement exergetique. Il permet par ailleurs une présentation synthétique et visuelle des irréversibilités, soit composant par composant pour l'analyse des procédés (figures 7, 8 et 9), soit processus par processus pour l'optimisation des composants (Bejan 2002).

L'association de ces deux méthodologies a permis en outre:

- la définition d'un critère pour l'environnement durable,
- la caractérisation du rendement exergetique optimum associé aux machines trithermes.

Il faut également souligner l'adaptabilité de ses méthodes aux différentes échelles d'étude, allant de quelques milliers de km pour l'environnement global, à quelques micromètres pour l'étude optimale des réacteurs.

Ce dernier point n'a pas été abordé ici, si ce n'est sous l'angle des équations de conservation présentées en annexe A. L'application de cette méthodologie aux modèles locaux constitue l'un de mes objectifs futurs. L'estimation de la production d'entropie locale permettra de différencier les contributions des différents processus qui apparaissent nécessairement dans tout équipement du Génie des Procédés : transfert de matière, et d'énergie, et d'appliquer les méthodes d'optimisation récemment développées (géométrie constructale, équipartition des productions d'entropie).

En conclusion, l'ensemble de ces travaux s'inscrit dans une démarche que je me suis efforcé de suivre durant mon activité d'enseignant chercheur, à savoir de dresser des 'ponts' entre différents niveaux d'analyse et de connaissance (recherche, ingénierie, transfert de technologie) et d'essayer d'aborder diverses problématiques sous un langage commun.

REFERENCES

- Alefeld G., Radermacher R., 1994**, Heat conversion systems, ISBN 0-8493-8928-3, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- Ayres R.U., 1995**, Life cycle analysis : a critique, Resources, Conservation and Recycling, 14, pp 199-213.
- Bejan A., 1982**, Entropy generation through heat and fluid flow, ISBN 0-471-09438-2, John Wiley and Son, New York.
- Bejan A., 1995**, Entropy generation minimization, CRC Press, Boca Raton.
- Bejan A., 1996**, Method of entropy generation minimization, or modeling and optimization based on combined heat transfer and thermodynamics, Rev Gen. Therm, 35, pp 637-646.
- Bejan A., 1997**, Constructal-theory network of conducting paths for cooling a heat generating volume, Int. J. Heat Mass transfer, 40, 4, pp. 799-816.
- Bejan A., 2002**, Fundamentals of exergy analysis, entropy generation minimization, and the generation of flow architecture, Int. J. Energy Res. 26, pp. 545-565.
- Berlitz T., Cerkvnik B., Hellmann H.M., Ziegler F., 2001**, The impact of work input to sorption cycles, Int. J. Refrigeration, 24, pp 88-99.
- Borel L., 1984**, Thermodynamique et énergétique, ISBN 2-88074-025-8, Presses polytechniques romandes, Lausanne.
- Brodyansky V.M., Sorin M.V. Le Goff P., 1994**, The efficiency of industrial processes : exergy analysis and optimisation, Elsevier, Amsterdam.
- Castaing-Lasvignottes J. and Neveu P., 1998**, Equivalent Carnot cycle concept applied to thermochemical solid/gaz resorption system, Applied Thermal Eng., 1998, pp 745-754.
- Chambadal P., 1957**, Les centrales nucléaires, Armand Colin, Paris.
- De Donder T., 1927**, L'Affinité, Gauthier Villard, Paris,
- De Groot S.R., Mazur P., 1962**, Non-equilibrium thermodynamics, Amsterdam North Holland Publ. , Amsterdam.
- Feidt M., 1987**, Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes et procédés, Technique et

- documentation, ISBN 2-85206-372-7, Lavoisier Ed., Paris.
- Feidt M., 1996**, Optimisation d'un cycle de Brayton moteur en contact avec des capacités thermiques finies, *Rev Gén Therm*, 35, pp. 662-666.
- Gourlia J. P., Cavailles A., 1991**, Expertise de procédés par diagrammes température enthalpie, *Entropie*, 27,160, pp 57-59
- Herold K.E, Radermacher R., Klein S.A, 1986**, Absorption chillers and Heat Pumps, ISBN 0-8493-9427-9, CRC Press, Boca Raton.
- Hertwich E.G., Pease W.S., Koshland C.P., 1997**, Evaluating the environmental impact of products and production processes : a comparison of six methods. *The Science of the Total Environment*, 196, 1997, pp 13-29.
- Kaushick S.C., Neveu P. and Meunier F., 1996**, An entropic model of liquid vapour absorption cooling system: Second Law analysis. *Int. J. Ambient Energy*, 17, 2, pp.101-109.
- Le Goff P. (coordonateur), 1980**, Energétique industrielle, Technique et documentation, ISBN 2-85206-053-01, Lavoisier Ed. , Paris, 1980.
- Le Goff P., Cachot T., Lassale A., Rahbar M.S., 1995**, Comment évaluer la performance d'un convertisseur d'exergie : rendement, efficacité ou effectivité. *JETC IV*, Nancy, septembre 1995, pp. 112-120.
- Linnhoff B. and Hindmarsh E., 1983**, The pinch design method for heat exchanger networks, *Chemical Engineering Science*, 38, 5, pp 745-763.
- Meunier F., Neveu P., Kaushick S.C., Poyelle P., 1996a**, Comparison of sorption system based on Second Law Analysis. *Proc. Int. Ab-Sorption heat pump conference '96*, ISBN 0-660-16598-8, September 17-20, 1996, Montréal, pp. 193-199.
- Meunier F., Kaushik S.C., Neveu P., Poyelle P., 1996b**, A comparative thermodynamic study of sorption systems : Second Law Analysis., *Int J. Refrig*, 19, 6, pp. 414-421.
- Meunier F, Neveu P., Castaing-Lasvignottes J., 1997**, Comparison of sorption Systems based on equivalent Carnot cycles, *ASHRAE Transactions*, 103, Part 1,1997.
- Meunier F, Neveu P., Castaing-Lasvignottes J., 1998**, Equivalent Carnot Cycles for sorption refrigeration, *Int J. Refrig*, Vol.21, 6, pp. 472-489.
- Neveu P., Castaing-Lasvignottes J., 1996**, Analyse thermodynamique des transformateurs thermochimiques solide/gaz. *Proc Ab-Sorption heat pump conference '96*, ISBN 0-660-16598-8, September 17-20, 1996, Montréal, pp. 261-268.
- Neveu P., Castaing-Lasvignottes J., 1997**, Second Law analysis of advanced solid-gas chemical refrigerators, *Proc. HPC'97*, ISBN 1-902038-00-2, Sept. 15-17, 1997, Nottingham (UK), pp.113-128.
- Neveu P., 1999a**, Cnam Annual Report, Task B, NESSY, New Sorption SYstems for air-conditioning in buildings, JOE3-CT98-0055, 1998/2001.
- Neveu P., 1999b**, Cnam final report, LOTARP, JOE3-CT95-004, 1996/1999.
- Neveu P., Babo C., 2000**, A simplified model for pulse tube refrigeration, *Cryogenics*, Vol. 40, 3, pp. 191-201.
- Neveu P., 2001**, Cnam Final Report, Tasks E& F, NESSY, New Sorption SYstems for air-conditioning in buildings, JOE3-CT98-0055, 1998/2001.
- Neveu P., Mazet N., 2002a**, Gibbs Systems dynamics : a simple but powerful tool for process analysis, design and optimisation. *Proc. ICEME'02*, ISBN 0-7918-1693-1, Nov. 17-22, 2002, New Orleans.
- Neveu P., 2002b**, 2nd intermediate report, Task 2.2, Solarstore, NNE5-2000-00385, 2001/2004.
- Nokinov I.I., 1958**, The efficiency of atomic power stations (A. review), *J. Nuclear Energy II*, 7, pp 128-128.
- Tondeur D., Kvaalen, E., 1986**, Equipartition of entropy production. An Optimum criterion for transfer and separation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, pp. 50-56.
- Ziegler F., 1998**, Relationships between temperature differences in heat exchangers of heat transformation devices, *Rev. Gen. Thermique*, 37, pp. 549-555.

NOMENCLATURE

A	: affinité de la réaction	(J/mole)
CO	: Coefficient Opérationnel	(-)
COP	: Coefficient Opérationnel de Performance	(-)
COA	: Coefficient Opérationnel d'Amplification	(-)
COR	: Coefficient Opérationnel de Réduction	(-)
E	: énergie totale	(J)
M	: masse	(kg)
\bar{M}	: masse molaire	(kg/mole)
N	: nombre de mole	(mole)
N_s	: nombre de production d'entropie	(-)
N_{ex}	: nombre de destruction d'exergie	(-)
$E\dot{n}$: Puissance énergétique	(W)
$E\dot{x}$: Puissance exergetique	(W)
S	: entropie	(J/K)
T	: température	(K)
T'	: température interne	(K)
\tilde{T}	: température équivalente	(K)
\hat{T}	: température équivalente (cycle tritherme equivalent)	(K)
\bar{g}	: énergie libre de Gibbs (J/mole)	
\bar{h}_γ	: enthalpie molaire partielle	(J/mole)
\dot{m}	: débit masse	(kg/s)
\dot{n}	: débit molaire	(mole/s)
q	: quantité de chaleur	(J)
\dot{q}	: puissance thermique	(W)
$r_{p,t}$: chaleur de réaction à p et T constant	(J/mole)
\bar{s}_γ	: entropie molaire partielle	(J/mole.K)
w	: travail mécanique	(J)
\dot{w}	: puissance mécanique	(W)
x	: force associé au flux thermique	(K ⁻¹)
Δ	: variation	(-)
ε	: rendement, valeur absolue,	(-)
$\dot{\phi}$: flux enthalpique	(W)
$\bar{\mu}_\gamma$: potentielle chimique du constituant γ	(J/mole)
v	: coefficient stoechiométrique	(-)
θ	: facteur de Carnot	(-)
η	: rendement énergétique, valeur algébrique	(-)
η_{ex}	: rendement exergetique	(-)
$\dot{\sigma}$: production d'entropie	(W/K)
σ	: création d'entropie	(J/K)
$\dot{\sigma}_\gamma$: source ou puits de constituants γ	(mole/s)
$\dot{\sigma}_M$: perte de masse pour les réactions nucléaires	(kg/s)
τ	: durée d'intégration	(s)
$\dot{\xi}$: vitesse de réaction	(mole/s)
$\dot{\psi}$: flux entropique	(W/K)

Indices

0	: référence, environnement,
1	: primaire
C	: Carnot
N	: nucléaire
S	: source
P	: procédé

abs	: absorption
b	: bas niveau

d	: détruite
des	: désorption
c	: chaud
cd	: condensation, condenseur
cog	: cogénération
e	: entrée
ev	: évaporation, évaporateur
ex	: exergetique
f	: froid
h	: haut niveau
irr	: irréversible
j	: indice de sommation
m	: intermédiaire
p	: produit
r	: réactif
ri	: récupération interne
s	: source
tt	: thermotransformateur
u	: utile
γ	: constituant γ
ρ	: transformation physico-chimique ρ

Exposants

0	: transformation \mathcal{T}_0 , standard
*	: idéal, réversible
3T	: tritherme
int	: interne

ANNEXE A

THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES OUVERTS

L'objectif de cette annexe est de présenter les différentes formulations des principes de la thermodynamique utilisées dans ce manuscrit. Le but est de préciser les hypothèses attachées aux formulations que l'on trouve communément dans la littérature, afin d'en clarifier le domaine de validité.

Le point de départ sera l'hypothèse de l'équilibre local, qui permettra de définir précisément la notion de flux de chaleur. Le développement est fortement inspiré du livre 'Thermodynamique : Des moteurs thermiques aux structures dissipatives', Prigogine *et al.*, 1999. Quelques différences apparaîtront tout de même, notamment à propos du flux d'énergie totale, qui pour I. Prigogine, est attaché au flux d'énergie interne, et qui sera ici exprimé en fonction du flux enthalpique.

A partir de la formulation locale obtenue, la formulation macroscopique 'classique' (Bejan 1982, Van Wiley 1970) est dérivée, en précisant les hypothèses nécessaires et le domaine de validité.

CONVENTIONS ET NOTATIONS

Au niveau macroscopique, tous les échanges de chaleur de matière et de travail mécanique sont représentés par un nombre algébrique, négatif s'il rentre dans le système, positif s'il sort du système.

Les notations reprennent celles de l'ouvrage : Thermodynamique chimique (Prigogine 1947), qui représentent (dans la mesure du possible) les variables intensives par des minuscules et les variables extensives par des majuscules. Deux seules exceptions, de taille il est vrai : la température absolue qui sera notée T, et la masse molaire \bar{M} .

Dans la première section, les vecteurs seront représentés en caractère gras.

Pour les transformations chimiques, on utilisera également la convention de I. Prigogine, qui consiste à affecter des coefficients stœchiométriques négatifs pour les réactifs, et positifs pour les produits. Par exemple, pour un processus d'évaporation :

Liquide → Vapeur

le liquide sera affecté du coefficient $v_l = -1$, et la vapeur du coefficient $v_v = +1$. La chaleur de cette réaction s'identifie alors à l'opposé de la chaleur latente d'évaporation :

$$r_{p,T} \equiv -\sum_k v_k \cdot \bar{h}_k = -(\bar{h}_v - \bar{h}_l) = -L_v$$

Cette chaleur de réaction est positive pour les réactions exothermiques, négative pour les réactions endothermiques.

Enfin, le degré d'avancement est défini sur une base molaire, directement d'après l'équation stœchiométrique :

$$d\xi = \frac{dn_0}{v_0} = \frac{dn_1}{v_1} = \dots = \frac{dn_k}{v_k}$$

Pour l'exemple précédent, on aurait :

$$d\xi = \frac{dn_l}{-1} = \frac{dn_v}{1} \Rightarrow d\xi = -dn_l = dn_v$$

La plupart des notations suivent les règles suivantes :

A toutes variables extensives E, d'unité [E], relative à un système de volume V, de composition \mathbf{x}^1 , on associe :

$$e = \frac{E}{V} \quad : \text{densité d'extensité} \quad ([E]/m^3)$$

$$\bar{e} = \frac{E}{N} \quad : \text{grandeur spécifique molaire} \quad ([E]/\text{mole})$$

$$\bar{e}_k = \left(\frac{\partial E}{\partial N_k} \right)_{p,T} \quad : \text{grandeur partielle molaire} \quad ([E]/\text{mole})$$

$$\mathbf{j}_e \quad : \text{densité de flux} \quad ([E]/m^2 \cdot s)$$

$$\dot{e} = \iint_{\Omega} \mathbf{j}_e \cdot d\boldsymbol{\omega} \quad : \text{flux de E à travers la surface } \Omega \quad ([E]/s)$$

avec,

$$N = \sum_k N_k \quad : \text{nombre total de moles} \quad (\text{mole})$$

$$N_k = x_k \cdot N \quad : \text{nombre de moles de constituants } k \quad (\text{mole})$$

FORMULATION LOCALE

Propriétés des densités d'énergie, d'entropie et de matière

Pour un système à pression et température uniformes, les différentielles de U, S, V et N sont reliées par l'équation de Gibbs:

$$dU - TdS + pdV - \sum_k \mu_k \cdot dN_k = 0 \quad (1)$$

Soit un volume V, suffisamment grand pour contenir un grand nombre de particules, mais suffisamment petit pour être supposé à température et pression uniformes. On peut définir les densités d'énergie, d'entropie et de matière:

$$U = u \cdot V, \quad S = s \cdot V, \quad N_k = n_k \cdot V \quad (2)$$

¹ Pour un système à c constituants, \mathbf{x} est le vecteur de coordonnées x_1, x_2, \dots, x_{c-1} , les x_j étant les fractions molaires des différents constituants : N_j/N .

et écrire (1) sous la forme:

$$0 = dV \cdot \left(u - Ts + p - \sum_k \mu_k \cdot n_k \right) + V \cdot \left(du - Tds - \sum_k \mu_k \cdot dn_k \right)$$

Or

$$u - Ts + p - \sum_k \mu_k \cdot n_k = \frac{1}{V} \cdot \left(U - TS + pV - \sum_k \mu_k \cdot N_k \right) = 0$$

D'où:

$$du - Tds - \sum_k \mu_k \cdot dn_k = 0 \quad (3)$$

Par ailleurs, l'équation de Gibbs-Duhem donne immédiatement:

$$S \cdot dT - V \cdot dp + \sum_k N_k \cdot d\mu_k = 0$$

$$\Rightarrow s \cdot dT - dp + \sum_k n_k \cdot d\mu_k = 0 \quad (4)$$

(2), (3) et (4) décrivent l'hypothèse d'équilibre local, habituellement supposé dans tous les modèles microscopiques. Il faut souligner que l'équilibre local n'impose pas l'équilibre physico-chimique. L'équation de Gibbs (1) impose seulement que l'on puisse affecter une température T et une pression p au volume V.

Equations de conservation

Si le volume V est défini par une frontière Ω , surface fermée immobile, toute densité $x = X/V$ vérifie l'équation de conservation :

$$\iiint_V \frac{\partial x}{\partial t} \cdot d\tau = - \iint_{\Omega} \mathbf{j}_x \cdot d\boldsymbol{\sigma} + \iiint_V P(x) \cdot d\tau$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial x}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_x = P(x)$$

Pour un système contenant k constituants, on a donc k+2 équations:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_k + \sum_p \nu_k^p \cdot \dot{\xi}_p \\ \frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_e \\ \frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_s + \dot{\sigma}_{\text{irr}} \end{cases} \quad (5)$$

avec n_k : densité molaire du constituant k (mole/m³)

\mathbf{j}_k : densité de flux molaire du constituant k² (mole/m².s)

ν_k^p : coefficient stœchiométrique de la transformation physico-chimique p,

$\dot{\xi}_p$: vitesse volumique de la réaction p (mole/s.m³),

e : densité d'énergie totale (J/m³)

\mathbf{j}_e : densité de flux d'énergie totale (W/m²)

s : densité d'entropie (J/m³K)

\mathbf{j}_s : densité de flux d'entropie (W/m²K)

$\dot{\sigma}_{\text{irr}}$: production d'entropie volumique (W/m³K)

Nous supposons tout d'abord qu'il n'y a pas de champs extérieurs ni de variation d'énergie cinétique et potentielle pour le volume pris en compte ($\epsilon \approx u$).

L'équation de Gibbs permet alors d'écrire:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial t} - \sum_k \mu_k \cdot dn_k \right) \\ &= -\frac{\nabla \cdot \mathbf{j}_e}{T} + \sum_k \frac{\mu_k}{T} \cdot \nabla \cdot \mathbf{j}_k - \sum_k \mu_k \sum_p \nu_{kp} \cdot \dot{\xi}_p \end{aligned}$$

Soit,

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(-\frac{\mathbf{j}_e}{T} + \sum_k \frac{\mu_k}{T} \cdot \mathbf{j}_k \right) \\ &+ \mathbf{j}_e \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_k \mathbf{j}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + \sum_p \frac{A_p}{T} \cdot \dot{\xi}_p \end{aligned} \quad (6)$$

avec $A_p = -\sum_k \nu_{kp} \cdot \mu_k$: affinité de la réaction p.

La comparaison de (6) et (5) amène:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_s = \frac{1}{T} \nabla \cdot \left(\mathbf{j}_e - \sum_k \mu_k \cdot \mathbf{j}_k \right) \quad (7)$$

$$\dot{\sigma}_{\text{irr}} = \mathbf{j}_e \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_k \mathbf{j}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + \sum_p \frac{A_p}{T} \cdot \dot{\xi}_p \quad (8)$$

Flux de chaleur, d'entropie et d'énergie, production d'entropie

Introduisons le flux de chaleur. On pose³

$$\mathbf{j}_s \equiv \frac{\mathbf{j}_q}{T} + \mathbf{j}_k \cdot \bar{s}_k$$

$$\text{avec } \bar{s}_k = \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{p,T,N_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial s}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_{j \neq k}}$$

: entropie molaire partielle du constituant k.

D'après (7), la densité de flux d'énergie peut donc s'écrire⁴:

³ Cette définition du flux de chaleur est différente de celle de I. Prigogine, qui définit ce dernier par rapport au flux d'énergie interne. S'il n'y a pas de convection, on verra que les deux définitions sont équivalentes.

² L'expression raccourcie 'flux molaire' sera utilisée dans la suite.

$$\mathbf{j}_e = T \cdot \mathbf{j}_s + \sum_k \mu_k \cdot \mathbf{j}_k = \mathbf{j}_q + \sum_k (\mu_k + T \cdot \bar{s}_k) \cdot \mathbf{j}_k$$

soit encore

$$\mathbf{j}_e = \mathbf{j}_q + \sum_k \bar{h}_k \cdot \mathbf{j}_k \quad (9)$$

$$\text{avec } \bar{h}_k = \left(\frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{p,T,N_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial h}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_{j \neq k}}$$

: enthalpie molaire partielle du constituant k

La production d'entropie peut alors s'exprimer par:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{\text{irr}} = & \mathbf{j}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_k \mathbf{j}_k \cdot \left(\bar{h}_k \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \right) \\ & + \sum_p \frac{A_p}{T} \cdot \dot{X}_p \end{aligned} \quad (10)$$

En se rappelant que :

$$\bar{h}_k = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial \frac{\mu_k}{T}}{\partial T} \right)_{p,n_k} \quad \text{et} \quad \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = -T^{-2} \cdot \nabla T,$$

le terme relatif aux \mathbf{j}_k devient:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{\text{irr}}(\mathbf{j}_k) = & \mathbf{j}_k \cdot \left(\nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right)_{p,n_k} - \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \right) = -\mathbf{j}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right)_T \\ = & -\frac{\mathbf{j}_k}{T} \cdot \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right)_{T,n_k} \nabla p - \frac{\mathbf{j}_k}{T} \cdot \sum_i \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i} \nabla n_i \\ = & -\mathbf{j}_k \cdot \bar{v}_k \frac{\nabla p}{T} - \frac{\mathbf{j}_k}{T} \cdot \sum_i \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i} \nabla n_i \end{aligned} \quad (11)$$

On peut définir la densité de flux convectif \mathbf{j}_n , et les densités de flux de diffusion \mathbf{j}'_k , en introduisant la vitesse barycentrique \mathbf{c} :

$$\mathbf{c} = \frac{\sum_k \mathbf{j}_k}{\sum_k n_k} = \frac{\sum_k n_k \cdot \mathbf{c}_k}{n} = \frac{\mathbf{j}_n}{n} \quad (12)$$

avec n : densité molaire du mélange (mole/m³)

\mathbf{c}_k : vitesse des constituants k (m/s)

En définissant la vitesse de diffusion \mathbf{c}'_k par :

$$\mathbf{c}_k \equiv \mathbf{c} + \mathbf{c}'_k,$$

les flux molaires \mathbf{j}_k deviennent, d'après (12):

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_k = & n_k \cdot \mathbf{c}_k = n_k \cdot (\mathbf{c} + \mathbf{c}'_k) \\ = & x_k \cdot \mathbf{j}_n + \mathbf{j}'_k \end{aligned} \quad (13)$$

avec x_k : fraction molaire du constituant k dans le

mélange (-).

Rappelons que, par leur définition, la somme de tous les flux de diffusion est nulle :

$$\begin{aligned} \sum_k \mathbf{j}'_k = & \sum_k \mathbf{j}_k - \mathbf{j}_n \cdot \sum_k x_k \\ = & \mathbf{j}_n - \mathbf{j}_n = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

En introduisant les flux de convection et de diffusion dans (11), il vient :

$$\begin{aligned} \sum_k \dot{\sigma}_{\text{irr}}(\mathbf{j}_k) = & -\mathbf{j}_n \cdot \left[\sum_k x_k \bar{v}_k \frac{\nabla p}{T} + \left(\frac{x_k}{T} \cdot \sum_i \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i} \nabla n_i \right) \right] \\ & - \sum_k \mathbf{j}'_k \cdot \left[\sum_k \bar{v}_k \cdot \frac{\nabla p}{T} + \frac{1}{T} \cdot \sum_i \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i} \nabla n_i \right] \\ = & -\mathbf{j}_v \cdot \frac{\nabla p}{T} - \mathbf{j}_n \cdot \frac{\sum_k x_k (\nabla \mu_k)_{T,p}}{T} \\ & - \sum_k \mathbf{j}'_k \cdot \sum_i \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i} \nabla n_i \end{aligned} \quad (15)$$

où \mathbf{j}_v représente une densité de flux de volume, qui s'identifie à la vitesse barycentrique :

$$\mathbf{j}_v = \mathbf{j}_n \cdot \sum_k x_k \bar{v}_k = \mathbf{j}_n \cdot \bar{v} = n \cdot \mathbf{c} \cdot \bar{v} = \mathbf{c} \quad (16)$$

avec $\bar{v} = 1/n = 1/n$: volume spécifique du mélange (m³/mole)

Par ailleurs, l'équation de Gibbs-Duhem (equ.4), montre que l'on a :

$$\sum_k x_k (\nabla \mu_k)_{T,p} = 0,$$

et (15) s'écrit finalement:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{\text{irr}} = & \mathbf{j}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{j}_v \cdot \frac{\nabla p}{T} - \sum_k \mathbf{j}'_k \cdot \frac{(\nabla \mu_k)_{p,T}}{T} \\ & + \sum_p \frac{A_p}{T} \cdot \dot{X}_p \end{aligned} \quad (17)$$

On en déduit les relations phénoménologiques :

$$\begin{cases} \mathbf{j}_q = L_{qq} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{qv} \cdot \left(\frac{-\nabla p}{T} \right) + \sum_k L_{qk} \cdot \frac{(-\nabla \mu_k)_{p,T}}{T} \\ \mathbf{j}_v = L_{vq} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{vv} \cdot \left(\frac{-\nabla p}{T} \right) + \sum_k L_{vk} \cdot \frac{(-\nabla \mu_k)_{p,T}}{T} \\ \mathbf{j}'_k = L_{kq} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{kv} \cdot \left(\frac{-\nabla p}{T} \right) + \sum_k L_{kk} \cdot \frac{(-\nabla \mu_k)_{p,T}}{T} \\ \dot{X}_p = \sum_{p'} L_{pp'} \cdot \frac{A_{p'}}{T} \end{cases} \quad (18)$$

Remarques :

1) Cette décomposition n'est pas unique, puisqu'on aurait tout autant pu partir de l'équation (8) et exprimer

⁴ On devrait ajouter plus rigoureusement un terme $\text{rot}(\mathbf{A})$ qui rend compte du fait que l'énergie n'est définie qu'à une constante près.

les flux j_e , j_k et X_p en fonction de leurs forces associées. L'intérêt de (14) réside dans le fait qu'elle fait apparaître des densités de flux pour lesquelles des lois empiriques de transfert sont disponibles dans la littérature, au moins en l'absence de couplage (loi de Fourier, de Darcy, de Fick, ou d'Arrhenius par exemple). On peut donc facilement en déduire les coefficients propres L_{ij} apparaissant dans (18), puisque dans ce cas, les densités de flux deviennent :

$$\begin{cases} \mathbf{j}_q = L_{qq} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = -\lambda \cdot \nabla T \\ \mathbf{j}_v = L_{vv} \cdot \left(\frac{-\nabla p}{T} \right) = -k_D \cdot \nabla p \\ \mathbf{j}'_k = L_{kk} \cdot \frac{(\nabla \mu_k)_{p,T}}{T} = -D_F \cdot \nabla c_k \\ \dot{\xi}_p = L_{pp} \cdot \frac{A_{p'}}{T} = k_p \cdot e^{\alpha T} \end{cases} \quad (19)$$

Les coefficients L_{ij} de couplage nécessitent quant à eux des études spécifiques. Indiquons simplement que les relations d'Onsager, $L_{ij} = L_{ji}$, couplées à l'étude de la stabilité des systèmes permettent d'encadrer leurs valeurs (Prigogine 1962) :

$$L_{ii} \cdot L_{jj} > 4 \cdot L_{ij}^2$$

Les coefficients de couplage seront négligés dans la suite.

2) La différence entre l'expression présentée ici pour le flux d'énergie (equ. 9) et celle proposée par I. Prigogine (Prigogine 62, Prigogine 99) :

$$\mathbf{j}_e = \mathbf{j}_q + \sum_k \bar{u}_k \cdot \mathbf{j}_k \quad (20)$$

concerne le système étudié. L'expression (20) est développée en l'absence de convection. Dans ce cas, le flux de convection (equ. 12) est nul, de sorte que, la pression étant supposée uniforme dans le volume de contrôle, les deux expressions deviennent identiques.

$$\sum_k \bar{h}_k \cdot \mathbf{j}_k = \sum_k \bar{u}_k \cdot \mathbf{j}_k + p \cdot \underbrace{\sum_k \bar{v}_k \cdot \mathbf{j}_k}_{=0} \quad (21)$$

3) La présence de champs externes et d'autres formes d'énergie peut être prise simplement en compte ici, en utilisant le concept de potentiel chimique généralisé (Prigogine 1962, Prigogine 1999) :

$$\begin{aligned} \mu_k^t &= \mu_k(T, p, \mathbf{x}) \\ &+ M_k \cdot \left(C_0^2 + \frac{\bar{c}^2}{2} + g \cdot z + \dots \right) + q_k \cdot V + \dots \\ &= \mu_k(T, p, \mathbf{x}) + \sum \tau_k \cdot \mathcal{P} \end{aligned} \quad (22)$$

où l'on ajoute au potentiel chimique de Gibbs, les différentes formes d'énergie, nucléaire (vitesse de la lumière C_0), cinétique (vitesse macroscopique \bar{c}) et gravitationnelle (accélération de la pesanteur g),

associées à la masse molaire M_k , et électrique (potentiel électrique V) pour la charge q_k

L'enthalpie généralisée ou totale est déduite de cette expression :

$$h_k^t = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_k^t}{T} \right)_{p,x} = \bar{h}_k + \sum \tau_k \cdot \mathcal{P} \quad (23)$$

L'entropie molaire partielle reste par contre inchangée :

$$s_k^t = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu_k^t}{\partial T} \right)_{p,x} = \bar{s}_k \quad (24)$$

Pour la variation de la densité d'énergie totale, on pourra également écrire :

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\partial u^t}{\partial t} \quad (25)$$

avec $u^t = h^t - p$: densité d'énergie interne totale.

De nouveaux termes vont également apparaître dans la production d'entropie, lors de la décomposition du gradient $\nabla(\mu_k/T)$ dans l'expression (11), de la forme, d'après (23):

$$\sum_k \tau_k \cdot \mathbf{j}_k \frac{\nabla \mathcal{P}}{T} = \mathbf{j}_\mathcal{P} \cdot \frac{\nabla \mathcal{P}}{T} \quad (26)$$

où l'on a posé : $\mathbf{j}_\mathcal{P} = \sum_k \tau_k \cdot \mathbf{j}_k$

Par exemple, dans le cas du transport de particules chargées, (ions, électrons,...), on aura :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_\mathcal{P} &= \mathbf{j}_e && : \text{densité de courant électrique A/m}^2 \\ \nabla \mathcal{P} &&& : \text{champ électrique (V/m)} \end{aligned}$$

Domaine de validité

Dans le cas général, (5) devient donc :

$$\begin{cases} \frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_k + \sum_p v_{kp} \cdot \dot{\xi}_p \\ \frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_e \\ \frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_s + \dot{\sigma}_{irr} \end{cases} \quad (27)$$

et la production d'entropie volumique peut s'exprimer par :

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{irr} &= \mathbf{j}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{j}_v \cdot \frac{\nabla p}{T} - \sum_k \mathbf{j}'_k \cdot \frac{(\nabla \mu_k)_{p,T}}{T} \\ &- \sum \mathbf{j}_\mathcal{P} \cdot \frac{\nabla \mathcal{P}}{T} + \sum_p \frac{A_p}{T} \cdot \dot{\xi}_p \end{aligned} \quad (28)$$

Ces deux dernières expressions sont générales. La seule hypothèse nécessaire porte sur l'état d'équilibre local, que nous acceptons ici.

FORMULATION MACROSCOPIQUE

L'équilibre local s'applique sur un volume choisi de façon à pouvoir définir une température et une pression uniforme, et plus généralement, une vitesse, un potentiel électrique, etc., uniformes

Pour l'étude macroscopique des systèmes, il est nécessaire de reprendre la formulation intégrale, qui amène :

$$\left\{ \begin{array}{l} \iiint_V \frac{\partial n_k}{\partial t} \cdot dv = \iint_{\Omega} -\mathbf{j}_k \cdot d\boldsymbol{\omega} + \iiint_V \left(\sum_{\rho} v_{k\rho} \cdot \dot{\xi}_{\rho} \right) \cdot dv \\ \iiint_V \frac{\partial e}{\partial t} \cdot dv = \iint_{\Omega} -\mathbf{j}_e \cdot d\boldsymbol{\omega} \\ \iiint_V \frac{\partial s}{\partial t} \cdot dv = \iint_{\Omega} - \left(\frac{\mathbf{j}_q}{T} + \mathbf{j}_k \cdot \bar{\mathbf{s}}_k \right) \cdot d\boldsymbol{\omega} + \iiint_V \dot{\sigma}_{\text{int}} \cdot dv \end{array} \right. \quad (29)$$

(29) est valable pour tous volumes définis par une interface Ω fermée et immobile. Appliquons (30) aux deux interfaces particulières existant pour les équipements de génie des procédés : les surfaces externes Ω_e et internes Ω_i des parois immobiles. Ces deux interfaces définissent deux volumes, le volume intérieur V_i et le volume des parois V_p .

Bilan de matière

La matière ne quittant le système que par les ports matériels, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dN_k}{dt} &= \iiint_V \frac{\partial n_k}{\partial t} \cdot dv \\ &= \sum_p \iint_{\Omega_p} -\mathbf{j}_k \cdot d\boldsymbol{\omega} + \left(\sum_{\rho} v_{k\rho} \cdot \dot{X}_{\rho} \right) \end{aligned}$$

avec N_k : quantité de constituant k à l'intérieur du système (mole)

Ω_p : section des ports matériels (m^2),

\dot{X}_{ρ} : Vitesse globale de la réaction ρ (mole/s)

Comme la somme des flux de diffusion est nulle, (equ. 14), cette expression se simplifie en :

$$\frac{dN_k}{dt} = \sum_p \iint_{\Omega_p} x_k \cdot \mathbf{j}_n \cdot d\boldsymbol{\omega} + \sum_{\rho} v_{k\rho} \cdot \dot{X}_{\rho} \quad (30)$$

Si le titre molaire x_k et le flux \mathbf{j}_n sont uniformes sur toute la section du port matériel, il vient :

$$\frac{dN_k}{dt} = \sum_p \dot{n}_p \cdot x_{kp} + \sum_{\rho} v_{k\rho} \cdot \dot{X}_{\rho} \quad (31)$$

avec x_{kp} : titre molaire du constituant k pour le port p ,

\dot{n}_p : débit molaire du port p (mole/s)

Bilan d'énergie

La paroi constituant un système fermé, on peut écrire :

$$\begin{aligned} dE_p &= \left(\iiint_{V_p} \frac{\partial e}{\partial t} \cdot dv \right) \cdot dt = \delta q_i + \delta w_i + \delta q_e + \delta w_e \\ \Leftrightarrow \left(\iint_{\Omega} -\mathbf{j}_e \cdot d\boldsymbol{\omega} \right) \cdot dt &= \delta q_i + \delta w_i + \delta q_e + \delta w_e \end{aligned} \quad (32)$$

avec δq_e , δw_e et q_i , δw_i : quantités de chaleur et de travail mécanique (J), échangées respectivement entre l'extérieur et le volume interne V_i , pendant l'intervalle de temps dt .

Cet intervalle de temps doit être choisi suffisamment petit pour que le taux de variation de e et le flux \mathbf{j}_e puissent être considérés comme constants

En décomposant l'intégrale double, on en déduit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \iint_{\Omega_e} -\mathbf{j}_e \cdot d\boldsymbol{\omega} = \frac{\delta q_e}{dt} + \frac{\delta w_e}{dt} \\ \iint_{\Omega_i} -\mathbf{j}_e \cdot d\boldsymbol{\omega}_i = \frac{\delta q_i}{dt} + \frac{\delta w_i}{dt} \end{array} \right. \quad (33)$$

Pour le volume intérieur V_i , on a toujours (29). En différenciant les interfaces en contact avec la paroi Ω_i , et celles faisant apparaître un transfert de matière Ω_p , on obtient :

$$\frac{dE_i}{dt} = \iiint_{V_i} \frac{\partial e_i}{\partial t} \cdot dv = \iint_{\Omega_i} -\mathbf{j}_e \cdot d\boldsymbol{\omega} + \sum_p \iint_{\Omega_p} -\mathbf{j}_e \cdot d\boldsymbol{\omega} \quad (34)$$

La somme doit être effectuée sur tous les ports p d'entrée/sortie de matière.

En sommant (32) et (34) et en remarquant que sur Ω_i , $d\boldsymbol{\omega}_i = -d\boldsymbol{\omega}$, la variation d'énergie totale devient :

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{dE_p}{dt} + \frac{dE_i}{dt} \\ &= \dot{q}_e + \dot{w}_e + \sum_p \iint_{\Omega_p} -\mathbf{j}_e \cdot d\boldsymbol{\omega} \end{aligned} \quad (35)$$

avec $\dot{q}_e = \delta q/dt$ et $\dot{w}_e = \delta w/dt$, les puissances thermiques et mécaniques échangées avec l'extérieur.

On peut exprimer plus clairement le flux d'énergie \mathbf{j}_e à l'aide de (9) :

$$\iint_{\Omega_p} \mathbf{j}_e \cdot d\boldsymbol{\omega} = \iint_{\Omega_p} \left(\mathbf{j}_q + \sum_k \bar{h}_k \cdot \mathbf{j}_k \right) \cdot d\boldsymbol{\omega} \quad (36)$$

La décomposition des flux \mathbf{j}_k en un terme convectif \mathbf{j}_n et un flux de diffusion \mathbf{j}'_k , amène, pour chaque port matériel :

$$\begin{aligned} \sum_k \bar{h}_k \cdot \mathbf{j}_k &= \mathbf{j}_n \cdot \sum_k \bar{h}_k \cdot x_k + \sum_k \mathbf{j}'_k \cdot \bar{h}_k \\ &= \mathbf{j}_n \cdot \bar{h} + \sum_k \mathbf{j}'_k \cdot \bar{h}_k \end{aligned} \quad (37)$$

avec \bar{h} : enthalpie spécifique du mélange (J/mole).

(36) devient :

$$\iint_{\Omega_p} \mathbf{j}_e \cdot d\boldsymbol{\omega} = \iint_{\Omega_p} \left(\mathbf{j}_q + \mathbf{j}_p \cdot \bar{h}_p + \sum_k \mathbf{j}_{kp} \cdot \bar{h}_{kp} \right) \cdot d\boldsymbol{\omega} \quad (38)$$

En supposant que tous les termes sont constants sur la section du port matériel (conduite), il vient :

$$\frac{dE}{dt} = \dot{q}_e + \dot{w}_e + \sum_p \left(\dot{q}_p + \dot{n}_p \cdot \bar{h}_p + \sum_k \dot{n}_{kp} \bar{h}_{kp} \right) \quad (39)$$

avec \dot{q}_p : flux de chaleur échangé par conduction, dans les ports matériels.

\dot{n}_{kp} : débit molaire de diffusion du constituant k dans le port p. (mole/s)

\dot{q}_e et \dot{w}_e , représentent l'ensemble des puissances thermiques ou mécaniques reçues de l'extérieur par les parois imperméables du système.

Bilan d'entropie

La démarche est analogue à la précédente.

Pour la paroi, le second principe s'écrit, d'après (29)

$$\begin{aligned} \frac{dS_{V_p}}{dt} &= \left(\iiint_{V_p} \frac{\partial s}{\partial t} \cdot dv \right) \\ &= - \iint_{\Omega_i} \frac{\mathbf{j}_q}{T_i} \cdot d\boldsymbol{\omega}_i - \iint_{\Omega_e} \frac{\mathbf{j}_q}{T_e} \cdot d\boldsymbol{\omega} + \dot{\sigma}_{V_p} \end{aligned} \quad (40)$$

avec $\dot{\sigma}_{V_p} = \iiint_{V_p} \dot{\sigma}_{\text{irr}} \cdot dv$, production d'entropie de la paroi

Les températures apparaissant dans le second membre sont les températures propres aux interfaces, et peuvent varier dans l'espace.

Pour le volume V_i , on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dS_{V_i}}{dt} &= \left(\iiint_{V_i} \frac{\partial s}{\partial t} \cdot dv \right) \\ &= - \iint_{\Omega_i} \frac{\mathbf{j}_q}{T_i} \cdot d\boldsymbol{\omega} - \iint_{\Omega_j} \sum_k \mathbf{j}_k \bar{s}_k + \dot{\sigma}_{V_i} \end{aligned} \quad (41)$$

En sommant (41) et (42), le terme relatif à Ω_i s'annule. Par suite, il vient :

$$\frac{dS}{dt} = - \iint_{\Omega_j} \sum_k \mathbf{j}_k \bar{s}_k \cdot d\boldsymbol{\omega} - \iint_{\Omega_e} \frac{\mathbf{j}_q}{T_e} \cdot d\boldsymbol{\omega} + \dot{\sigma}_i \quad (42)$$

avec $\dot{\sigma}_i = \dot{\sigma}_{V_i} + \dot{\sigma}_{V_p}$: production d'entropie du système (W/K).

On objecte souvent ici que les températures T_i peuvent être différentes pour les deux systèmes, par exemple en

présence de résistance de contact. Dans ce cas, la somme fait apparaître un terme :

$$\iint_{\Omega_i} - \mathbf{j}_q \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ip}} \right) \cdot d\boldsymbol{\omega}$$

qui, correspond à une contribution supplémentaire dans la production d'entropie totale, mais ne modifie pas l'expression (42).

En séparant les différents termes relatifs au transfert de matière, on obtient une forme analogue au premier principe :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\dot{q}_e}{\tilde{T}_e} + \sum_p \left(\frac{\dot{q}_p}{T_p} + \dot{n}_p \cdot \bar{s}_p + \sum_k \dot{n}_{kp} \bar{s}_{kp} \right) + \dot{\sigma}_i \quad (43)$$

avec : $\tilde{T}_e = \frac{\iint_{\Omega_e} \mathbf{j}_q \cdot d\boldsymbol{\omega}}{\iint_{\Omega_e} \frac{\mathbf{j}_q}{T_e} \cdot d\boldsymbol{\omega}}$ (K)

\bar{s}_p : entropie spécifique du mélange (J/mole.K).

Domaine de validité

Outre l'équilibre local, une nouvelle hypothèse est attachée aux expressions (31), (39) et (43) :

i) La température, la pression et la composition sont uniformes sur une section des ports matériels.

En général, les procédés et les composants qui les constituent peuvent être analysés par cette approche. Celle-ci peut même être encore simplifiée en analysant les différents types d'interface auxquels on est confronté du point de vue de l'ingénierie.

Les ports matériels : Les conduites vérifient l'hypothèse d'uniformité (i) avec une bonne approximation. Dans la majorité des cas, les écoulements de fluide s'effectuent en régime turbulent, ce qui contribue à un bon mélangeage des constituants.

On peut donc également négliger, pour les ports matériels, l'apport de chaleur q_p par conduction, ainsi que les termes relatifs à la diffusion (températures et concentrations quasi uniformes).

La chaleur q_e : Il est avantageux d'éloigner la frontière Ω_e suffisamment loin de l'installation afin de s'approcher d'une surface isotherme à la température de l'environnement T_0 . Rappelons en effet, que pour cette approche, seules les pertes thermiques sont à prendre en compte, puisque les échanges d'énergie apparaissent dans le terme matériel, au travers de l'enthalpie totale de la matière.

Le puissance mécanique : Dans la plupart des cas, on pourra faire passer Ω_e par une section de l'axe tournant qui échange la puissance mécanique avec l'extérieur. Là encore on peut négliger les apports de chaleur par conduction au travers de cet arbre.

Ceci amène à définir trois types d'interfaces:

- Les interfaces perméables, qui échangent chaleur, travail et matière,
- Les interfaces mécaniques, qui échangent travail et chaleur,
- Les interfaces thermiques, qui n'échangent que de la chaleur

Finalement, en ajoutant les trois hypothèses suivantes concernant ces trois interfaces :

ii) Diffusion et conduction négligeables dans les ports matériels

iii) Conduction négligeable au travers des interfaces mécaniques

iv) Frontière Ω_e isotherme, avec $T_e = T_0$,

L'expression des trois bilans (equ. 31, 39, et 43) devient :

$$\begin{cases} \frac{dN_k}{dt} = \sum_p \dot{n}_p \cdot x_k^p + \sum_p v_k^p \cdot \dot{X}_p \\ \frac{dE}{dt} = \dot{q}_0 + \dot{w}_e + \sum_p \dot{n}_p \cdot h_p \\ \frac{dS}{dt} = \frac{\dot{q}_0}{T_0} + \sum_p \dot{n}_p \cdot s_p + \dot{\sigma}_i \end{cases} \quad (44)$$

qui est classiquement utilisée dans l'industrie.

Le bilan exergetique amène quant à lui :

$$\begin{aligned} \frac{dEx}{dt} &= \frac{dE}{dt} - T_0 \frac{dS}{dt} \\ &= \dot{w}_e + \sum_p \dot{n}_p \cdot (h_p - T_0 \cdot s_p) - T_0 \cdot \dot{\sigma}_i \\ &= \dot{w}_e + \sum_p \dot{n}_p \cdot ex_p - ex_d \end{aligned} \quad (45)$$

avec ex_p : exergetie spécifique du mélange transitant par le port p (J/mole)

ex_d : exergetie détruite par le système (W)

LES SYSTEMES EQUIVALENTS

Exemple préliminaire

Les équipements ou composants unitaires présents dans une installation de génie des procédés comprennent communément deux compartiments internes : l'un, où circulent et se transforment les agents impliqués dans le procédé; l'autre, où transite un fluide caloporteur, chargé d'amener ou d'extraire de la chaleur.

On peut donc séparer ces deux contributions dans les termes matériels des deux principes de la thermodynamique :

$$\begin{cases} \frac{dE}{dt} = \dot{q}_0 + \dot{w}_e + \sum_{p1} \dot{n}_p \cdot \bar{h}_p + \sum_{p2} \dot{n}_p \cdot \bar{h}_p \\ \frac{dS}{dt} = \frac{\dot{q}_0}{T_0} + \sum_{p2} \dot{n}_p \cdot \bar{s}_p + \sum_{p2} \dot{n}_p \cdot \bar{s}_p + \dot{\sigma}_i \end{cases} \quad (46)$$

On pose:

$$\dot{\phi}_i \equiv \sum_{pi} \dot{n}_p \cdot \bar{h}_p : \text{flux enthalpique (W)}$$

$$\dot{\psi}_i \equiv \sum_{pi} \dot{n}_p \cdot \bar{s}_p : \text{flux entropique (W/K)}$$

et on introduit les températures équivalentes relatives aux deux transformations effectuées dans le composant:

$$\tilde{T}_1 = \frac{\dot{\phi}_1}{\dot{\psi}_1}, \text{ pour le compartiment 1}$$

$$\tilde{T}_2 = \frac{\dot{\phi}_2}{\dot{\psi}_2}, \text{ pour le compartiment 2.}$$

(46) prend alors une forme remarquable :

$$\begin{cases} \frac{dE}{dt} = \dot{q}_0 + \dot{w}_e + \dot{\phi}_1 + \dot{\phi}_2 \\ \frac{dS}{dt} = \frac{\dot{q}_0}{T_0} + \frac{\dot{\phi}_1}{\tilde{T}_1} + \frac{\dot{\phi}_2}{\tilde{T}_1} + \dot{\sigma}_i \end{cases} \quad (47)$$

puisque le système s'identifie maintenant à un système fermé, dans lequel les flux ϕ_i jouent le rôle de puissances thermiques échangées avec une source à la température \tilde{T}_i . Prenons l'exemple d'un absorbeur fonctionnant en régime stationnaire. Les deux compartiments correspondent ici à l'enceinte dans laquelle s'effectue l'absorption du gaz, et au volume occupé par le caloporteur. On suppose que les pertes thermiques sont négligeables

(47) s'écrit:

$$\begin{cases} \dot{\phi}_2 = -\dot{\phi}_1 \\ \dot{\sigma}_i = \dot{\phi}_1 \cdot \left(\frac{1}{\tilde{T}_2} - \frac{1}{\tilde{T}_1} \right) \end{cases} \quad (48)$$

Une fois les conditions d'entrée et de sortie du frigorigène vapeur (v), de la solution pauvre (p) et de la solution riche (r) fixées, les flux $\dot{\phi}_1$ et $\dot{\psi}_1$ peuvent être déterminés.

$$\begin{cases} \dot{\phi}_1 = \dot{n}_v \cdot \bar{h}_v + \dot{n}_r \cdot \bar{h}_r + \dot{n}_p \cdot \bar{h}_p \\ \dot{\psi}_1 = \dot{n}_v \cdot \bar{s}_v + \dot{n}_r \cdot \bar{s}_r + \dot{n}_p \cdot \bar{s}_p \end{cases} \quad (49)$$

Pour le fluide caloporteur, la température d'entrée T_e est en principe fixée, de sorte que le premier principe permet de déterminer les conditions de débit \dot{n}_2 et de température de sortie T_s . Pour un gaz parfait (ou un liquide incompressible si on néglige les pertes de charge), on a:

$$\dot{\phi}_2 = -\dot{\phi}_1 = \dot{n}_2 \cdot c_p \cdot (T_e - T_s) \quad (50)$$

T_s étant connu, on peut alors déterminer $\dot{\psi}_2$ et la température \tilde{T}_2 . Pour un liquide incompressible (ou un gaz parfait si on néglige les pertes de charges), on obtient

$$\tilde{T}_2 = \frac{\text{Ln}\left(\frac{T_e}{T_s}\right)}{T_e - T_s}$$

L'estimation de la production d'entropie est alors possible.

Deux points sont à souligner:

Une grande généralité : De nombreux équipements peuvent être traités par le même formalisme. Une analyse 2nd principe ou exergétique de nombreux procédés est accessible, sur une même base, ce qui rend leurs comparaisons fiables et aisées. De plus, les températures équivalentes permettent de présenter clairement les différentes sources d'irréversibilité, par l'intermédiaire des cycles équivalents endoréversibles.

Une système équivalent : La forme de la production d'entropie (48) correspond à celle que produirait le transfert d'une puissance thermique $\dot{\phi}_1$ par conduction entre une source à température \tilde{T}_1 et une source à température \tilde{T}_2 . Ceci montre que l'introduction des températures équivalentes consiste à associer à un composant réel (ici, un absorbeur) un système équivalent (ici une résistance thermique). L'équivalence thermodynamique est assurée par le fait que les deux systèmes conduisent à la même production d'entropie.

Ce dernier point montre que l'étude peut se poursuivre, soit dans le cadre de la thermodynamique en temps fini (les températures internes du système sont déterminées), soit dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, en déduisant la relation phénoménologique propre à $\dot{\phi}_1$:

$$\dot{\phi}_1 = L_1 \cdot \left(\frac{1}{\tilde{T}_2} - \frac{1}{\tilde{T}_1} \right) \quad (51)$$

Une telle démarche est présentée en annexe C pour l'étude des machines trithermes.

Dynamique des systèmes de Gibbs

Définition

Nous nous sommes limités jusqu'ici au fonctionnement stationnaire des procédés. Les recherches effectuées sur la sorption solide, ont contribué à étendre ces concepts aux systèmes instationnaires, et conduit à définir un nouvel objet thermodynamique : le système équivalent de Gibbs. Il est en fait l'extension directe de la méthode exposée ci-dessus : à un composant réel est associé un système équivalent, dont on sait calculer les variations d'énergie interne et d'entropie au cours du temps. Le concept de résistance équivalente n'est plus suffisant ici : les régimes instationnaires ne permettent pas d'exprimer la production d'entropie sous la forme simple (51). On associe donc un système équivalent plus complexe au composant réel, à température et pression uniforme, défini par les deux conditions suivantes :

a) à l'équilibre thermodynamique, le système réel et le système équivalent ont les mêmes propriétés extensives (N_k, E, S)

b) Sur un point de fonctionnement particulier (en général, le point de dimensionnement), les deux systèmes conduisent à la même production d'entropie.

Relations générales.

Nous nous intéressons au plus simple des systèmes possibles : un composant unitaire comportant uniquement trois ports matériels, deux pour le fluide caloporteur, le troisième pour le fluide, gaz ou liquide, produit ou consommé par le composant. L'extension aux autres systèmes (évaporateur, absorbeur, ...) comportant plus de trois ports matériels ne pose pas de difficulté : il suffira d'ajouter les autres contributions matérielles aux différentes équations développées ici. On suppose également que ce composant n'effectue qu'une seule transformation physico-chimique.

Nous supposons de plus que le caloporteur est un fluide incompressible, de sorte que sa contribution peut être remplacée par un flux de chaleur équivalent $\dot{\phi}_c$ échangé entre le système et une source à la température \tilde{T}_c . En effet, les débits d'entrée et de sortie étant alors identiques, on peut poser comme précédemment (cf. equ 50) :

$$\dot{\phi}_c = \dot{n}_c \cdot (\bar{h}_e - \bar{h}_s)$$

$$\tilde{T}_c = \frac{\bar{h}_e - \bar{h}_s}{\bar{s}_e - \bar{s}_s}$$

La conservation de la masse et les deux principes de la thermodynamique appliqués à un tel système s'écrivent d'après (44):

$$\begin{cases} \frac{dN_k}{dt} = \dot{n} \cdot x_k + v_k \cdot \dot{X} \\ \frac{dE}{dt} = \dot{q}_0 + \dot{w}_e + \dot{n} \cdot \bar{h}_p + \dot{\phi}_c \\ \frac{dS}{dt} = \frac{\dot{q}_0}{T_0} + \dot{n} \cdot \bar{s}_p + \frac{\dot{\phi}_c}{\tilde{T}_c} + \dot{\sigma}_i \end{cases} \quad (52)$$

Par hypothèse, la température et la pression sont uniformes. L'équation de Gibbs est donc applicable :

$$dU - T \cdot dS + p \cdot dV - \sum_k \mu_k \cdot dN_k = 0 \quad (53)$$

En supposant que le travail extérieur est de la forme:

$$\dot{w}_e = -p_e \cdot \frac{dV}{dt}$$

où p_e est la pression exercée à la surface externe d'un piston par exemple (le piston appartient au système),

Les équations (52) et (53) amènent :

$$\begin{aligned}
T \cdot \dot{\sigma}_i = & \dot{q}_0 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \dot{\phi}_c \cdot \left(1 - \frac{T}{\tilde{T}_c}\right) \\
& + (p - p_e) \cdot \frac{dV}{dt} \\
& + \dot{n} \cdot \left(j_p - \sum_k \mu_k \cdot x_k \right) \\
& - \sum_k \mu_k \cdot v_k \cdot \dot{X}
\end{aligned} \quad (54)$$

avec $j_p = \bar{h}_p(T_p, p_p, x_p) - T \cdot \bar{s}_p(T_p, p_p, x_p)$
Soulignons que j_p est différent de l'énergie libre relative au port matériel:

$$g_p = \bar{h}_p - T_p \cdot \bar{s}_p$$

En remarquant que:

$$1) \sum_k \mu_k \cdot x_k = \bar{g}(T, p, x_p) = j(T, p, x_p)$$

j est donc égale à l'énergie libre de la matière échangée, dans les conditions internes de température et de pression du système, mais à la composition x_p du port matériel (les coordonnées du vecteur x_p sont les fractions molaires des composants transitant dans le port matériel p).

$$2) \sum_k -\mu_k \cdot v_k = A \text{ est l'affinité de la réaction}$$

(54) se simplifie en :

$$\begin{aligned}
T \cdot \dot{\sigma}_i = & \dot{q}_0 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \dot{\phi}_c \cdot \left(1 - \frac{T}{\tilde{T}_c}\right) \\
& + (p - p_e) \cdot \frac{dV}{dt} + \dot{n} \cdot (j_p - j) \\
& + A \cdot \dot{X}
\end{aligned} \quad (55)$$

On en déduit l'expression de la production d'entropie du système:

$$\begin{aligned}
\dot{\sigma}_i = & \dot{q}_0 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \dot{\phi}_c \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\tilde{T}_c} \right) \\
& + \frac{p - p_e}{T} \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{A}{T} \cdot \dot{X} \\
& + \dot{n} \cdot \frac{j_p - j}{T}
\end{aligned} \quad (56)$$

Cette expression fait apparaître clairement les phénomènes irréversibles liés aux différents modes de transfert d'énergie pris en compte ici : chaleur (q_0 et ϕ_c) travail mécanique, transformation physico-chimique et transfert de matière.

Lois phénoménologiques

Les quatre premiers termes du type (flux \times Force) apparaissant dans (56) donnent immédiatement les lois

phénoménologiques à prendre en compte. On obtient, en négligeant les couplages thermodynamiques :

$$\begin{aligned}
\dot{q}_0 = & L_0 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \\
\dot{\phi}_c = & L_c \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\tilde{T}_c} \right) \\
\frac{dV}{dt} = & L_w \cdot \frac{(p - p_e)}{T} \\
\dot{X} = & L_x \cdot \frac{A}{T}
\end{aligned} \quad (57)$$

On peut vérifier que tous définissent de manière univoque le sens des échanges. Le flux et la force sont toujours de même signe, et conduisent à une contribution positive dans la production d'entropie:

$$\dot{\sigma}_i = L_i \cdot X_i^2 \quad (58)$$

Le terme $X_n(j_p, j)$ associé au débit de fluide nécessite une étude particulière, puisqu'il dépend implicitement de deux forces élémentaires : $X_T(T, T_p)$, $X_p(p, p_p)$ qu'il y a lieu de faire apparaître.

Supposons tout d'abord que le fluide échangé est un gaz parfait idéal pur. Δj devient:

$$\begin{aligned}
\Delta j = j_p - j = & (\bar{h}_p - \bar{h}) - T \cdot (\bar{s}_p - \bar{s}) \\
= c_{px} \cdot & \left[(T_p - T) - T \cdot \text{Ln} \left(\frac{T_p}{T_p - T} \right) \right] \\
& + R \cdot T \cdot \text{Ln} \left(\frac{p_p}{p} \right)
\end{aligned} \quad (59)$$

soit, en introduisant la température équivalente

$$\tilde{T}_p = \frac{T_p - T}{\text{Ln} \frac{T_p}{T}}$$

$$\Delta j = c_{px} (T_p - T) \left(1 - \frac{T}{\tilde{T}_p} \right) + R \cdot T \cdot \text{Ln} \frac{p_p}{p} \quad (60)$$

avec c_{px} : capacité thermique du gaz à pression et composition constantes,

R : constante des gaz parfaits.

Par suite, la contribution matérielle dans la production totale d'entropie prend la forme remarquable:

$$\dot{\sigma}_n = \dot{\phi}_p \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\tilde{T}_p} \right) + \psi_p \cdot \text{Ln} \frac{p_p}{p} \quad (61)$$

$$\text{avec } \dot{\phi}_p = \dot{n}_p \cdot c_{p,x} (T_p - T)$$

$$\psi_p = \dot{n}_p \cdot R \cdot \text{Ln} (T_p / T)$$

(61) montre que la contribution matérielle peut être décomposée en deux processus physico-chimiques, l'un relatif à la différence de température, l'autre à la différence de pression.

Il est clair que ces phénomènes sont intimement couplés, puisqu'ils sont tous deux proportionnels au débit \dot{n}_p . Cependant, l'expérience montre que dans la majorité des procédés, le terme moteur pour le transfert de masse est essentiellement lié aux différences de pression entre les composants. On supposera donc dans la suite, que là aussi, les couplages thermodynamiques sont négligeables.

Les lois phénoménologiques deviennent alors :

$$\begin{cases} \dot{\phi}_p = L_\phi \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\tilde{T}_p} \right) \\ \dot{\psi}_p = L_\psi \cdot \text{Ln} \left(\frac{p_p}{p} \right) \end{cases} \quad (62)$$

On peut montrer que dans le cas général, cette décomposition est toujours possible, en définissant les flux enthalpiques et entropiques par:

$$\begin{cases} \dot{\phi}_p = \dot{n}_p \cdot (\Delta \bar{h})_{p,x} = \dot{n}_p \cdot (\bar{h}_p - \bar{h})_{p,x} \\ \dot{\psi}_p = \dot{n}_p \cdot (\Delta \bar{s})_{T,x} = \dot{n}_p \cdot (\bar{s}_p - \bar{s})_{T,x} \end{cases} \quad (63)$$

$$\dot{\psi}_p = \dot{n}_p \cdot (\Delta \bar{s})_{T,x} = \dot{n}_p \cdot (\bar{s}_p - \bar{s})_{T,x}$$

où les indices indiquent les variables à maintenir constantes pour le calcul des variations d'enthalpie et d'entropie. De plus, on peut également montrer que la force associée aux flux entropiques est du même signe que la différence $(p_p - p)$.

Si le sens de l'échange semble donc logique pour le flux entropique (la matière s'écoule des hautes pressions vers les basses pressions), le signe de la contribution $\dot{\sigma}_\phi$ doit être analysé.

En se limitant au gaz parfait idéal, cette contribution peut s'exprimer par:

$$\dot{\sigma}_\phi = \dot{n}_p \cdot c_{p,x} \cdot \left(\frac{T_p - T}{T} - \text{Ln} \left(\frac{T_p}{T} \right) \right) = \dot{n}_p \cdot c_p \cdot (-\varepsilon - \text{Ln}(1 - \varepsilon))$$

$$\text{avec } \varepsilon = \frac{T - T_p}{T} = 1 - \frac{T_p}{T}$$

En développant le logarithme en série de Taylor, on obtient:

$$\dot{\sigma}_\phi = \underbrace{\dot{n}_p \cdot c_{p,x}}_{<0} \cdot \underbrace{\left(\frac{\varepsilon^2}{2} + \dots \right)}_{>0} \quad (64)$$

dont le signe est déterminé par celui du débit molaire. Ceci signifie que :

- Si $\dot{n}_p > 0$, la transformation $T \rightarrow T_p$ est possible thermodynamiquement,
- Si $\dot{n}_p < 0$, la transformation $T \rightarrow T_p$ est impossible thermodynamiquement, sauf dans le cas où $T = T_p$

On peut donc poser, d'après (64) :

$$\dot{\sigma}_\phi = \dot{\psi}_p \cdot \alpha^2,$$

avec $\alpha = 0$ si $\dot{\psi}_p < 0$, $\alpha \neq 0$ si $\dot{\psi}_p > 0$

Conséquence : les cycles standards à production d'entropie minimum

Finalement, la production d'entropie prend la forme générale:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_i = \dot{q}_0 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \dot{\phi}_c \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\tilde{T}_c} \right) \\ + \frac{p - p_c}{T} \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{A}{T} \cdot \dot{X} \\ + \dot{\psi}_p \cdot (Y_p(\Delta p) + \alpha^2) \end{aligned} \quad (65)$$

avec Y_p : fonction des propriétés du fluide, de même signe de $p_p - p$.

$$\alpha = 0 \text{ si } \dot{\psi}_p < 0, \quad \alpha \neq 0 \text{ si } \dot{\psi}_p > 0$$

Les lois phénoménologiques des différents flux apparaissant dans cette expression sont toutes de la forme (cf. equ 57 et 62):

$$J = L X$$

Pour des flux finis (fonctionnement à puissance non nulle), la production d'entropie sera minimum si l'on fait tendre tous les coefficients phénoménologiques vers l'infini. Les forces X tendent alors vers zéro. L'expression (65) montre qu'il subsiste un terme irréductible pour tous les composants recevant un flux de matière à une température différente de la sienne:

$$(\dot{\sigma}_i)_{\min} = \dot{\psi}_p \cdot \alpha^2 \quad (66)$$

Pour l'étude des cycles, un tel fonctionnement correspond au cycle standard, défini par exemple pour les machines frigorifiques et les moteurs à combustion interne. En effet, (65) montre alors qu'il n'y a ni pincement thermique aux échangeurs, ni perte de charge, et que la transformation s'effectue à l'équilibre physico-chimique.

Ce cycle correspond donc aux performances exergétiques maximales, et donne une limite supérieure, que l'on peut déterminer à partir des propriétés thermodynamiques des agents mis en œuvre dans le procédé.

Une telle définition pour le cycle standard restait nécessaire pour les machines à sorption solide.

Application à la simulation dynamique des procédés.

Les systèmes de Gibbs, dont on connaît la dynamique au travers des lois phénoménologiques, permettent également de simuler le comportement dynamique d'une installation. On affecte à chaque composant du procédé, un système de Gibbs équivalent, dont les coefficients phénoménologiques peuvent être estimés soit à partir d'un point de fonctionnement connu, soit à partir d'une modélisation.

La méthode consiste à résoudre le système (52) :

$$\begin{cases} \frac{dN_k}{dt} = \dot{n} \cdot x_k + v_k \cdot \dot{X} \\ \frac{dE}{dt} = \dot{q}_0 + \dot{w}_e + \dot{n} \cdot \bar{h}_p + \dot{\phi}_c \\ \frac{dS}{dt} = \frac{\dot{q}_0}{T_0} + \dot{n} \cdot \bar{s}_p + \frac{\dot{\phi}_c}{T_c} + \dot{\sigma}_i \end{cases} \quad (52)$$

dans lesquels chaque flux peut être déterminé grâce à sa relation phénoménologique.

L'algorithme de calcul comporte deux étapes:

- 1) A partir de l'état extensif du système à l'instant t (N_k^t, U^t, S^t) l'intégration numérique de (50) donne l'état extensif du système à $t+dt$ ($N_k^{t+dt}, U^{t+dt}, S^{t+dt}$)
- 2) A partir des propriétés thermodynamiques du système, on en déduit son état intensif (T, p, x_k) à $t+dt$, requis pour l'évaluation des forces thermodynamiques, puis des flux au pas de temps suivant.

Suivant les fonctions d'état choisies pour décrire l'agent transitant dans l'équipement, cette dernière résolution peut poser des problèmes, puisque l'on doit résoudre un système d'équations qui peuvent être fortement non linéaires. Cependant, on peut montrer, par une analyse de la variance, que l'on dispose toujours d'une équation redondante⁵, qui peut servir de contrainte supplémentaire dans la recherche de l'état intensif.

REFÉRENCES

- Bejan A., 1982**, Entropy generation through heat and fluid flow, ISBN 0-471-09438-2, John Wiley and Son, New York.
- P. Neveu P., Mazet N., 2002**, Gibbs Systems dynamics : a simple but powerful tool for process analysis, design and optimisation. Proc. ICEME'02, ISBN 0-7918-1693-1, Nov. 17-22, 2002, New Orleans.
- Prigogine I, Defay R., 1947**, Thermodynamique Chimique, Desoer, Liège.
- Prigogine I, 1962**, Introduction to thermodynamics of irreversible processes, John Wiley and Sons, New York.
- Prigogine I, Kundepudi D., 1999**, Thermodynamique, Des moteurs thermiques aux structures dissipatives, ISBN 2-7381-0646-3, Ed. Odile Jacob, Paris.
- Van Wilen G.J, Sonntag R.E., 1973**, Fundamentals of classical thermodynamics, 2nd edition, Wiley, New York.

⁵ C'est d'ailleurs une des raisons pour lesquelles le second principe est rarement utilisé pour la simulation dynamique des systèmes : le 1^{er} principe peut répondre au problème.

NOMENCLATURE

A	: affinité de la réaction	(J/mole)
E	: énergie totale	(J)
Ex	: exergie	(J)
L	: coefficient phénoménologique	
\bar{M}	: masse molaire	(kg/mole)
N	: nombre de mole	(mole)
R	: constante des gaz parfait	(J/mole.K)
S	: entropie	(J/K)
T	: température	(K)
\tilde{T}	: température équivalente	(K)
U	: énergie interne	(J)
V	: volume	(m ³)
\dot{X}	: vitesse globale de réaction	(mole/s)
c_k	: vitesse du constituant k	(m/s)
c'_k	: vitesse de diffusion	(m/s)
c	: vitesse barycentrique	(m/s)
c_{px}	: capacité thermique à p,x constant	(J/mole.K)
ex	: exergie molaire	(J/mole)
$e\dot{x}$: puissance exergétique	(W)
\bar{g}	: énergie libre de Gibbs	(J/mole)
\bar{h}_k	: enthalpie molaire partielle	(J/mole)
j_e	: densité de flux d'énergie	(W/m ²)
j_s	: densité de flux d'entropie	(W/m ² .K)
j_q	: densité de flux de chaleur	(W/m ²)
j_k	: densité de flux de matière	(kg/m ² .s)
j'_k	: densité de flux de diffusion	(kg/m ² .s)
j_n	: densité de flux molaire	(mole/m ²)
$j_n (= c)$: densité de flux volumique	(m/s)
\dot{m}	: débit masse	(kg/s)
n	: densité molaire	(mole/m ³)
\dot{n}	: débit molaire	(mole/s)
\dot{n}'	: débit molaire de diffusion	(mole/s)
p	: pression	(Pa)
\mathcal{P}	: potentiel associé aux champs externes	
q	: quantité de chaleur	(J)
\dot{q}	: puissance thermique	(W)
$r_{p,T}$: chaleur de réaction à p, T constant	(J/mole)
s	: densité d'entropie	(J/m ³ .K)
\bar{s}_k	: entropie molaire partielle	(J/mole.K)
u	: densité d'énergie interne	(J/m ³)
\bar{u}_k	: énergie interne molaire partielle	(J/mole.K)
\bar{v}_k	: volume molaire partielle	(m ³ /mole)
x_k	: fraction molaire	(-)
\dot{w}	: puissance mécanique	(W)
Ω	: section	(m ²)
ξ	: degré d'avancement	(mole)
$\dot{\xi}$: vitesse volumique de réaction	(mole/m ³ .s)
ϕ	: flux enthalpique	(W)
μ	: potentiel chimique	(J/mole)
v	: coefficient stœchiométrique	(-)
$\dot{\sigma}_{irr}$: production d'entropie volumique	(W/m ³ .K)
$\dot{\sigma}_i$: production d'entropie	(W/K)

ψ : flux entropique (W/K)

Indices

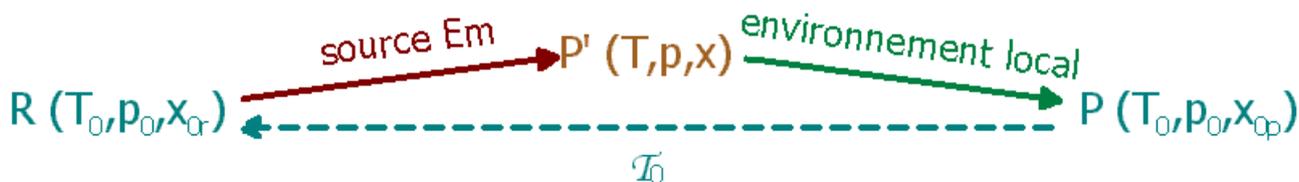
d	: détruit
e	: extérieur, entrée
i	: intérieur
k	: constituant
l	: liquide
p	: port matériel, pauvre
r	: riche
s	: sortie
v	: vapeur
ρ	: transformation physico-chimique

Exposants

t	: total ou généralisé
---	-----------------------

ANNEXE B

QUELQUES PRECISIONS SUR LA TRANSFORMATION DE COMPENSATION \mathcal{T}_0 ASSOCIEE A LA PRODUCTION D'ENERGIE MOTRICE



L'objectif est ici de quantifier les différents paramètres de la transformation de compensation \mathcal{T}_0 , requise pour maintenir l'environnement dans un état de non-équilibre stationnaire : $r_{p,T}^0, A^0$

Du point de vue du procédé, cette transformation est inverse à celle qui se déroule dans la source d'énergie motrice, puis dans l'environnement local (les réactifs R et les produits P se retrouvent dans les conditions de température T_0 et p_0).

LA CHALEUR DE TRANSFORMATION

La chaleur de transformation est définie par :

$$r_{p,T}^0 \equiv \sum_{\gamma_p, \gamma_T} -v_\gamma \cdot \bar{h}_\gamma^0 \quad (1)$$

où \bar{h}_γ^0 représente l'enthalpie molaire généralisée ou totale des différents constituants impliqués dans la transformation.

Pour les transformations matérielles, on a pour tous les constituants γ :

$$\bar{h}_\gamma^0 = \bar{u}_\gamma^0 + p_0 \cdot \bar{v}_\gamma^0 + \bar{M}_\gamma^0 \cdot \left(C^2 + \frac{V_\gamma^2}{2} + g \cdot z + q_\gamma \cdot U_{el} \right) + \dots \quad (2)$$

avec \bar{M}_γ : masse molaire au repos (kg/mole)

\bar{u}_γ^0 : énergie interne molaire partielle (J/mole)

\bar{v}_γ^0 : volume molaire partiel (m^3 /mole)

V_γ : vitesse (m/s)

C : vitesse de la lumière (m/s)

g : accélération de la pesanteur (m/s^2)

\bar{Q}_γ : charge électrique molaire (C/mole)

U_{el} : potentiel électrique (V)

Pour le rayonnement, on peut considérer un gaz de photons, dont l'énergie interne et la pression de rayonnement sont données par (Bejan 1982, Prigogine 1999) :

$$\begin{cases} U(T, V) = \beta \cdot T^4 \cdot V \\ p = \frac{\beta \cdot T^4}{3} \end{cases} \quad (3)$$

avec $\beta = 4\sigma/C$, σ étant la constante de Stephan-Boltzman.

On en déduit l'enthalpie H :

$$H(T, V) = U(T, V) + pV = \frac{4\beta \cdot T^4}{3} \cdot V \quad (4)$$

L'AFFINITE DE LA TRANSFORMATION

L'affinité de la transformation est définie par :

$$A^0 \equiv \sum_{\gamma_p, \gamma_T} -v_\gamma \cdot \bar{\mu}_\gamma^0 \quad (5)$$

Là encore, les potentiels chimiques doivent être considérés comme des potentiels chimiques généralisés.

$$\bar{\mu}_\gamma^0 = \bar{h}_\gamma^0 - T_0 \cdot \bar{s}_\gamma^0$$

Pour les transformations matérielles, \bar{h}_γ^0 est donné par (2) et \bar{s}_γ^0 est en principe connue pour les constituants usuels. C'est une fonction de la température, de la pression et de la composition.

Pour un gaz de photons, l'entropie est donnée par (Prigogine 1999):

$$S(T, V) = \frac{4}{3} \beta \cdot T^3 \cdot V \quad (6)$$

Par suite, les valeurs de \bar{h}_γ^0 et \bar{s}_γ^0 peuvent être déduites de (4) et (6).

QUELQUES CONCLUSIONS IMMEDIATES

L'étude rigoureuse des transformations de compensation est en cours, mais certaines conclusions immédiates méritent d'être soulignées.

Rappelons que la contribution négative impliquée par cette transformation dans la production d'entropie de l'environnement global (et donc son effet perturbateur sur l'environnement) peut s'exprimer en fonction de l'énergie primaire consommée (cf. equ. 25 et 17):

$$\dot{\sigma}_0 = -\frac{A^0}{T_0} \cdot \frac{E\dot{n}_0}{r_{p,t}^0} < 0 \quad (7)$$

Le rapport de l'affinité sur la chaleur de réaction peut donc constituer un critère pour quantifier l'impact plus ou moins grand d'une énergie primaire sur l'environnement. Or, d'après le théorème de Berthelot-De Donder (Prigogine 1947), ce rapport est égal à :

$$\alpha = \frac{A^0}{r_{p,t}^0} = 1 + \frac{T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p_0, T_0}}{r_{p,t}^0} = 1 - \frac{T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p_0, T_0}}{\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p_0, T_0}} \quad (8)$$

Avec S et H : entropie et enthalpie du système subissant la transformation (par exemple, mélange air+ carburant).

L'expression de l'enthalpie et de l'entropie d'un gaz de photons montre alors un caractère particulier. On a:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p_0, T_0} = \frac{4\beta \cdot T_0^4}{3} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{p_0, T_0}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p_0, T_0} = \frac{4\beta \cdot T_0^3}{3} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{p_0, T_0}$$

ce qui conduit à un facteur α rigoureusement nul.

L'étude rigoureuse des autres transformations est moins immédiate, puisqu'il faut définir plus précisément les bornes de la réaction. Pour une combustion stœchiométrique, avec condensation de l'eau, on a par exemple.

$$\alpha = 0,82 \text{ pour } H_2$$

$$\alpha = 0,92 \text{ pour } CH_4$$

$$\alpha = 0,95 \text{ pour } C_4H_{10}$$

Ceci indique qu'à énergie produite égale, la combustion d'hydrogène perturbe moins l'environnement que la combustion d'hydrocarbure.

RÉFÉRENCES

Bejan A., 1982, Entropy generation through heat and fluid flow, ISBN 0-471-09438-2, John Wiley and Son, New York.

Prigogine I, Defay R., 1947, Thermodynamique Chimique, Desoer, Liège.

Prigogine I, Kundepudi D., 1999, Thermodynamique, Des moteurs thermiques aux structures dissipatives, ISBN 2-7381-0646-3, Ed. Odile Jacob, Paris.

ANNEXE C

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES MACHINES TRITHERMES

L'objectif de cette annexe est tout d'abord de comparer l'analyse second principe et l'analyse exergetique, le but étant de préciser les relations existant entre les différentes grandeurs que ces deux approches font apparaître.

Le problème de la puissance utile maximale, est ensuite abordé dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles.

L'intérêt de l'étude des machines trithermes endoréversibles est à souligner. A tout procédé réel, on peut associer un cycle endoréversible équivalent, dont l'existence a été démontrée précédemment. Les relations suivantes sont donc générales et s'appliquent à tout procédé réel de conversion ou de transformation d'énergie : moteur, machine frigorifique, pompe à chaleur, quel que soit le type d'énergie motrice qu'il consomme.

La machine étudiée (figure 1) constitue un système fermé, échangeant de la puissance thermique avec trois sources :

- la source motrice, à la température T_s qui fournit la chaleur $q_s > 0$ au procédé,
- La source chaude à T_h , qui échange la chaleur q_h avec le procédé,
- La source froide à $T_b < T_h$, qui échange la chaleur q_b avec le procédé, (q_b est positif ou négatif).

On verra par la suite, qu'ainsi défini, ce système peut représenter l'ensemble des procédés de production d'énergie thermique ou mécanique.

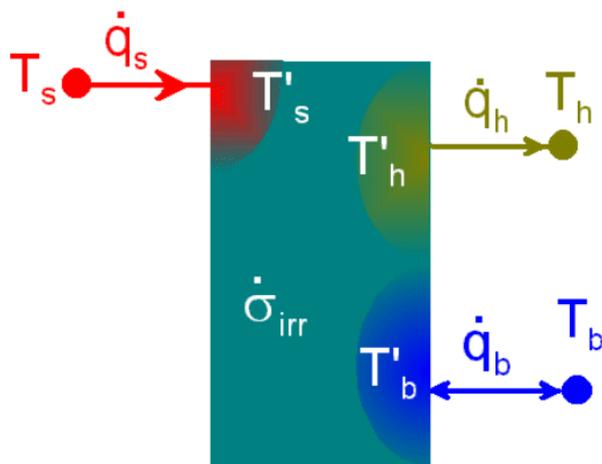


Figure 1 : Machine tritherme. Le système échange de la chaleur avec trois réservoirs : la source motrice à la température T_s , la source chaude à T_h , et la source froide à T_b , avec comme hypothèses : $T_b < T_s \leq \infty$ et $T_b < T_h \leq \infty$.

RELATIONS GENERALES, DEFINITIONS

Analyse 1^{er} et 2nd principes

Rendements énergétiques et Nombre de production d'entropie

Sur un cycle de fonctionnement ou, s'il existe, en régime stationnaire, les bilans d'énergie et d'exergie s'écrivent :

$$\begin{cases} 0 = \oint \dot{q}_s \cdot dt + \oint \dot{q}_h \cdot dt + \oint \dot{q}_b \cdot dt \\ 0 = \oint \frac{\dot{q}_s}{T_s} dt + \oint \frac{\dot{q}_h}{T_h} \cdot dt + \oint \frac{\dot{q}_b}{T_b} \cdot dt + \oint \dot{\sigma}_{irr} \cdot dt = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Les températures de sources étant supposées constantes, (1) conduit à :

$$\begin{cases} 0 = q_s + q_h + q_b \\ 0 = \frac{q_s}{T_s} + \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_b}{T_b} + \sigma \end{cases} \quad (2)$$

avec $q_i = \oint \dot{q}_i \cdot dt$ et $\sigma = \oint \dot{\sigma}_{irr} \cdot dt > 0$.

Deux rendements énergétiques peuvent être définis, l'un relatif à q_h , l'autre à q_b :

$$\begin{aligned} \eta_b &\equiv \frac{q_b}{q_s} \\ \eta_h &\equiv \frac{q_h}{q_s} \end{aligned} \quad (3)$$

que l'on peut intégrer dans (2) :

$$\begin{cases} 0 = 1 + \eta_b + \eta_h \\ 0 = \frac{1}{T_s} + \frac{\eta_h}{T_h} + \frac{\eta_b}{T_b} - \frac{\sigma}{q_s} \end{cases} \quad (4)$$

Pour un procédé réversible, (4) devient :

$$\begin{cases} 0 = 1 + \eta_h^* + \eta_b^* \\ 0 = \frac{1}{T_s} + \frac{\eta_h^*}{T_h} + \frac{\eta_b^*}{T_b} \end{cases} \quad (5)$$

où l'astérisque * indique que le procédé est réversible.

(5) permet d'exprimer les deux rendements idéaux :

$$\eta_b^* = \left(\frac{\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_s}}{\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_h}} \right), \quad \eta_h^* = \left(\frac{\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_b}}{\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_h}} \right) \quad (6)$$

qui ne dépendent que des températures de sources.

En combinant (4), (5) et (6), il vient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_h^* + \eta_b^* = \eta_h + \eta_b = -1 \\ \eta_h^* - \eta_h = \eta_b^* - \eta_b = \frac{\sigma}{q_s \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_h} \right)} = N_s \end{array} \right. \quad (7)$$

où l'on a introduit le Nombre de production d'entropie N_s (Bejan A., 1982).

$$N_s = \frac{\sigma}{q_s \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_h} \right)} \quad (8)$$

On cherche ici à relier ces rendements énergétiques à ceux définis communément pour les différents modes opératoires d'une machine tritherme, consommant de la chaleur $q_s > 0$ à une température T_s .

T_b est par hypothèse inférieure à T_h , le nombre de production d'entropie est donc toujours positif.

D'autre part, le dénominateur apparaissant dans l'expression des rendements est également positif (equ. 6). Par suite, le rendement η_h est toujours négatif, ce qui signifie que tout procédé produit de la chaleur q_h , dès lors qu'il consomme de la chaleur q_s . Pour η_b deux cas sont à considérer concernant les niveaux de température T_s et T_h .

Thermofrigopompe, ou Type I : $T_b < T_h < T_s$

η_b^* est donc positif, et η_h^* est négatif, ce qui montre qu'une production de froid q_b est obligatoirement accompagnée d'une production de chaleur q_h . Les deux rendements s'identifient ici aux COP et au COA de la machine. D'après (7), on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{COA} = |\eta_h| = 1 + \eta_b > 1 \\ \text{COP} = \eta_b = \eta_b^* - N_{\text{irr}} \end{array} \right. \quad (9)$$

La première relation justifie l'appellation du Coefficient Opérationnel d'Amplification pour caractériser les pompes à chaleur : il est toujours supérieur à 1.

Remarquons également que lorsque T_s tend vers l'infini, les expressions (6) deviennent :

$$\eta_b^* = \frac{\frac{1}{T_h}}{\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_h}} = \frac{T_b}{T_h - T_b} = \text{COP}_C$$

$$\eta_h^* = \frac{-\frac{1}{T_b}}{\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_h}} = \frac{-T_h}{T_h - T_b} = -\text{COA}_C \quad (10)$$

où l'on reconnaît le COP_C et le COA_C d'un cycle inverse de Carnot, ditherme par définition. Ceci signifie que toutes les expressions développées peuvent être étendues immédiatement aux machines à froid et pompes à chaleur mécaniques, en effectuant les substitutions $q_s \rightarrow w_s$ et $T_s \rightarrow \infty$.

Thermotransformateur ou type II : $T_b < T_s < T_h$.

D'après (6), η_b^* et η_h^* sont tous deux négatifs. Ceci signifie que le procédé produit de la chaleur aux deux niveaux de température T_h et T_b . Il constitue donc un thermotransformateur. Le rendement η_h s'identifie ici au rendement énergétique du thermotransformateur η_{tt} (Alefeld 1994). L'équation (7) amène :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_h = -1 - \eta_b > -1 \\ \eta_{tt} = |\eta_h| = |\eta_h^*| - N_s \end{array} \right. \quad (11)$$

La première inégalité montre que η_{tt} est, en valeur absolue, inférieur à 1. Par suite, le rendement η_{tt} est toujours inférieur à 1, et pourrait être appelé, par analogie avec le COA, Coefficient de Réduction :

$$\text{COR} \equiv |\eta_h| < 1 \quad (12)$$

Là encore, remarquons que lorsque T_h tend vers l'infini, (6) devient :

$$\eta_b^* = \frac{\left(\frac{1}{T_s} \right)}{\left(\frac{1}{T_b} \right)} = -\frac{T_b}{T_s}, \quad \eta_h^* = -\left(1 - \frac{T_b}{T_s} \right) = -\eta_C \quad (13)$$

où l'on reconnaît dans η_h^* le rendement d'un moteur de Carnot η_C . Ceci montre qu'un moteur peut être analysé comme un thermotransformateur dont la chaleur q_h , à laquelle on peut substituer le travail produit w , est délivrée à une source dont la température est infinie. Le rendement η_h s'identifie alors au rendement η du moteur, qui devient :

$$\eta = |\eta_h| = \eta_C - N_s \quad (14)$$

On peut également exprimer le rendement de cogénération :

$$\eta_{\text{cog}} = \frac{|q_b| + |w|}{q_s} = -\eta_b - \eta_h$$

qui est toujours égal à 1 s'il n'y a pas de perte thermique puisque l'on a d'après (7):

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_b = \eta_b^* - N_{\text{irr}} \\ \eta_h = \eta_h^* + N_{\text{irr}} \end{array} \right. \quad (15)$$

soit

$$\eta_{\text{cog}} = -\eta_h^* - \eta_b^* = 1$$

Ce rendement ne reflète donc que la qualité de l'isolation thermique de l'installation, ou plus rigoureusement la qualité de la récupération de la chaleur produite par le moteur.

Analyse exergetique

En suivant une démarche analogue, on obtient¹ :

Rendements énergétiques et exergetiques, Nombre de destruction d'exergie

Sur un cycle de fonctionnement ou, s'il existe, en régime stationnaire, les bilans d'énergie et d'exergie s'écrivent :

$$\begin{cases} 0 = \int \dot{q}_s \cdot dt + \int \dot{q}_h \cdot dt + \int \dot{q}_b \cdot dt \\ 0 = \int \dot{q}_s \cdot \theta_s \cdot dt + \int \dot{q}_h \cdot \theta_h \cdot dt + \int \dot{q}_b \cdot \theta_b \cdot dt \\ - \int e\dot{x}_d \cdot dt \end{cases} \quad (1')$$

avec $\theta_i = 1 - T_0/T_i$: facteur de Carnot de la source i

$e\dot{x}_d = T_0 \cdot \dot{\sigma}_{\text{irr}}$, exergie détruite par le procédé (W)

T_0 : température quelconque de référence (°C)

Les températures de sources étant supposées constantes, (1') conduit à :

$$\begin{cases} 0 = q_s + q_h + q_b \\ 0 = q_s \cdot \theta_s + q_h \cdot \theta_h + q_b \cdot \theta_b - ex_d \end{cases} \quad (2')$$

avec $q_i = \int \dot{q}_i \cdot dt$ et

$$ex_d = \int e\dot{x}_d \cdot dt > 0.$$

En plus des deux rendements énergétiques, on peut définir le rendement exergetique :

$$\begin{aligned} \eta_b &\equiv \frac{q_b}{q_s} \\ \eta_h &\equiv \frac{q_h}{q_s} \\ \eta_{\text{ex}} &\equiv \frac{-q_h \cdot \theta_h - q_b \cdot \theta_b}{q_s \cdot \theta_s} \end{aligned} \quad (3')$$

En intégrant η_b , η_h et η_{ex} dans (2'), il vient :

$$\begin{cases} 0 = 1 + \eta_h + \eta_b \\ \eta_{\text{ex}} = -\eta_h \cdot \frac{\theta_h}{\theta_s} - \eta_b \cdot \frac{\theta_b}{\theta_s} = 1 - \frac{ex_d}{q_s \cdot \theta_s} \end{cases} \quad (4')$$

Pour un procédé réversible, (4') devient :

$$\begin{cases} 0 = 1 + \eta_h^* + \eta_b^* \\ \eta_{\text{ex}} = \eta_h^* \cdot \frac{\theta_h}{\theta_s} + \eta_b^* \cdot \frac{\theta_b}{\theta_s} = 1 \end{cases} \quad (5')$$

ce qui permet d'exprimer les deux rendements idéaux :

$$\eta_b^* = \frac{\theta_s - \theta_h}{\theta_h - \theta_b}, \quad \eta_h^* = \frac{\theta_b - \theta_s}{\theta_h - \theta_b} \quad (6')$$

qui ne dépendent que des températures de sources.

En combinant (4'), (5') et (6'), on obtient :

$$\begin{cases} \eta_{\text{ex}} = 1 - N_{\text{ex}} = -\eta_h \cdot \frac{\theta_h}{\theta_s} - \eta_b \cdot \frac{\theta_b}{\theta_s} \\ \eta_h = \eta_h^* \cdot \left(\eta_{\text{ex}} - \frac{\theta_b}{\theta_s} \right) \cdot \frac{\theta_s}{\theta_s - \theta_b} \\ \eta_b = \eta_b^* \cdot \left(\eta_{\text{ex}} - \frac{\theta_h}{\theta_s} \right) \cdot \frac{\theta_s}{\theta_s - \theta_h} \end{cases} \quad (7')$$

où l'on a introduit, par analogie au nombre de production d'entropie, le nombre de destruction d'exergie :

$$N_{\text{ex}} = \frac{ex_d}{q_s \cdot \theta_s} \quad (8')$$

On peut relier les rendements énergétiques et le rendement exergetique pour les différents modes de fonctionnement possibles d'une machine tritherme. L'intérêt du rendement exergetique est qu'il s'adapte facilement aux procédés industriels, pour lesquels l'une des sources (T_h ou T_b) est généralement constituée par l'environnement.

Si $T_b = T_0 \Rightarrow \theta_b = 0$ (thermotransformateur, pompe à chaleur), le rendement η_h s'écrit :

$$\eta_h = \eta_h^* \cdot \eta_{\text{ex}}$$

Si $T_h = T_0 \Rightarrow \theta_h = 0$ (machine à froid), le rendement η_b devient :

$$\eta_b = \eta_b^* \cdot \eta_{\text{ex}}$$

Pour tous les procédés trithermes dont l'une des sources est constituée par l'environnement (soit T_h , soit T_b), il est possible d'exprimer le coefficient opérationnel sous la forme générale :

$$CO = CO^* \cdot \eta_{\text{ex}} \quad (16')$$

On remarquera que les conclusions concernant le travail mécanique lors de l'analyse entropique sont également valables ici : on affectera aux sources

¹ La numérotation des équations reprend celle de la section précédente et permet une comparaison aisée des deux approches.

d'énergie mécanique un facteur de Carnot égal à l'unité :

- $\theta_s = 1, q_s \rightarrow w_s > 0$ si le procédé consomme du travail
- $\theta_h = 1, q_h \rightarrow w_h < 0$ si le procédé produit du travail.

Dans le cas où T_h e T_b sont différentes de T_0 , l'analyse exergetique permet de clairement définir le rendement à optimiser. Le rendement de cogénération défini précédemment ne peut en aucun cas servir de base à une optimisation, puisque sa valeur ne reflète que la qualité de l'isolation thermique. Par contre, le rendement exergetique, qui reflète toutes les destructions d'exergie dans le procédé constitue un critère d'optimisation.:

L'optimisation des procédés

Analyse Second Principe.

L'analyse des deux modes de fonctionnement des machines trithermes montre que tous les facteurs de mérite pratiques COP, COA, et COR s'expriment par l'expression générale (equ. 9, 11 et 14) :

$$CO = CO^* - N_s, \quad (16)$$

avec CO et CO* : Coefficient Opérationnel, respectivement réel et idéal.

Les températures de sources étant à priori connues, la minimisation de la consommation énergétique (q_s ou w_s) passe donc par la minimisation de N_{irr} , et nécessite en conséquence l'évaluation de la production d'entropie, en fonction de la chaleur consommée q_s .

La méthode consiste à décomposer la production d'entropie en la somme de productions élémentaires, attachées à chaque équipement, ou chaque processus physicochimique. Une telle étude requiert la définition du cycle thermodynamique opératoire, et nécessite donc les données thermodynamiques du fluide de travail. Pour un procédé comportant j équipements unitaires, le nombre de production d'entropie peut alors s'exprimer par :

$$N_s = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_j \quad (17)$$

Cette expression donne immédiatement la part relative de chaque transformation, dans la dégradation du rendement. Une telle analyse permet donc de définir les actions prioritaires à mener pour l'optimisation du procédé : on s'attachera en premier lieu aux transformations qui conduisent à des nombres de production d'entropie N_i élevés dans l'expression (16).

L'analyse exergetique.

L'optimisation des procédés suit la même démarche que l'analyse second principe. La seule différence porte sur le nombre que l'on tente de minimiser : N_{irr} pour l'analyse 2nd principe, N_{ex} pour l'analyse exergetique.

En comparant (8') et (8) on en déduit :

$$N_s = N_{ex} \cdot \left(\frac{\theta_s}{\theta_h - \theta_b} \right) = N_{ex} \cdot \left(\frac{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_s}}{\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_h}} \right)$$

Les températures de sources étant à priori connues, ceci montre que minimiser N_{ex} , ou minimiser N_{irr} relève du même objectif : augmenter le rendement exergetique, $\eta_{ex} = 1 - N_{ex}$.

D'un point de vue pratique, on procède de la même manière que précédemment, en décomposant le nombre de destruction d'exergie en plusieurs termes associés aux transformations que le procédé met en œuvre :

$$N_{ex} = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_j \quad (17')$$

L'optimisation consiste à essayer de minimiser prioritairement les transformations qui conduisent à un N_j élevé.

LE RENDEMENT EXERGETIQUE MAXIMUM

Rappelons qu'à toute machine tritherme réelle, on peut associer un cycle équivalent endoréversible (Meunier 1997). Par définition, le cycle endoréversible conduit globalement à la même production d'entropie que le cycle réel. Cette dernière est accessible via les propriétés thermodynamiques des agents, si l'on admet l'hypothèse d'équilibre local. Ce cycle est en général multitherme, et fait intervenir les températures équivalentes des transformations unitaires mises en œuvre dans le procédé (voir annexe A).

La figure 2 présente à titre d'exemple le cycle endoréversible équivalent relatif à une machine simple effet H₂O/LiBr (Neveu, 1999).

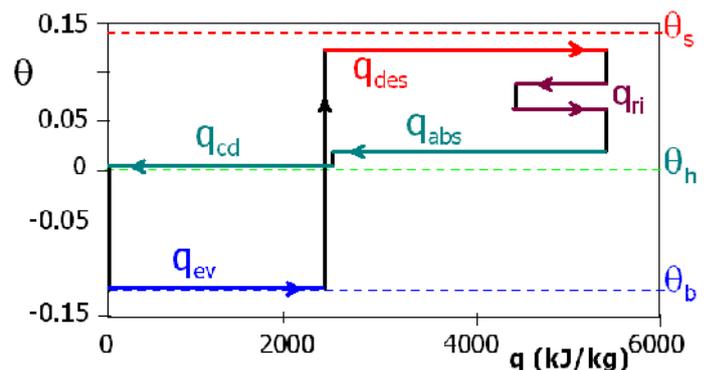


Figure 2 : Cycle endoréversible équivalent d'une machine H₂O/LiBr. Le cycle fait intervenir 4 échangeurs de chaleur externes (des : desorbteur, abs : absorbeur, cd : condenseur, ev : évaporateur) et un échangeur interne (ri : échangeur solution riche/solution pauvre)

Les cycles équivalents étant endoréversibles par définition, les deux principes s'écrivent :

$$\begin{cases} 0 = q_s + q_h + q_b \\ 0 = \frac{q_s}{\tilde{T}_s} + \frac{q_h}{\tilde{T}_h} + \frac{q_b}{\tilde{T}_b} + \sum_{int} \frac{q_i}{\tilde{T}_i} \end{cases} \quad (18)$$

Dans le second principe, apparaît un terme relatif aux éventuelles récupérations de chaleur mises en œuvre dans le cycle. En soustrayant les expressions du second principe données par (2) et (18), la production d'entropie devient :

$$\begin{aligned} \sigma = & q_s \cdot \left(\frac{1}{\tilde{T}_s} - \frac{1}{T_s} \right) + q_h \cdot \left(\frac{1}{\tilde{T}_h} - \frac{1}{T_h} \right) \\ & + q_b \cdot \left(\frac{1}{\tilde{T}_b} - \frac{1}{T_b} \right) + \sigma_{irr}^{int} \end{aligned} \quad (19)$$

On peut passer arbitrairement d'un cycle endoréversible multi-therme à un cycle endoréversible tritherme, en définissant de nouvelles températures équivalentes modifiées. On pose par exemple :

$$\frac{q_i}{\hat{T}_i} = \frac{q_i}{\tilde{T}_i} + \frac{\sigma_{irr}^{int}}{3}, \text{ pour les trois sources s, h, et b}$$

Il faut souligner qu'il existe une infinité de cycles trithermes équivalents. Il suffit de poser :

$$\frac{q_i}{\hat{T}_i} = \frac{q_i}{\tilde{T}_i} + \varepsilon_i \cdot \sigma_{irr}^{int}, \quad \varepsilon_s + \varepsilon_h + \varepsilon_b = 1 \quad (20)$$

pour que la production d'entropie (19) reste invariante, et puisse s'exprimer sous la forme remarquable :

$$\begin{aligned} \sigma = & q_s \cdot \left(\frac{1}{\hat{T}_s} - \frac{1}{T_s} \right) + q_h \cdot \left(\frac{1}{\hat{T}_h} - \frac{1}{T_h} \right) \\ & + q_b \cdot \left(\frac{1}{\hat{T}_b} - \frac{1}{T_b} \right) \end{aligned} \quad (21)$$

Le nombre de destruction d'exergie devient :

$$N_{ex} = T_0 \cdot \sigma = \frac{T_0}{\theta_s} (x_s + \eta_h \cdot x_h - (1 + \eta_h) \cdot x_b) \quad (22)$$

$$\text{avec } x_i = \frac{1}{\hat{T}_i} - \frac{1}{T_i}$$

Le cycle étant par définition endoréversible, le rendement η_h est donné par (6'), et peut être exprimé en fonction des x_i :

$$\hat{\eta}_h^* = \frac{\hat{\theta}_b - \hat{\theta}_s}{\hat{\theta}_h - \hat{\theta}_b} = \frac{x_s - x_b - y_s}{x_h - x_b - y_h} \quad (23)$$

$$\text{avec } y_i = \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_i} = \text{constante.}$$

Puisqu'il existe une infinité de cycles équivalents trithermes qui conduisent à la même production d'entropie que le procédé réel, on peut rechercher celui qui conduirait, pour les mêmes performances exergetiques, à la puissance maximum. En divisant (21) par la durée du cycle τ , la production d'entropie, en W/K, devient :

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = & \dot{q}_s \cdot \left(\frac{1}{\hat{T}_s} - \frac{1}{T_s} \right) + \dot{q}_h \cdot \left(\frac{1}{\hat{T}_h} - \frac{1}{T_h} \right) \\ & + \dot{q}_b \cdot \left(\frac{1}{\hat{T}_b} - \frac{1}{T_b} \right) \end{aligned} \quad (24)$$

où les puissances doivent être comprises comme des puissances moyennes intégrées sur la durée du cycle. En appliquant les principes de la thermodynamique des processus irréversibles linéaires, et en négligeant les couplages thermodynamiques, on peut déduire de (24) l'expression des lois phénoménologiques relatives aux trois puissances thermiques mises en jeu ici :

$$\dot{q}_i = L_i \cdot \left(\frac{1}{\hat{T}_i} - \frac{1}{T_i} \right) = L_i \cdot x_i \quad (25)$$

Ces lois phénoménologiques permettent d'établir les relations existant entre les x_i et les deux rendements η_h et η_b :

$$\begin{aligned} \eta_h = \frac{L_h \cdot x_h}{L_s \cdot x_s} & \Rightarrow x_h = \alpha_h \cdot \eta_h \cdot x_s \\ \eta_b = \frac{L_b \cdot x_b}{L_s \cdot x_s} & \Rightarrow x_b = \alpha_b \cdot (1 + \eta_h) \cdot x_s \end{aligned} \quad (26)$$

$$\text{avec } \alpha_i = \frac{L_s}{L_i},$$

que l'on peut introduire dans (22),

$$N_{ex} = \frac{T_0}{\theta_s} \cdot x_s \cdot \left(1 + \alpha_h \cdot \eta_h^2 + \alpha_b \cdot (1 + \eta_h)^2 \right) \quad (27)$$

La parenthèse ne comportant que des termes positifs, (27) définit une valeur minimale pour le nombre de destruction d'exergie :

$$N_{ex} = \frac{T_0}{\theta_s} \cdot x_s \cdot (1 + \beta^2) > \frac{T_0}{\theta_s} \cdot x_s = N_{ex}^{\min} \quad (28)$$

Il faut insister ici sur le fait que l'inégalité est stricte, même pour les machines trithermes endoréversibles pour lesquelles on a :

$$\beta^2 = \alpha_h \cdot \eta_h^2 + \alpha_b \cdot (1 + \eta_h)^2 > 0$$

La puissance exergetique produite par le procédé devient :

$$\begin{aligned} e\dot{x}_u &= L_s \cdot \theta_s \cdot x_s \cdot (1 - N_{ex}) \\ &= L_s \cdot \theta_s \cdot x_s \cdot \left(1 - \frac{T_0}{\theta_s} \cdot x_s \cdot (1 + \beta^2) \right) \end{aligned} \quad (29)$$

Cherchons parmi tous les cycles ayant le même facteur β , celui qui donnera la production exergetique utile maximale, en dérivant (29) par rapport à x_s :

$$\left(\frac{\partial e\dot{x}_u}{\partial x_s} \right)_\beta = L_s \cdot \theta_s \cdot \left(1 - \frac{2T_0}{\theta_s} \cdot x_s \cdot (1 + \beta^2) \right) = 0$$

On trouve pour cet extremum :

$$x_s = \frac{\theta_s}{2 \cdot T_0 \cdot (1 + \beta^2)} \quad (30)$$

c'est à dire, en introduisant cette valeur dans (28)

$$N_{ex} = 1/2 \quad (31)$$

qui est indépendant de β . On en déduit que tous les cycles endoréversibles produisent la puissance exergetique maximale lorsque leur rendement exergetique est égal à 1/2, c'est à dire d'après (4) :

$$\eta_{ex} = -\hat{\eta}_h^* \cdot \frac{\theta_h}{\theta_s} + (1 + \hat{\eta}_h^*) \cdot \frac{\theta_b}{\theta_s} = 1/2 \quad (32)$$

La puissance exergetique produite devient quant à elle :

$$e\dot{x}_u = \frac{L_s \cdot \theta_s}{4T_0 \cdot (1 + \beta^2)} \quad (33)$$

Soulignons également que le fait de prendre $\beta = 0$ ne change en rien ces conclusions. D'après (28), cela signifie que ce nombre de destruction d'exergie égale à 0,5 constitue un minimum, qu'il est impossible de dépasser.

On peut donc conclure qu'un fonctionnement à production d'exergie utile maximum correspond à un rendement exergetique maximum.

RÉFÉRENCES

- Bejan A., 1982**, Entropy generation through heat and fluid flow, ISBN 0-471-09438-2, John Wiley and Son, New York.
- Alefeld G., Radermacher R., 1994**, Heat conversion systems, ISBN 0-8493-8928-3, CRC Press, Boca Raton.
- Meunier F, Neveu P., Castaing-Lasvignottes J., 1997**, Comparison of sorption Systems based on equivalent Carnot cycles, ASHRAE Transactions, 103, Part 1, 1997