

# Quadripôles thermodynamiques

par Bruno JECH  
17000 La Rochelle

Nous nous proposons de donner ici une représentation des échanges énergétiques entre certains systèmes (appelés par la suite **transformateurs énergétiques**) et leur milieu extérieur en nous inspirant du symbolisme quadripolaire de la théorie des réseaux électriques, représentation ayant le mérite, nous semble-t-il, de clairement visualiser ces échanges énergétiques. Auparavant, nous ferons un certain nombre de rappels sur le premier principe de la thermodynamique en général et la représentation énergétique en particulier.

## 1. PREMIER PRINCIPE ET REPRÉSENTATION ÉNERGÉTIQUE

### 1.1. Énoncé

Considérons un système thermodynamique limité par une paroi et siège d'échanges énergétiques (travaux  $W_i$ , quantités de chaleur  $Q_i$ ) et éventuellement de matière<sup>1</sup> avec son milieu extérieur. Le premier principe de la thermodynamique peut alors s'exprimer de la façon suivante :

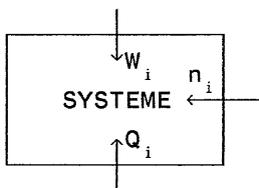


Figure 1

La somme algébrique des échanges énergétiques (avec le milieu extérieur) d'un système ayant effectué un cycle est nulle.

Rappelons que la convention récepteur consiste à orienter algébriquement les échanges énergétiques du milieu extérieur vers le système et la convention générateur du système vers le milieu extérieur.

## 1.2. Énergie totale

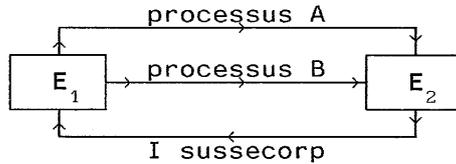


Figure 2

Considérons un système passant d'un état ( $E_1$ ) à un état ( $E_2$ ) et supposons qu'il existe plusieurs processus pour qu'il en soit ainsi et qu'il existe aussi des processus permettant de passer de l'état ( $E_2$ ) à l'état ( $E_1$ ) ; en considérant deux cycles quelconques, nous obtenons alors aisément le théorème dit de *l'état initial et de l'état final*<sup>2</sup> :

La somme algébrique des échanges énergétiques entre un système et le milieu extérieur lors du passage de l'état ( $E_1$ ) à l'état ( $E_2$ ) ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système.

La somme des échanges énergétiques peut donc être identifiée à la variation d'une fonction qui dépend de l'état du système, fonction définie comme étant *l'énergie totale*  $\mathcal{E}_T$  du système :

$$\mathcal{E}_T(E_2) - \mathcal{E}_T(E_1) = \sum W_i$$

$\mathcal{E}_T(E_k)$  représente l'énergie totale du système dans l'état ( $E_k$ ) et  $\sum W_i$  la somme des échanges énergétiques permettant de passer d'un état à un autre.

La variation d'énergie totale pour un système isolé ou pour un système ayant effectué un cycle est donc nulle : autrement dit, pour de tels processus, l'énergie totale finale du système est égale à son énergie totale initiale.

Mathématiquement, le fait que  $\mathcal{E}_T$  soit une fonction d'état revient à dire que, pour une transformation élémentaire, la variation d'énergie totale correspondante  $d\mathcal{E}_T$  est une différentielle. Les travaux, quantités de chaleur et échanges de matière élémentaires pouvant dépendre quant

à eux du processus, nous les distinguerons des variations différentielles en les indiquant par  $\delta W_i$ , soit :

$$d\mathcal{E}_T = \sum_i \delta W_i$$

### 1.3. Représentation énergétique

La représentation énergétique consiste à ne prendre comme variables d'état d'un système que des grandeurs extensives<sup>3</sup>  $\{X_1, X_2, \dots, X_i, \dots\}$  ;  $d\mathcal{E}_T$  étant une différentielle totale exacte, nous pourrions donc écrire :

$$d\mathcal{E}_T = \left( \frac{\partial \mathcal{E}_T}{\partial X_1} \right)_{\bar{x}_1} dX_1 + \left( \frac{\partial \mathcal{E}_T}{\partial X_2} \right)_{\bar{x}_2} dX_2 + \dots + \left( \frac{\partial \mathcal{E}_T}{\partial X_i} \right)_{\bar{x}_i} dX_i + \dots$$

le symbole en indice  $\bar{x}_i$  se lisant : «*toutes les variables autres que  $X_i$  étant constantes*». Puisque  $\mathcal{E}_T$  et les  $X_i$  sont des grandeurs extensives, les dérivées partielles  $\partial \mathcal{E}_T / \partial X_i$  sont des grandeurs intensives<sup>4</sup> : ce sont les **grandeurs intensives conjuguées des  $X_i$  par rapport à  $\mathcal{E}_T$** . Nous les noterons  $Y_i$  et la différentielle de l'énergie totale pourra alors s'exprimer de la manière suivante :

$$d\mathcal{E}_T = \sum_i \left( \frac{\partial \mathcal{E}_T}{\partial X_i} \right)_{\bar{x}_i} dX_i = \sum_i Y_i dX_i$$

En considérant alors des processus quasi-statiques ne faisant intervenir qu'une seule variable extensive, nous pouvons dresser le tableau de correspondance variables intensives-variables extensives en identifiant la variation d'énergie totale avec le travail mis en jeu.

$X_i$	$\delta W$	$Y_i$
Volume $V$	$- P \cdot dV$	$- P$ (pression)
Quantité d'électricité $q$	$V \cdot dq$	$V$ (potentiel électrique)
Moment dipolaire $\vec{p}$	$\vec{E} \cdot d\vec{p}$	Champ électrique $\vec{E}$
Moment dipolaire $\vec{M}$	$\vec{B} \cdot d\vec{M}$	Champ magnétique $\vec{B}$
Longueur d'un fil $l$	$\vec{F} \cdot d\vec{l}$	Force tractante $\vec{F}$
Quantité de matière $n$	$\mu \cdot dn$	Potentiel chimique $\mu$
...	...	...

Inversement, nous pouvons définir l'entropie  $S$  d'un système comme étant la variable extensive conjuguée de la variable intensive température  $T$  par rapport à  $\mathcal{E}_T$ , soit donc<sup>5</sup> :

$$\left( \frac{\partial}{\partial S} \mathcal{E}_T \right)_S = T$$

Si bien que la différentielle de l'énergie totale prend ainsi pour forme générale :

$$d\mathcal{E}_T = -P \cdot d\mathcal{V} + T \cdot dS + \sum Y_i dX_i \quad X_i \neq \mathcal{V}, S$$

## 2. TRANSFORMATEUR ÉNERGÉTIQUE

### 2.1. Modélisation générale

Dans un premier temps, nous appellerons **transformateurs énergétiques** les systèmes thermodynamiques caractérisés de la manière suivante :

- ils sont *isoénergétiques* c'est-à-dire que leur énergie totale reste constante au cours des processus considérés,
- ils ont pour objet de transformer une forme d'énergie en une autre forme d'énergie (exemples : turbine, alternateur, moteur électrique, machine à vapeur, moteur à explosion, ...).

Dans un premier temps, nous supposons que ces transformateurs fonctionnent sans perte énergétique et donc que leur fonctionnement est **réversible**. Appelons alors  $\delta W_e$  le travail (ou l'équivalent chaleur ou l'équivalent matière) absorbé par le transformateur et nécessaire à la production d'un certain travail (ou équivalent chaleur ou équivalent matière)  $\delta W_s$  lors du processus isoénergétique ; en adoptant la convention récepteur pour  $\delta W_e$  et la convention générateur pour  $\delta W_s$ , nous aurons donc :

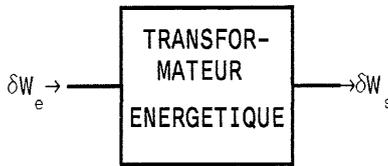


Figure 3

$$d\mathcal{E}_T = \delta W_e - \delta W_s = 0 \Rightarrow \delta W_e = \delta W_s$$

Or l'expérience montre que le moyen le plus simple d'absorber ou de produire du travail est de faire transiter un flux (ou un débit, ou une intensité) associé à une variable extensive  $X$  entre au moins deux sources caractérisées par des variables intensives  $Y_1$  et  $Y_2$ , de telle sorte que :

$$\delta W = (Y_2 - Y_1) dX$$

Par exemple, un travail électrique a pour expression  $(V_2 - V_1) dq$ , un travail de pesanteur  $(gz_2 - gz_1) dm$ , etc... Si bien que nous pouvons représenter le transformateur énergétique le plus simple par :

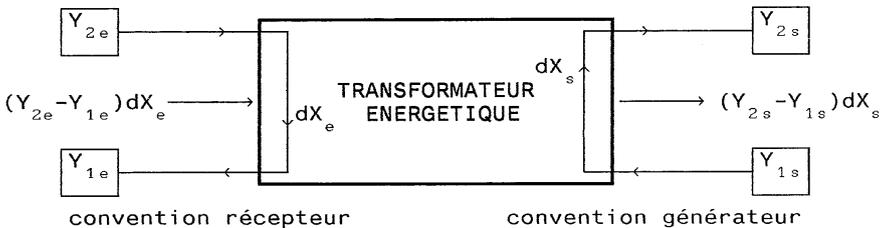


Figure 4

## 2.2. Quelques applications

Ainsi, un système turbine-dynamo fonctionnant de manière réversible et alimenté par une chute hydraulique de section constante permet d'élever la quantité d'électricité  $dq = i \cdot dt$  du potentiel  $V_1$  au potentiel  $V_2$  par le passage d'une masse  $dm$  d'eau du potentiel gravitationnel  $gz_2$  au potentiel gravitationnel  $gz_1$ , d'où la modélisation suivante de ce transformateur :

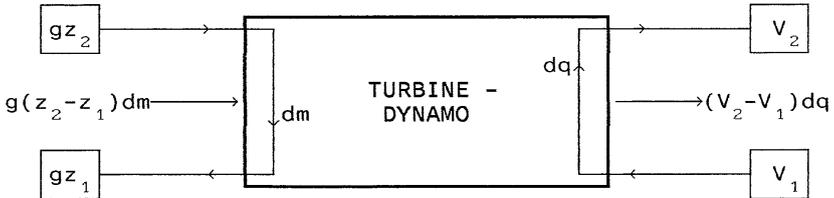


Figure 5

Une turbine à vapeur ditherme entraînant un compresseur hydraulique en fonctionnement réversible dont l'objet est de faire passer un liquide de la charge<sup>6</sup>  $\mathcal{E}_1$  à la charge  $\mathcal{E}_2$  reçoit une quantité de chaleur  $T_2 dS$  de la source chaude et cède une quantité de chaleur  $T_1 dS$  à la source froide, si bien que nous pourrions lui donner comme représentation :

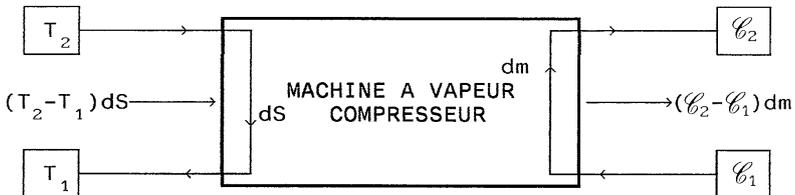


Figure 6

La quantité de chaleur absorbée est ici  $T_2 dS$ , le travail fourni est égal à  $(\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1) dm$  ; ce travail est égal au bilan sur les quantités de chaleur, soit  $(T_2 - T_1) dS$ , si bien que le rendement  $\eta$  de l'ensemble a pour expression :

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

C'est le rendement de Carnot. Notons au passage d'une part qu'une telle représentation présente une certaine ressemblance avec celle

donnée par Carnot lui-même pour décrire le fonctionnement d'un moteur thermique, et d'autre part que nous pouvons de la sorte donner une première approche de la notion de *flux entropique*<sup>7</sup>.

Enfin, une pompe à chaleur électrique réversible aura pour représentation :



Figure 7

Nous en déduisons pareillement (et aisément) l'expression de l'efficacité de Carnot :

$$e = \frac{T_2}{T_2 - T_1} > 1$$

### 3. COMPLÉMENTS

#### 3.1. Représentation en puissance

Il est parfois plus commode de raisonner en termes de puissance qu'en termes de travail. Il suffira alors de remplacer dans la représentation quadripolaire les quantités transitant entre les deux sources par leur débit (ou intensité, ou flux) associé. Ainsi un compresseur électrique aura pour représentation (avec les notations déjà utilisées) :

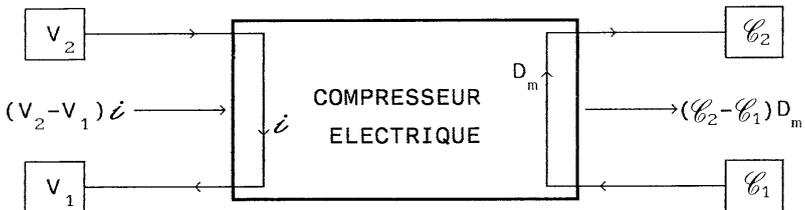
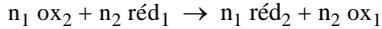


Figure 8

$i$  représentant l'intensité électrique et  $D_m$  le débit massique.

### 3.2. Extension aux cellules électrochimiques

Nous allons enfin étendre le mode de représentation précédent aux cellules électrochimiques. Considérons donc une telle cellule sans perte où s'effectue spontanément la réaction d'oxydoréduction suivante :



$\text{ox}_i | \text{réd}_i$  désignant les couples rédox et  $n_i$  le nombre d'électrons mis en jeu dans les demi-réactions rédox. Si nous appelons  $\xi$  l'avancement de cette réaction,  $v = \frac{d\xi}{dt}$  la vitesse de réaction et  $\mathcal{A}$  son affinité chimique, nous savons que le bilan énergétique du générateur électrochimique se traduit par :

$$\mathcal{A} \cdot d\xi = (V_2 - V_1) idt \Rightarrow \mathcal{A} \cdot v = (V_2 - V_1) i$$

Compte tenu de la définition de l'affinité chimique, nous avons donc, les  $\mu$  représentant les potentiels chimiques des composés en présence :

$$\mathcal{A} = (n_1 \mu_{\text{ox}_2} + n_2 \mu_{\text{réd}_1}) - (n_1 \mu_{\text{réd}_2} + n_2 \mu_{\text{ox}_1})$$

Nous pouvons ainsi donner comme représentation de ce bilan la forme quadripolaire suivante :

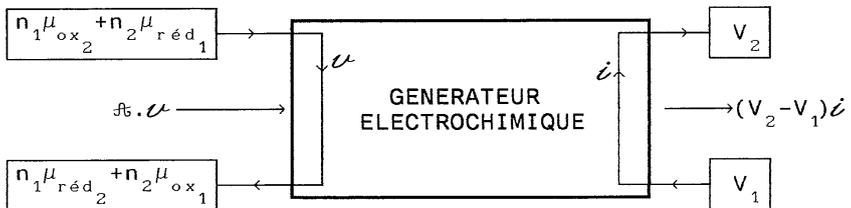


Figure 9

Cette représentation est facilement généralisable à des réactions électrochimiques plus complexes (faisant intervenir le milieu par exemple) et, moyennant la connaissance de l'expression des potentiels chimiques, permet d'obtenir aisément la formule de Nernst en prenant un couple rédox  $\text{ox}_1 | \text{réd}_1$  tel que :

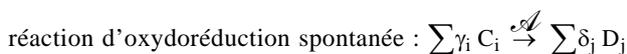
$$\mu_{\text{ox}_1} = \mu_{\text{réd}_1} = 0 \quad \text{et} \quad V_1 = 0$$

(électrode standard à hydrogène)

### 3.3. Modélisation des dissipations énergétiques

Les dissipations énergétiques se manifestent sous forme d'un dégagement de chaleur correspondant à une entropie créée au cours de la transformation. Il est ainsi possible d'avoir un flux entropique provenant d'une seule source à température constante ou encore une diminution des potentialités d'un système en liaison avec une seule source de potentiel : nous pourrions donc modéliser ces dissipations par des entrées ou des sorties monopolaires.

Ainsi une électrolyse donnant lieu à effet Joule<sup>8</sup> pourra être représentée énergétiquement de la manière suivante :



$\gamma, \delta$  : coefficients stœchiométriques

C, D : composés chimiques

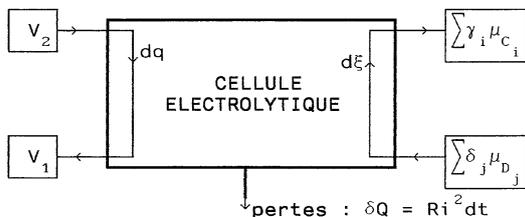


Figure 10

Nous en déduisons immédiatement la loi d'Ohm aux bornes de la cellule en définissant la force électromotrice  $e$  de celle-ci par la quantité

$\mathcal{A} \cdot \frac{d\xi}{dq}$  ( $\mathcal{A}$  étant l'affinité de la réaction spontanée et, de ce fait, étant donc positive conformément au critérium de de Donder) :

$$(V_2 - V_1) dq = \mathcal{A} \cdot d\xi + Ri \cdot dq \Rightarrow V_2 - V_1 = e + Ri$$

Nous concluons ces réflexions en notant qu'il est évidemment possible de généraliser la représentation quadripolaire à des échanges multipolaires où le nombre de pôles est supérieur à quatre, le caractère  $2p$ -polaire étant relatif aux échanges pouvant théoriquement donner lieu à des processus réversibles, les entrées-sorties monopolaires étant réservées aux processus générateurs d'entropie.

## NOTES

1. Dans la suite nous assimilerons les échanges de matière à des échanges énergétiques. Quand il n'y aura pas de distinction à faire, nous noterons la somme de tous les échanges énergétiques par  $\sum w_i$ .
2. Énoncé qui peut éventuellement servir d'expression du premier principe si nous inversons les rôles entre ce théorème et le principe énoncé précédemment.
3. C'est-à-dire, pour un système homogène, proportionnelles à sa quantité de matière. Pour un système comportant plusieurs constituants, les variables extensives sont des fonctions homogènes de degré 1 des quantités de matière.
4. C'est-à-dire des fonctions homogènes de degré 0 par rapport aux quantités de matière.
5. Profitons en au passage pour rappeler que c'est Rudolph Clausius (1822-1888), celui à qui nous devons la formalisation de la thermodynamique classique telle qu'elle est enseignée encore aujourd'hui (voir par exemple sa *Théorie Mécanique de la chaleur*), qui introduisit en 1865 le mot *entropie*. Dans l'ouvrage cité il écrit en effet : «*Je proposerai donc d'appeler la quantité S l'entropie, d'après le mot grec τροπή, transformation. C'est à dessein que j'ai formé ce mot entropie, de manière qu'il se rapproche autant que possible du mot énergie ; car ces deux quantités ont une telle analogie dans leur signification physique qu'une certaine analogie de dénomination m'a paru utile*». En effet, Clausius envisagea d'appeler l'entropie : *contenu de transformation*, tout comme l'énergie était pour lui le contenu en travail et en chaleur d'un système. A noter que τροπή signifie également *évolution* et, pour l'anecdote gratuite, que le mot grec εντροπή (entropé) signifie en particulier *respect*. Le mot *énergie* fut introduit quant à lui par l'anglais Thomas Young (1773-1829) au début du XIX<sup>e</sup> siècle et popularisé dès 1862 par William Thomson, alias Lord Kelvin (1824-1907). L'adjectif ενεργος signifie en grec *capable d'agir*.
6. Rappelons que la charge d'un fluide incompressible soumis uniquement aux forces de pesanteur est définie par :

$$\mathcal{C} = \frac{1}{2} v^2 + gz + \frac{P}{\rho}$$

$v$  étant la vitesse du liquide,  $P$  sa pression au point considéré et  $\rho$  sa masse volumique.

7. Il est loisible en effet d'observer une certaine similitude entre le débit du *fluide calorique* invoqué à l'époque de Carnot et le *flux entropique* (qui n'a aucun caractère fluïdique). Carnot n'écrivait-il pas que : «*la production du mouvement dans les machines à vapeur est toujours accompagnée d'une circonstance sur laquelle nous devons fixer l'attention. Cette circonstance est le rétablissement d'équilibre dans le calorique, c'est-à-dire son passage d'un corps où la température est plus ou moins élevée à un autre où elle est plus basse*» (Sadi Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, fac simile de l'édition de 1824, Blanchard éditions, Paris, p. 9).
8. C'est-à-dire que la puissance perdue  $y$  est proportionnelle au carré de l'intensité  $i$ , le coefficient de proportionnalité étant par définition la résistance  $R$  de la cellule électrolytique.