

THERMO 6

CHANGEMENTS D'ÉTATS

Objectif :

Comprendre les transformations physiques des corps purs et leurs principales caractéristiques.

I CHANGEMENTS D'ÉTATS

II THERMODYNAMIQUE DES
CHANGEMENTS D'ÉTATS

INTRODUCTION

Lorsqu'un fluide thermodynamique se déplace dans le diagramme de Capleyron, ses propriétés physiques évoluent généralement de façon continue en fonction des variables d'état (P, T et V):

- Coefficients thermo-élastiques : α , χ_T
- Capacités thermiques massiques : C_v , C_p
- densité, indice optique, aimantation : ρ , n , M etc

Il arrive parfois qu'une variable d'état soit bloquée tant que le fluide n'a pas opéré une transformation radicale de ses propriétés physiques (ex : vaporisation à P fixée)

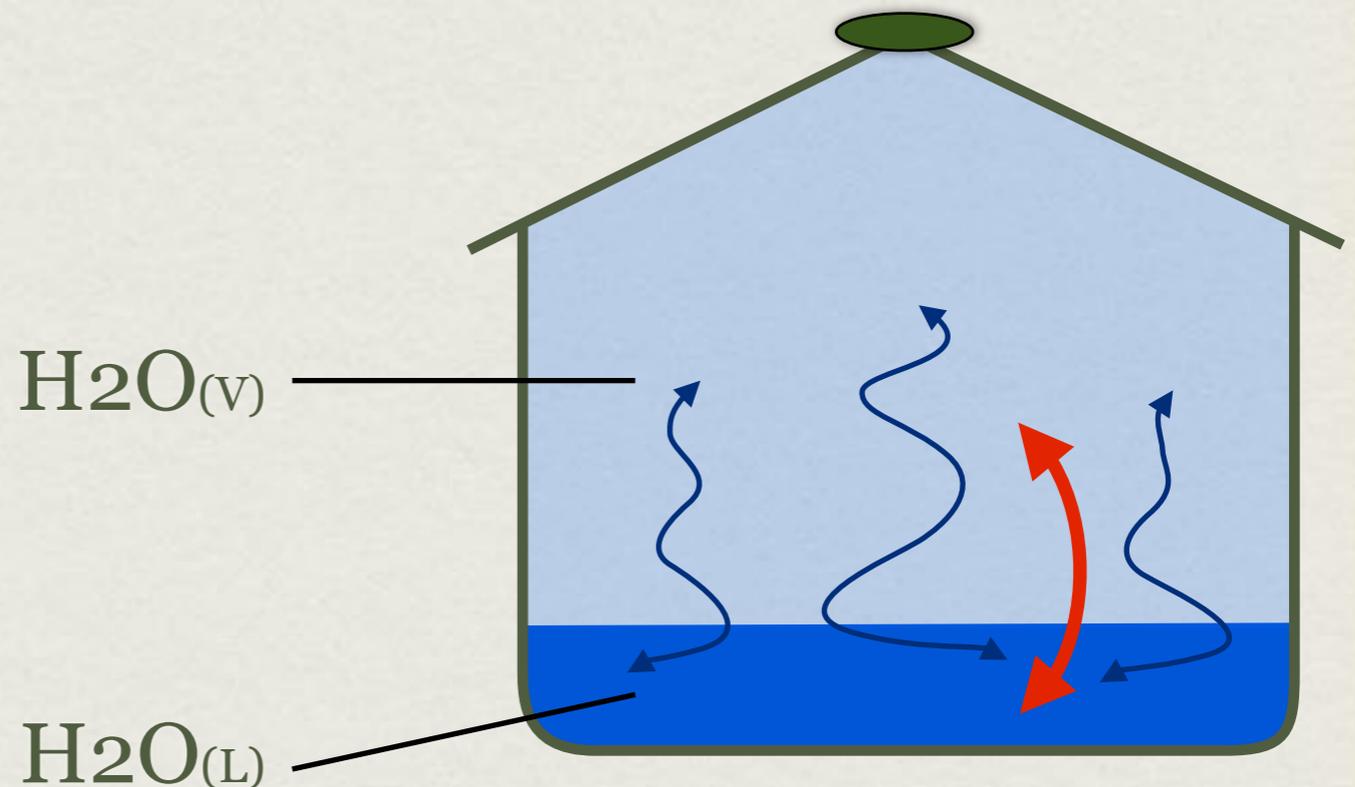
Exemple introductif : cocotte minute (autocuiseur)

Il y a de l'eau sous forme liquide et sous forme de vapeur dans la cocotte
=> système non homogène et pourtant à l'équilibre !?!

Des échanges de particules s'installent entre les sous-systèmes liquides et vapeur :



T_f° physique



- Comment décrire l'équilibre qui s'établit entre la phase liquide et la phase vapeur ?
- Quels sont les échanges de chaleur réalisés lors d'un déplacement de cet équilibre ?
- Quelles sont les variations d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie ?

I CHANGEMENTS D'ÉTATS

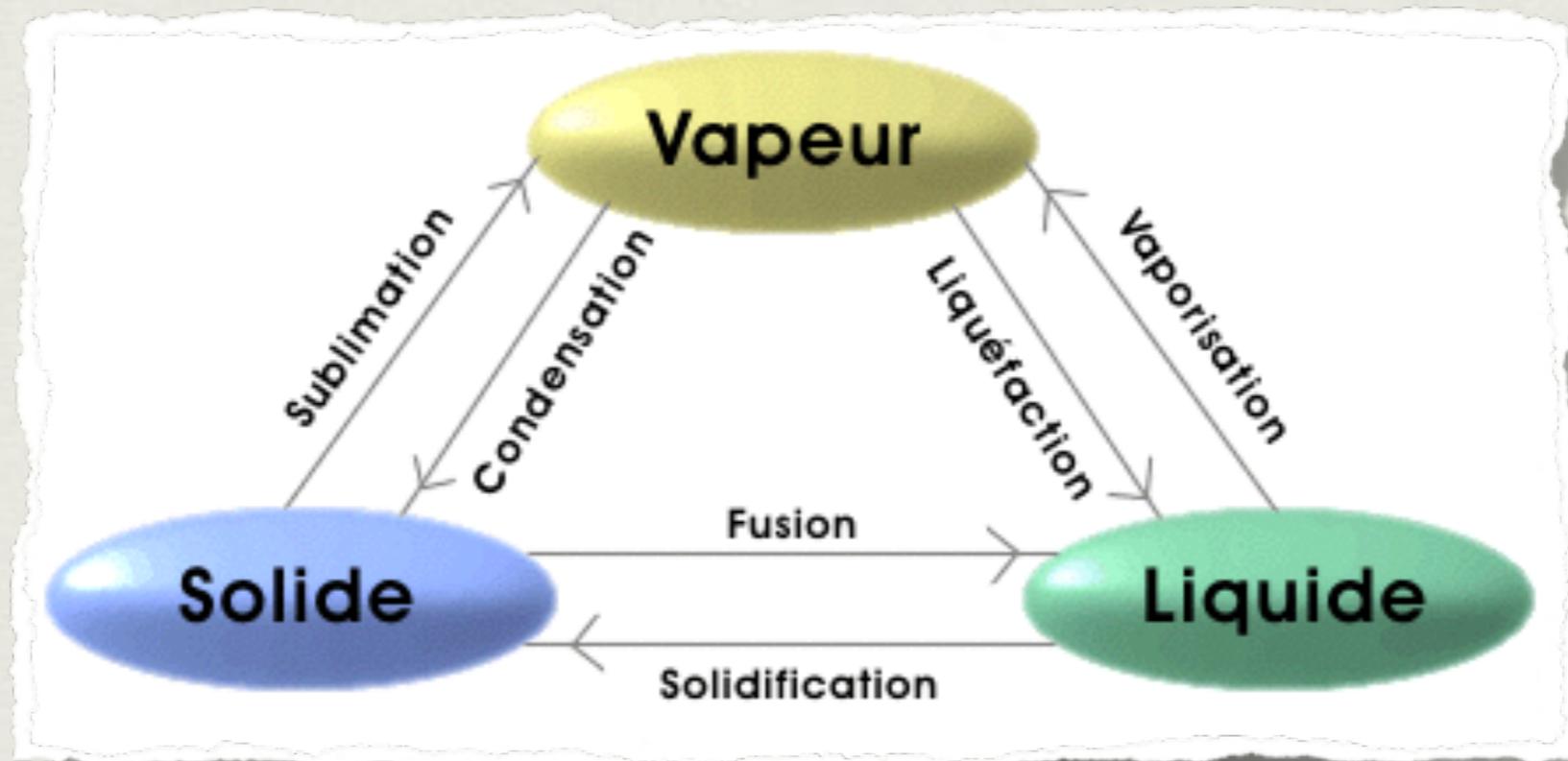
- Généralités
- Les isothermes d'Andrews
- Diagramme (P,T)
- Surface caractéristiques d'un corps pur

- 1 -Généralités

α -Définition d'un changement d'état :

Une transformation thermodynamique est un changement d'état, lorsque cette transformation induit au sein du système une discontinuité des grandeurs massiques ou molaires d'un corps pur.

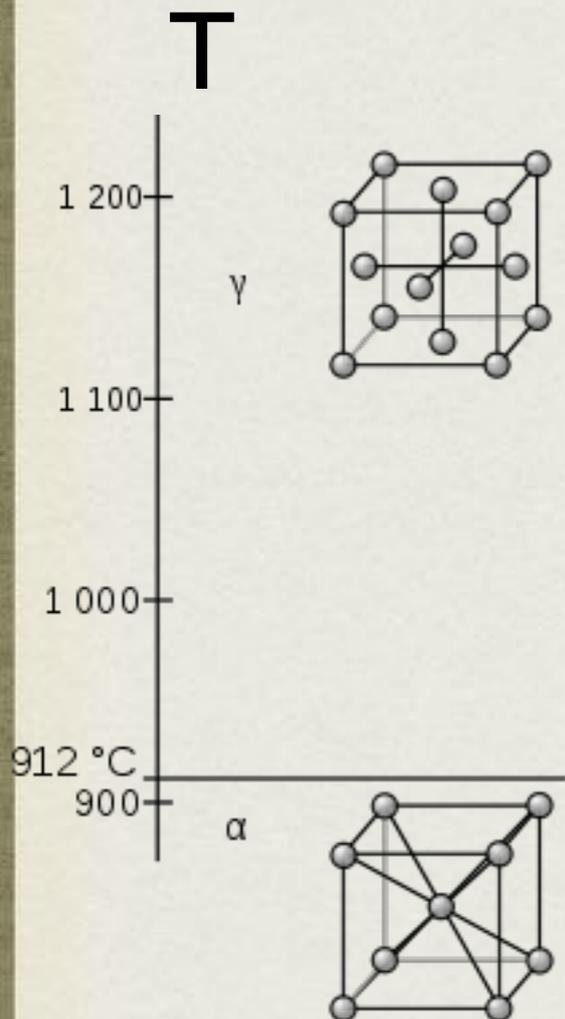
On ne considérera ici que trois états :



Autres types de changement d'état :

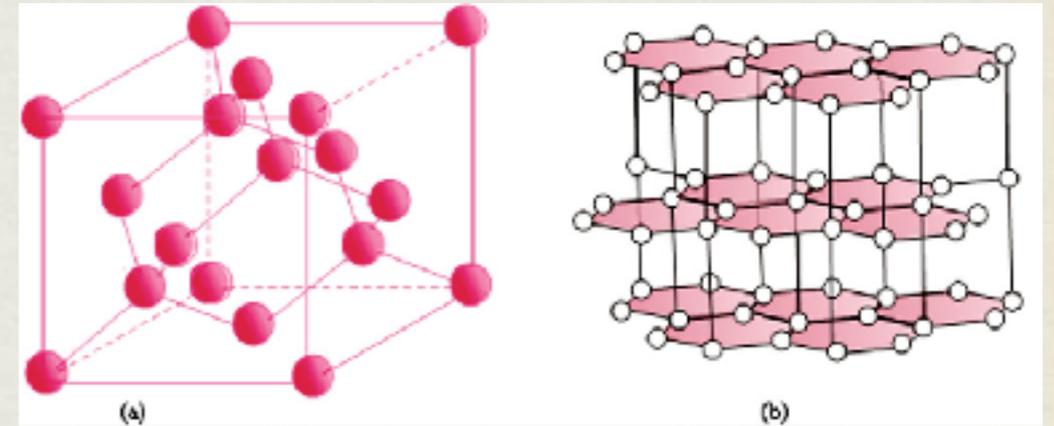
Changement de structure de maille :

Fer- α <---> Fer- γ



(cf TP)

Diamant <---> Carbone graphite



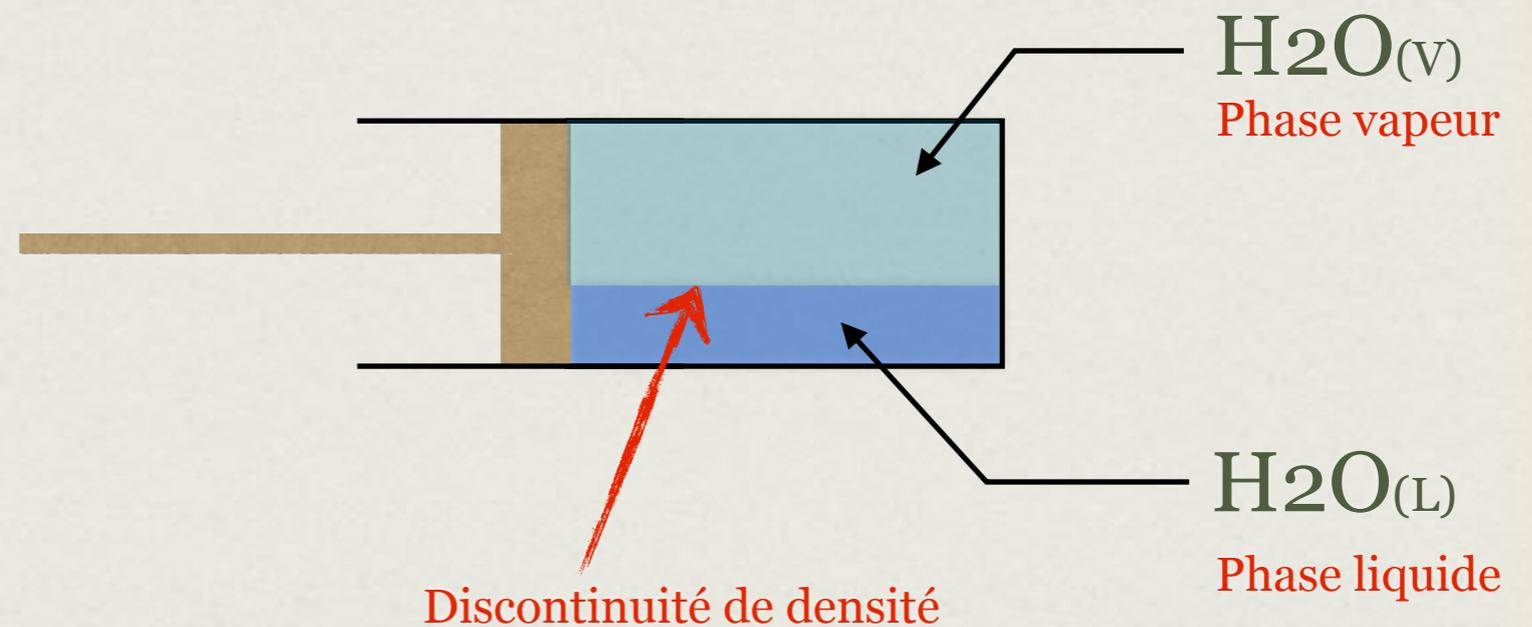
Il existe aussi d'autres états de la matière :

- Plasma - Ferromagnétique
- Supraconducteur
- Superfluide

β -Définition :

On appelle phase, une partie d'un système thermodynamique au sein duquel les grandeurs massiques sont toutes continues

exemple : Equilibre diphasé



Deux remarques :

1 - La même entité chimique est présente dans toutes les phases (ici H₂O) :

On parle donc de transformation physique (par opposition à la Tf° χ)



Il n'y a pas de rupture de la liaison chimique entre deux éléments.

2 - Il y a en permanence des échanges de molécules entre les différentes phases :

On parle d'**équilibre dynamique**

Question :

Pourquoi souffler sur la soupe permet de la refroidir ?

Notations et terminologie :



Σ monophasé : 1 seule phase

Σ diphasé : 2 phases

Σ triphasé : 3 phases

Soit G une grandeur physique extensive ou intensive, On note $G_{(\varphi)}$ sa valeur au sein de la phase φ :

Soit $G(V), G(L), G(S)$ ou $G(Vap), G(Liq), G(Sol)$

Au sein d'une phase, on construit des grandeurs intensives homogènes en faisant le rapport de deux grandeurs extensives :

Volume massique : $V_{m(\varphi)} = 1/\mu(\varphi)$

Densité particulaire : $n(\varphi) = N(\varphi)/V(\varphi)$

Energie interne massique : $U_{m(\varphi)}$ ou molaire : $U_{mol(\varphi)}$

Entropie massique : $S_{m(\varphi)}$

Elles ne dépendent donc plus des frontières de la phase φ .

γ - Définition de la variance : v

Nombre de paramètres intensifs indépendants que l'on doit fixer pour déterminer l'état d'équilibre du système (et les grandeurs physiques associées).

Soit v la variance : on dit que le système est v -variant

Propriété :

Admise (cf Chimie)

$$v = C + 2 - \varphi$$

Nb de constituants χ T et P Nb de phases

Pour le corps pur : $C = 1$ Soit

$$v = 3 - \varphi$$

Exemples concrets :

Nous considérons ici un fluide d'équation d'état :

$$f(T, P, V_m) = 0$$

● Σ monophasé :

$$v = ?$$

=> système divariant

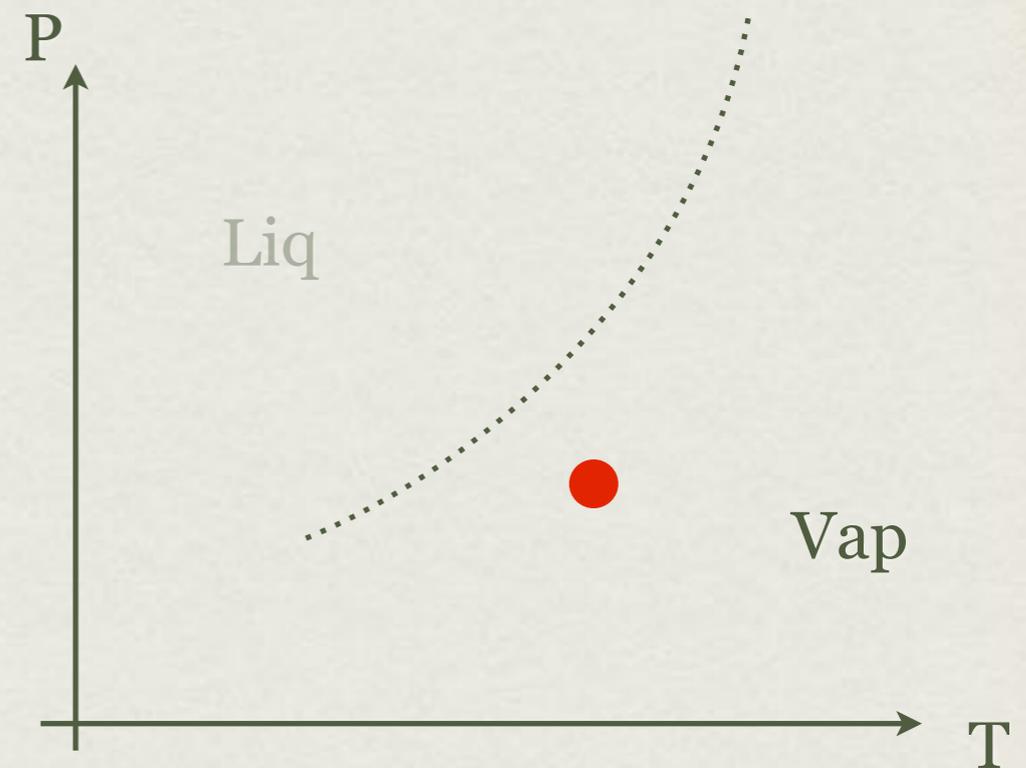


Il faut donc fixer deux variables d'état intensives indépendantes pour déterminer les grandeurs physiques de l'état d'équilibre

$$U_m(\text{vap}) = U_m(\text{vap})(T, P) \quad \text{ou} \quad U_m(\text{vap}) = U_m(\text{vap})(T, V_m)$$

$$H(\text{vap}) = H(\text{vap})(T, P)$$

$$S_{\text{mol}}(\text{vap}) = S_{\text{mol}}(\text{vap})(U_m(\text{vap}), V_m)$$

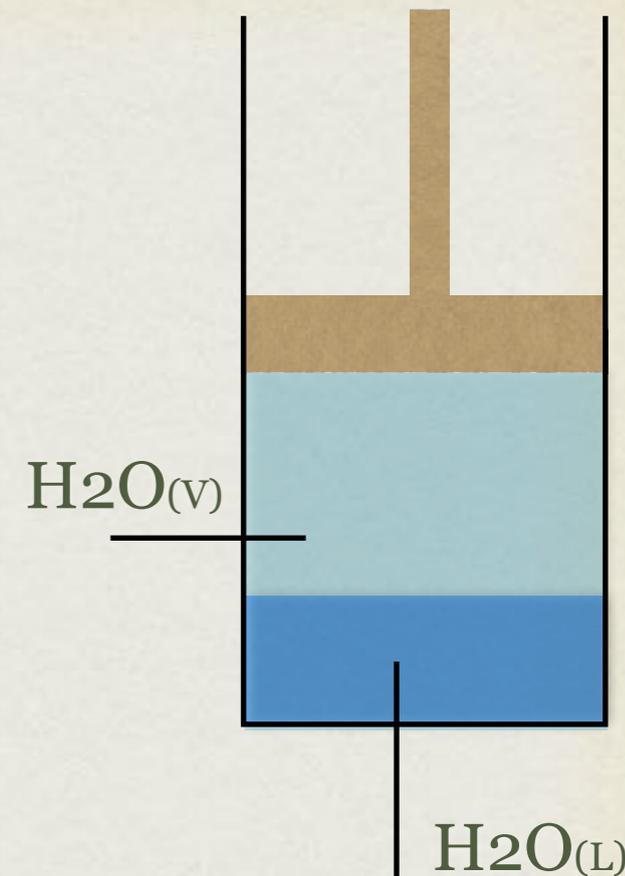


● Σ diphasé :

$$V =$$

=> système monovariant

Il suffit donc ici de fixer une unique variable d'état intensive pour déterminer les grandeurs physiques de l'état d'équilibre



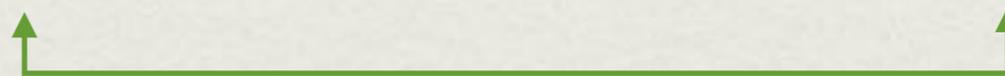
$$U_m(\text{vap}) = U_m(\text{vap})(T)$$

ou

$$U_m(\text{vap}) = U_m(\text{vap})(P)$$

$$U_m(\text{Liq}) = U_m(\text{Liq})(T)$$

$$U_m(\text{Liq}) = U_m(\text{Liq})(P)$$



$$P = f(T)$$

Il existe donc une relation supplémentaire entre les variables d'état :

→ du type $P = f(T)$

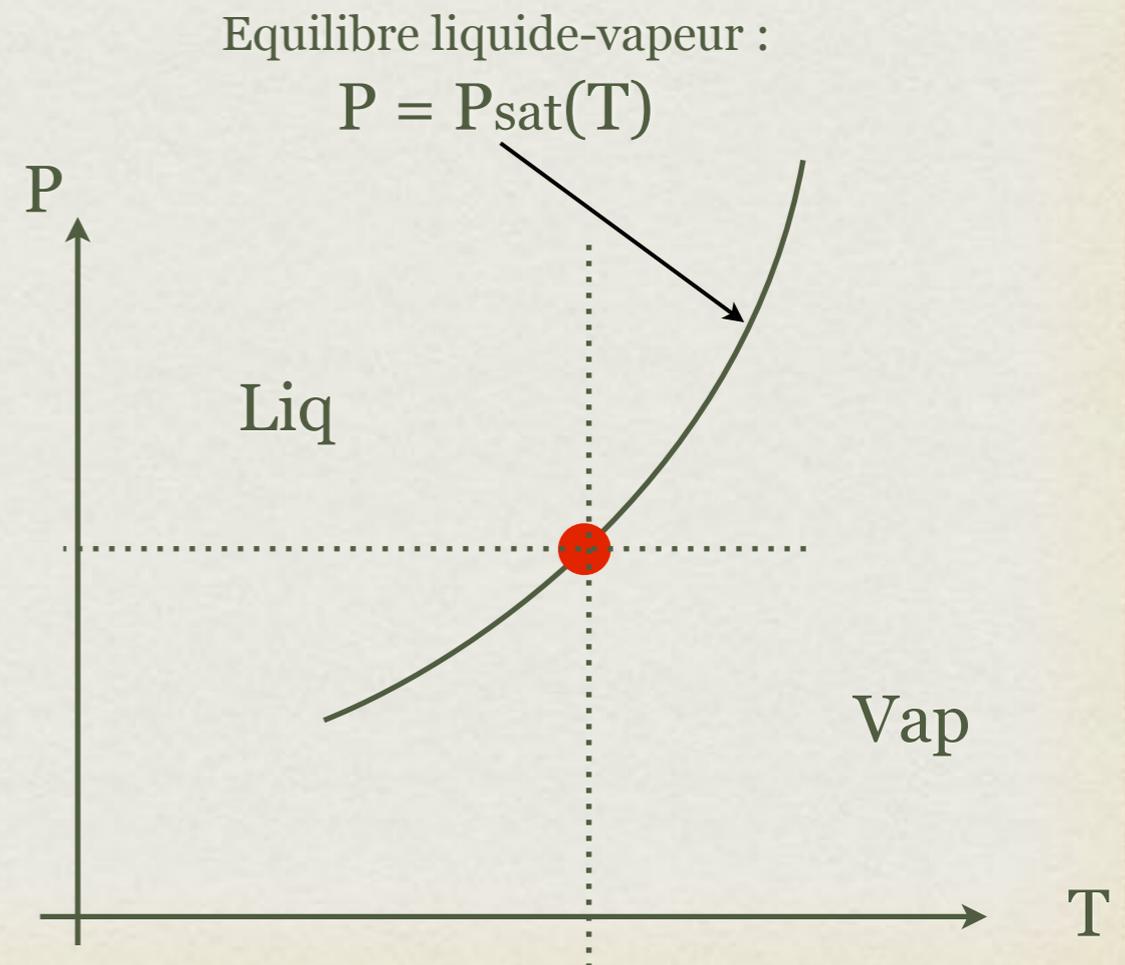
Il existe donc une relation supplémentaire entre les variables d'état :

→ du type $P = f(T)$

Sur cet exemple, c'est l'équilibre liquide-vapeur : $P = P_{\text{sat}}(T)$

Sur la ligne $P = f(T)$, le changement d'état est en train de se faire, les deux phases sont présentes.

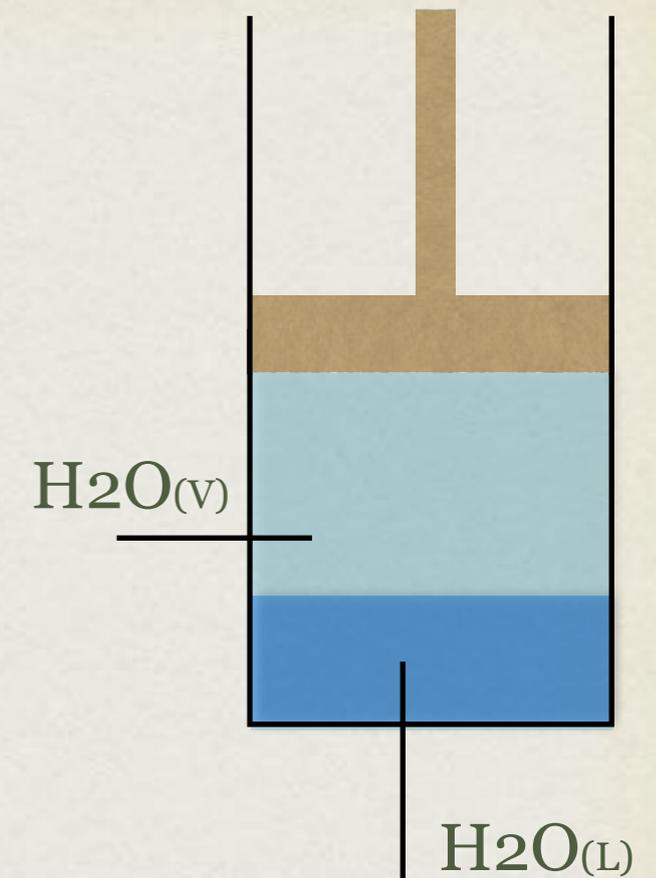
Si l'on sort de la ligne $P = f(T)$, l'équilibre est rompu et on retrouve une phase homogène.



Si on tente de comprimer ou de détendre le gaz à T fixée,



des molécules s'échangent entre les deux phases pour maintenir la pression cste.



Tant qu'il reste une goutte de liquide ou une bulle de vapeur cette relation est vérifiée :



L'échange de particules entre les deux phases le permet

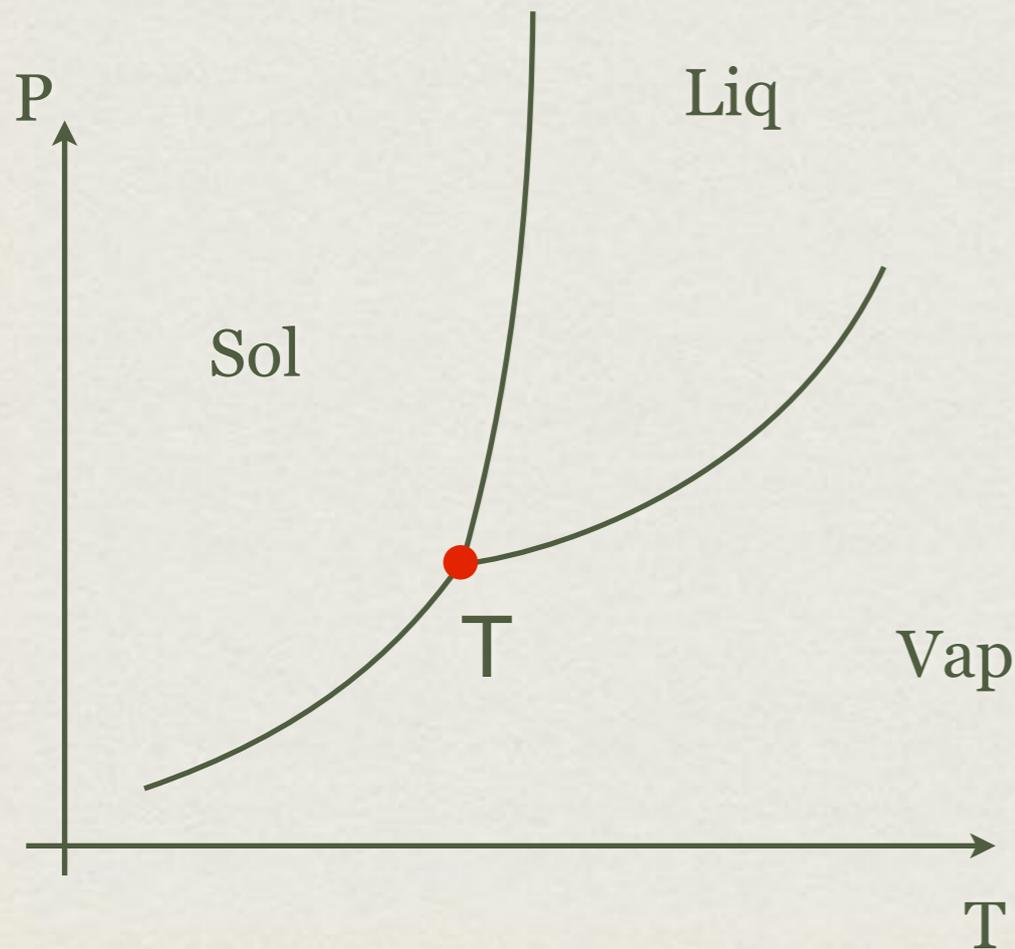
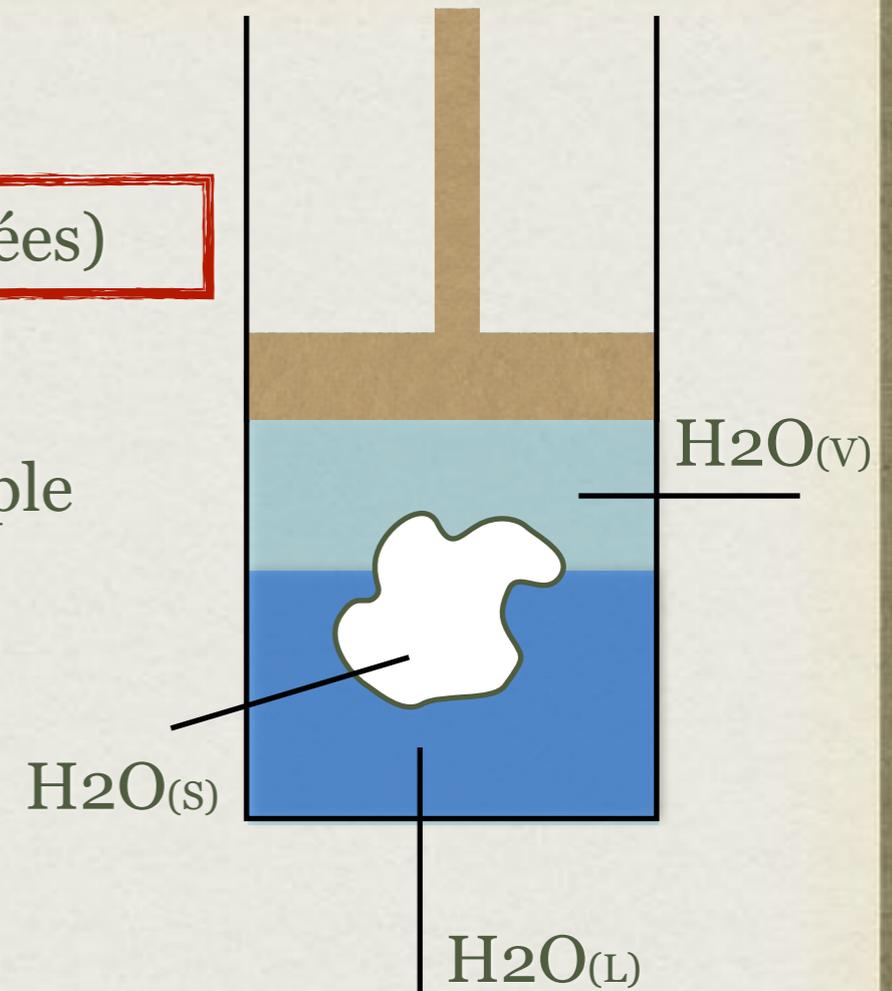
La pression reste fixée à $P = P_{\text{sat}}(T)$: pression de vapeur saturante

● Σ triphasé : $v =$

P, T sont une propriété du corps pur. (Doivent être mesurées)

$U_m(\text{Vap})$, $U_m(\text{Liq})$ et $U_m(\text{Sol})$
 $S_m(\text{Vap})$, $S_m(\text{Liq})$ et $S_m(\text{Sol})$

sont fixées au point triple

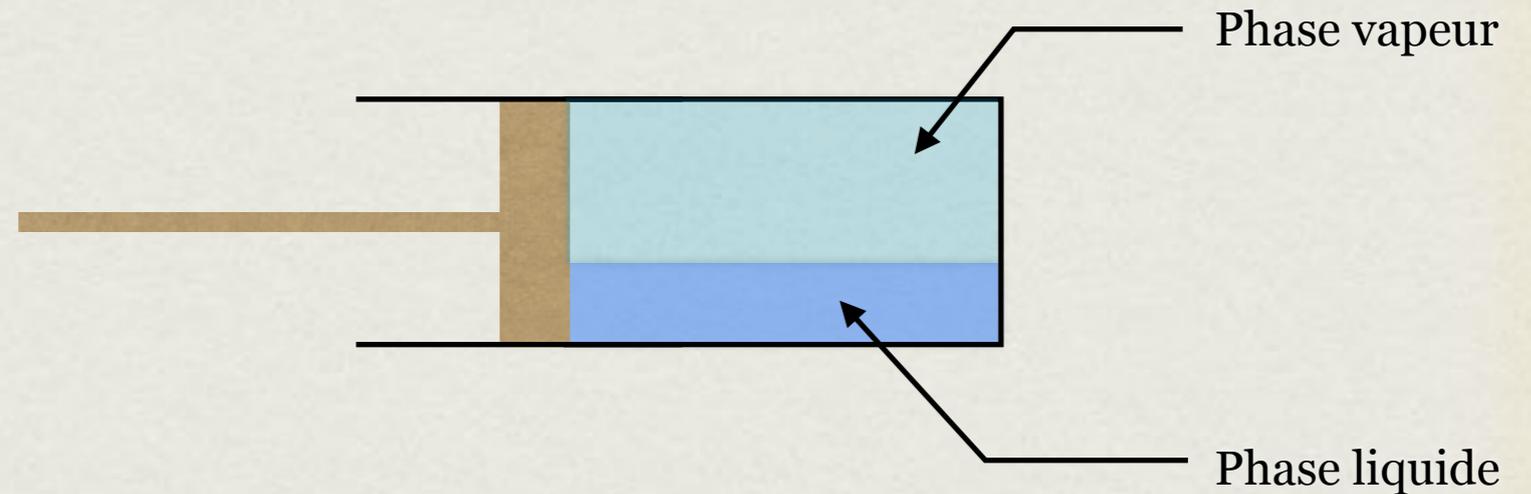


Si le volume change, le système peut là aussi s'adapter en échangeant des particules entre les phases, pour maintenir P et T fixées.

Toute variation de P ou T modifiera l'équilibre et fera disparaître une phase voire deux !

- 2 -Les isothermes d'Andrews

Expérience :



$m = \text{cte}$: système fermé de volume variable

- On mesure l'évolution de la pression en fonction du volume massique pour une température fixée :

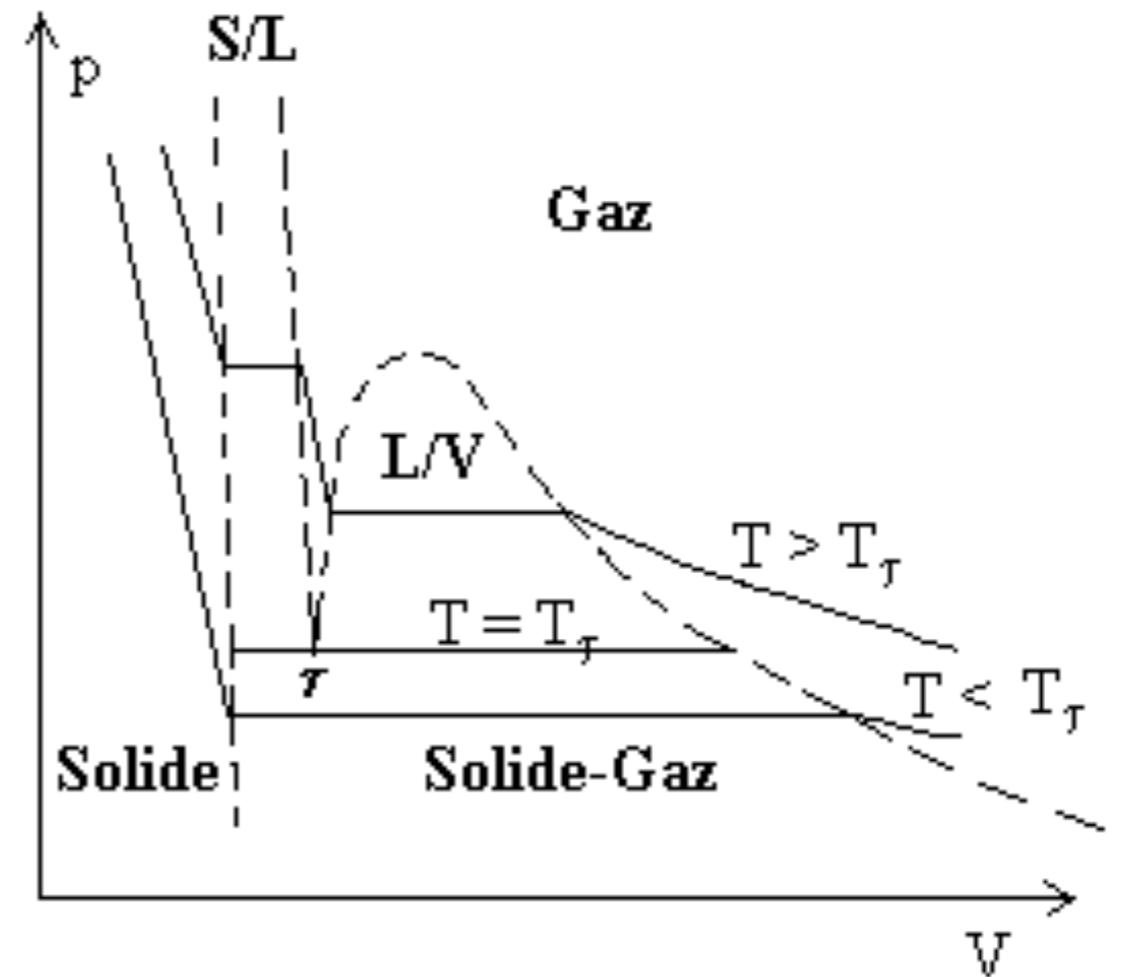
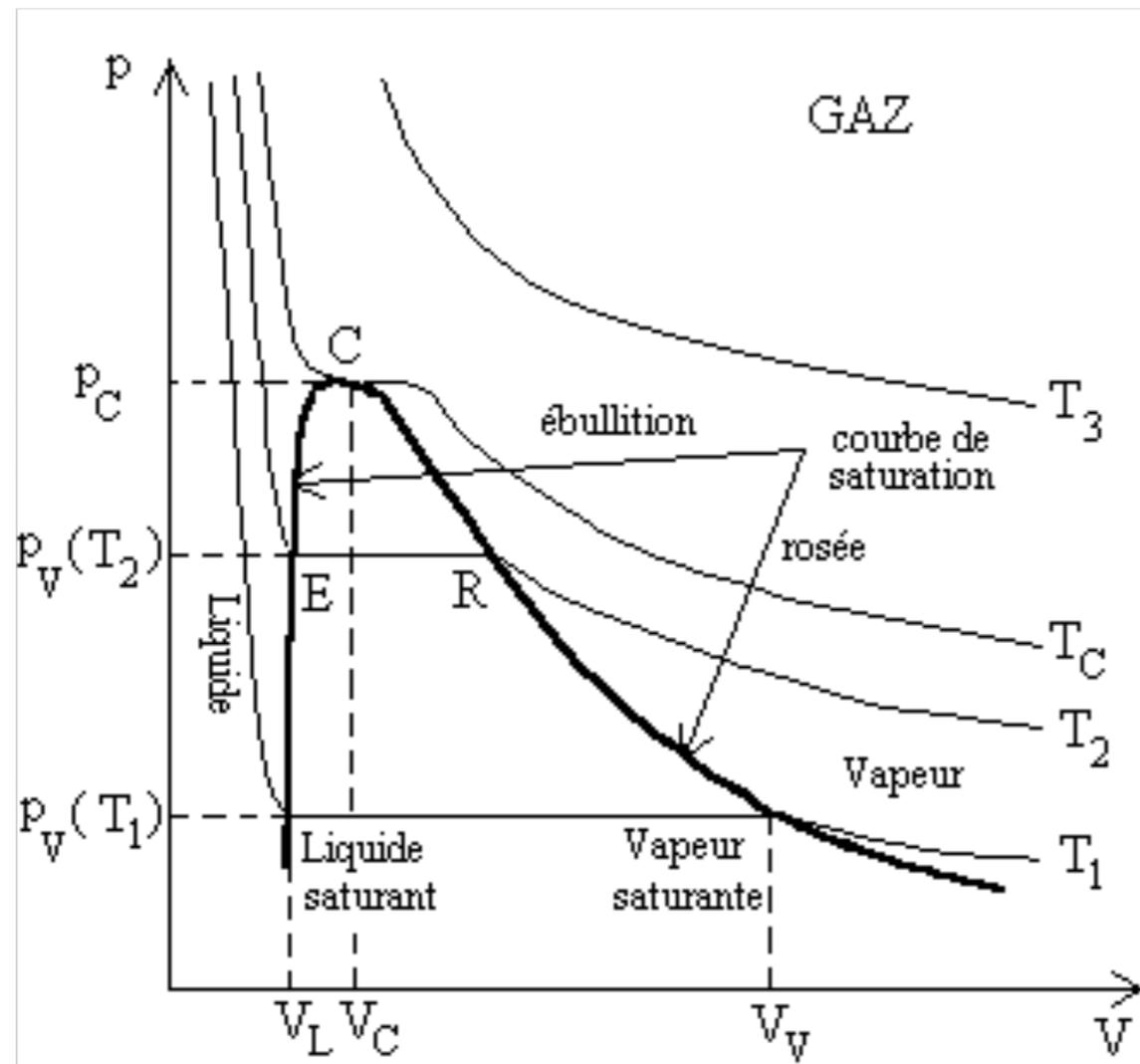
T : Système thermostaté par un fluide en circulation autour de l'enceinte.

P : Pression du système mesurée par un manomètre.

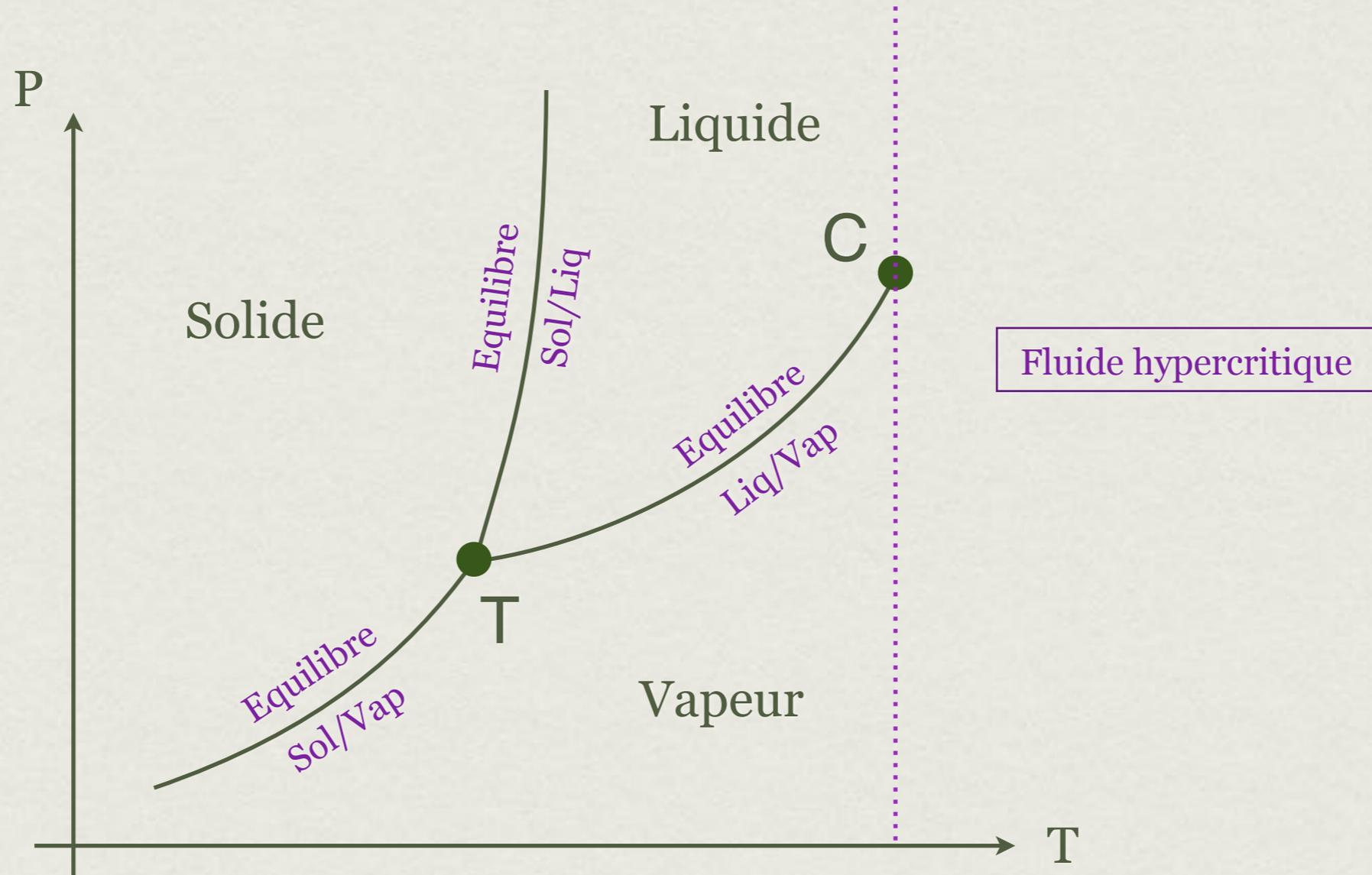
$V_m = V/m$: Système fermé de volume variable V.

- On reproduit cette expérience pour différentes valeurs de la température.

Diagramme de Clapeyron des isothermes d'Andrews :



- 3 -Le diagramme Pression-Température (P-T)



Deux points particuliers ressortent de ces observations

Ce phénomène se produit pour tous les fluides usuels :

	T_c	P_c
H ₂ O	647,2	218
O ₂	154,3	49,7
CO ₂	304,1	729
N ₂	162,2	33,49

(En kelvin)

(En bar)

Le «point» triple :

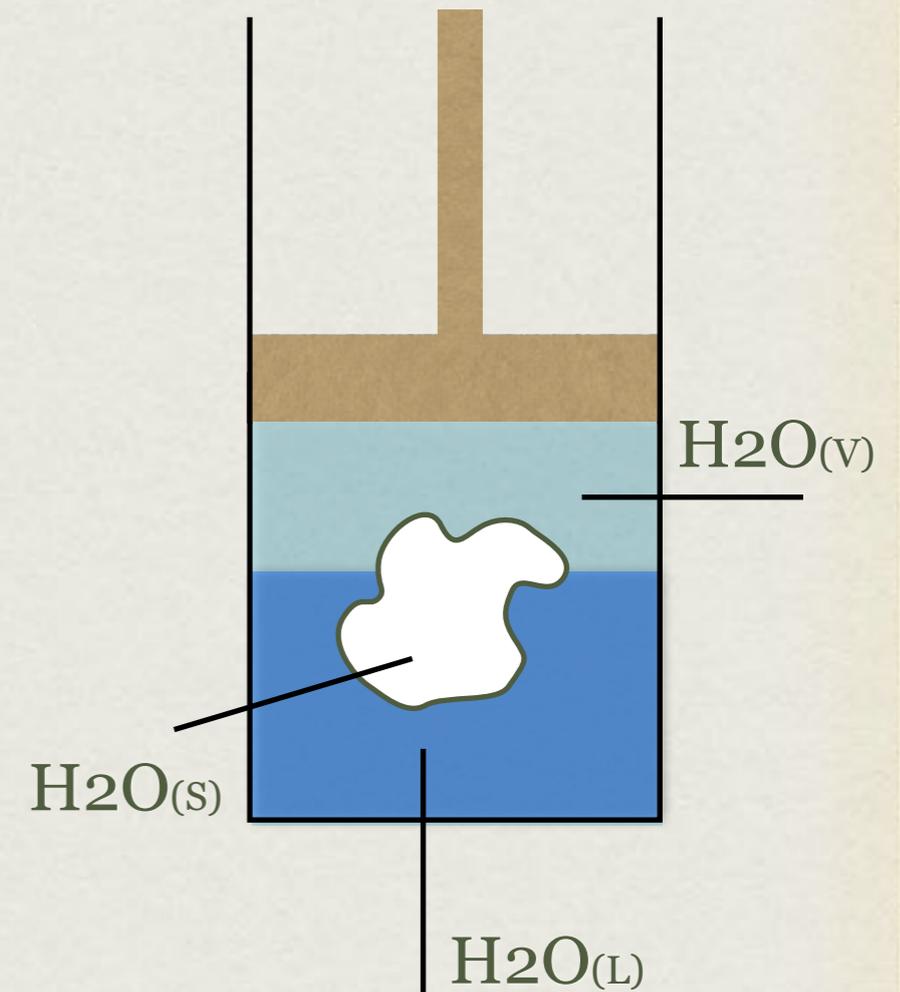
RQ : Ce n'est en fait pas un point
mais un segment à P et T fixées.

	T_T	P_T
H ₂ O	273,15	6,1 E-3
O ₂	54,36	1,5 E-3
CO ₂	216,6	5,1
N ₂	63,2	0,125

(En kelvin)

(En bar)

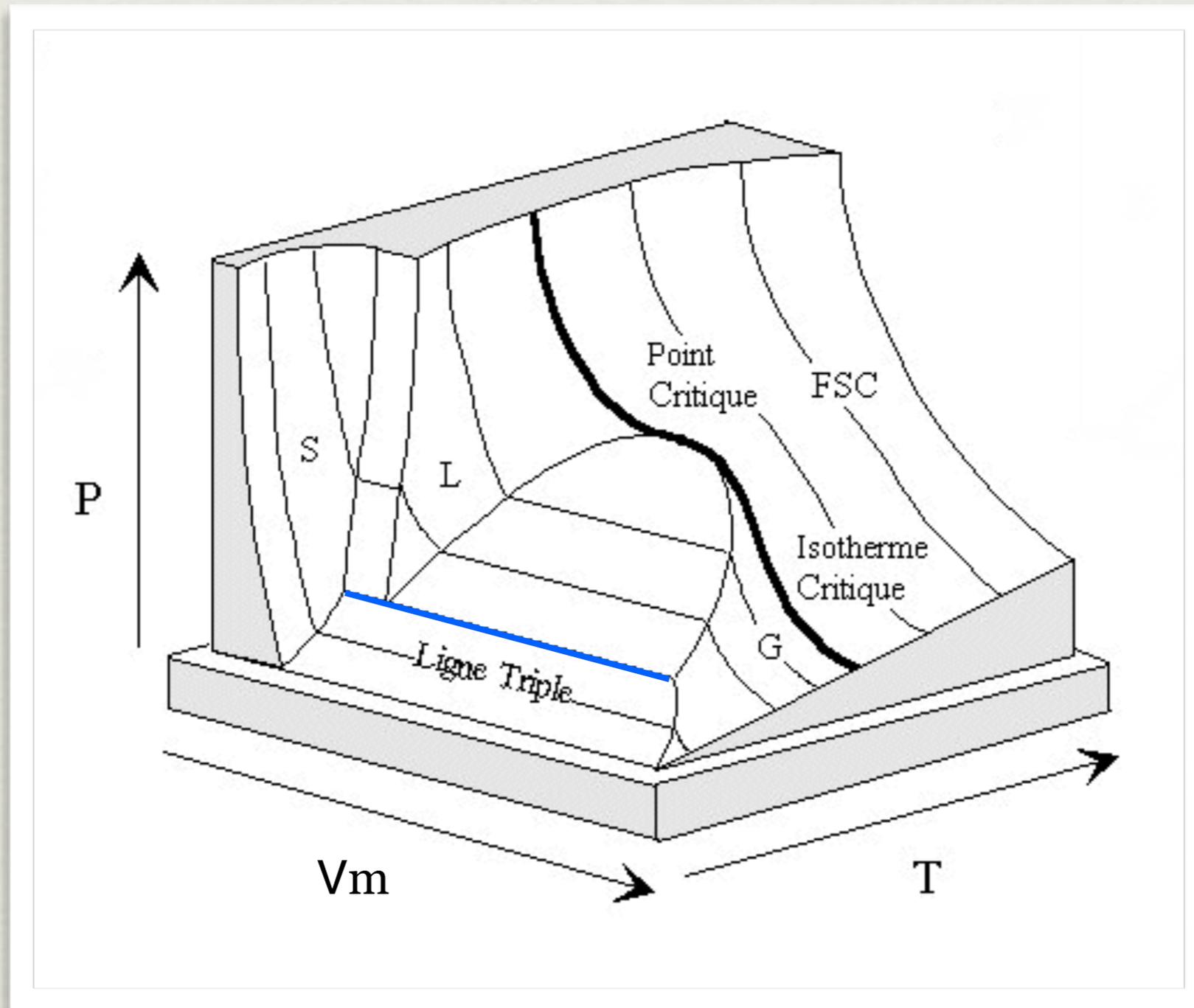
Exemple :

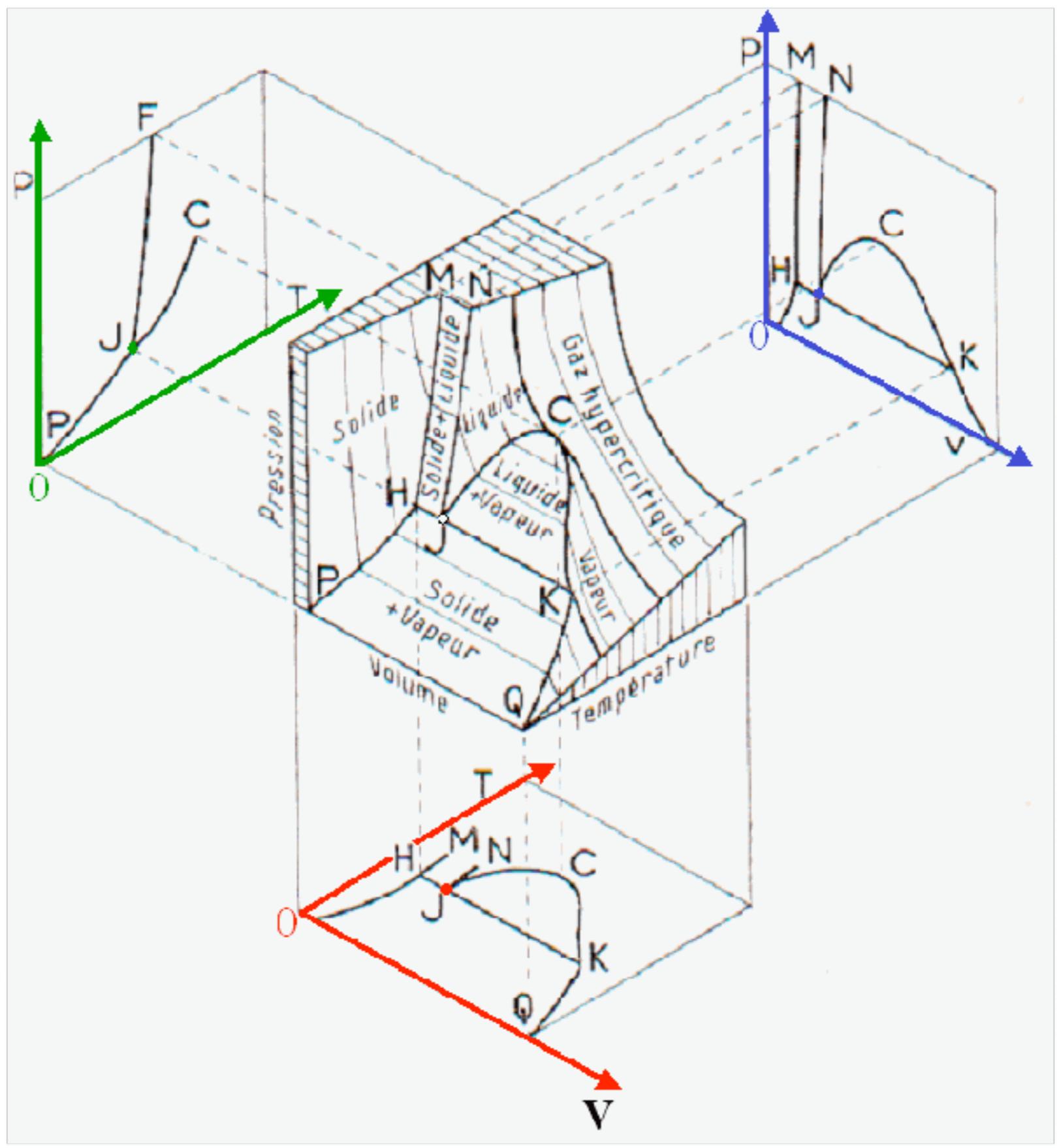


- 4 - Surface caractéristique d'un corps pur

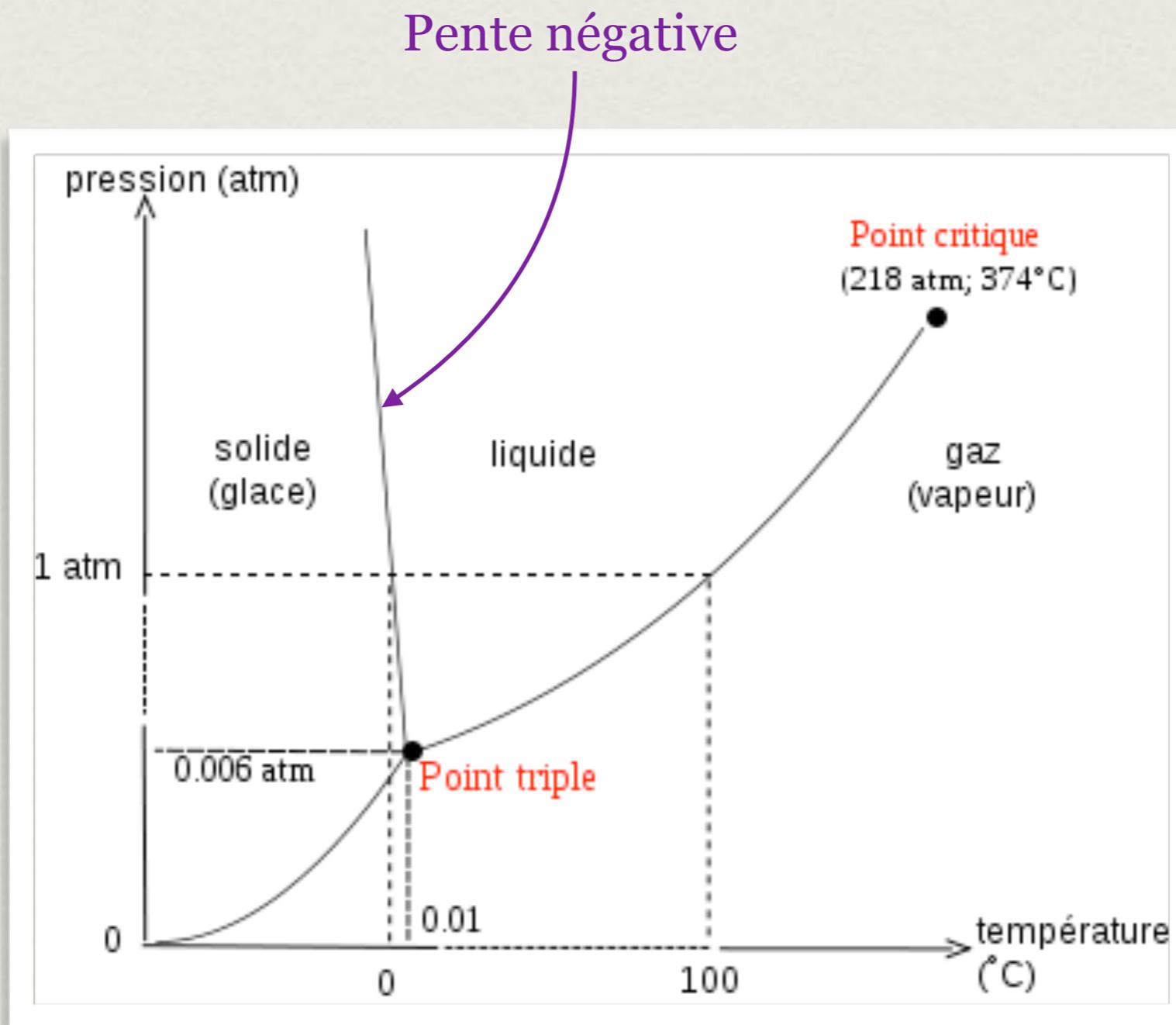
L'équation d'état $f(T,P,V_m)=0$ peut se représenter sous la forme $P(V_m,T)$

→ en 3D c'est donc une surface.



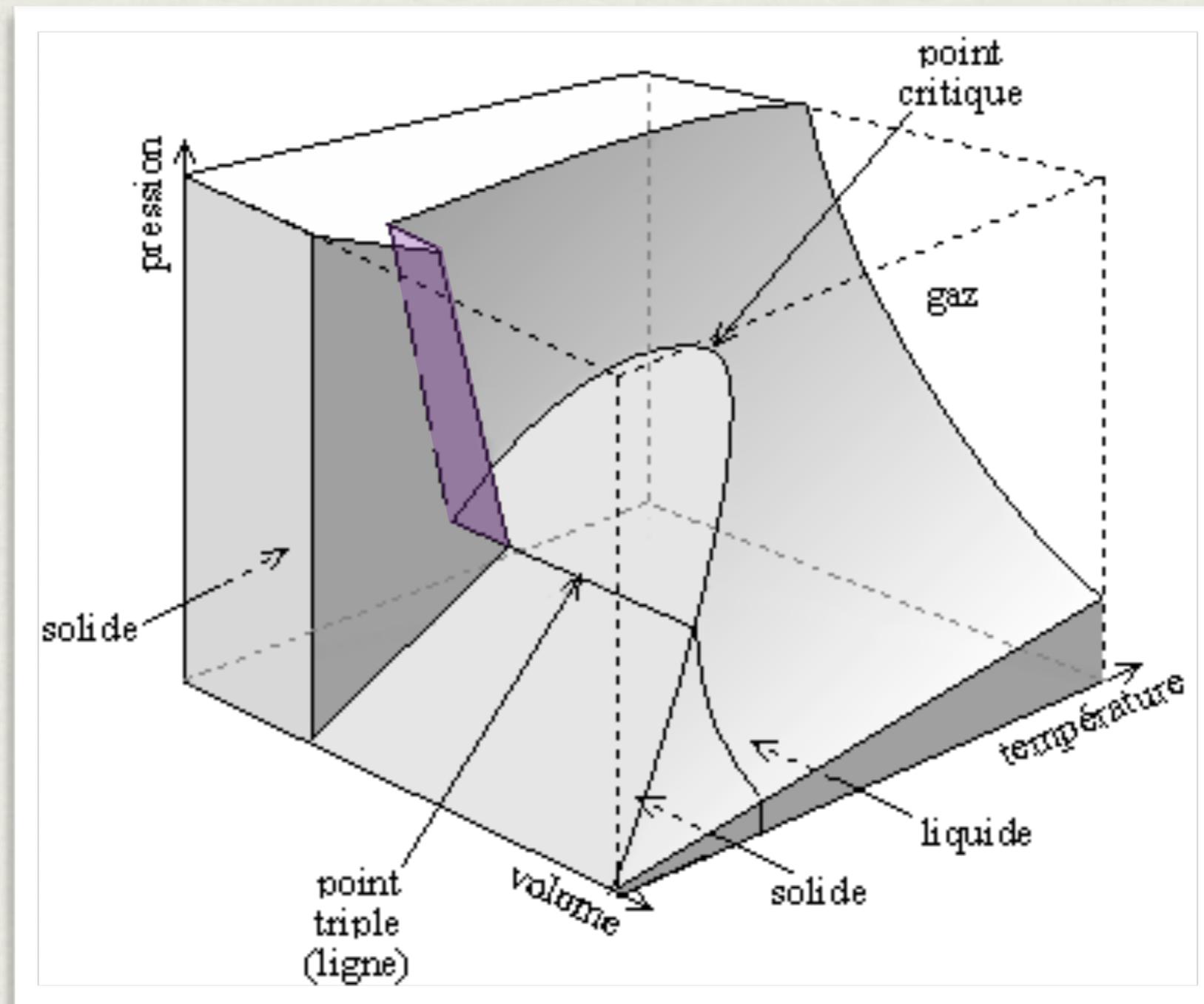


Cas particulier de l'eau :

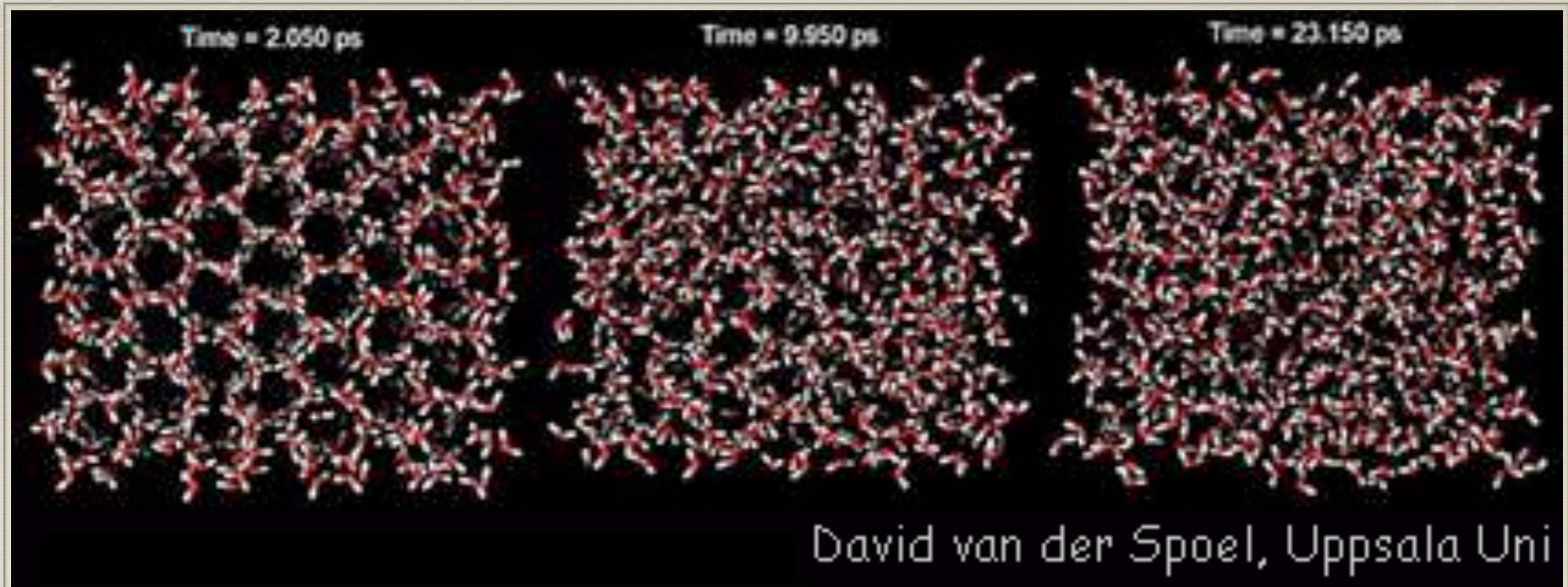


Comment l'expliquer ?

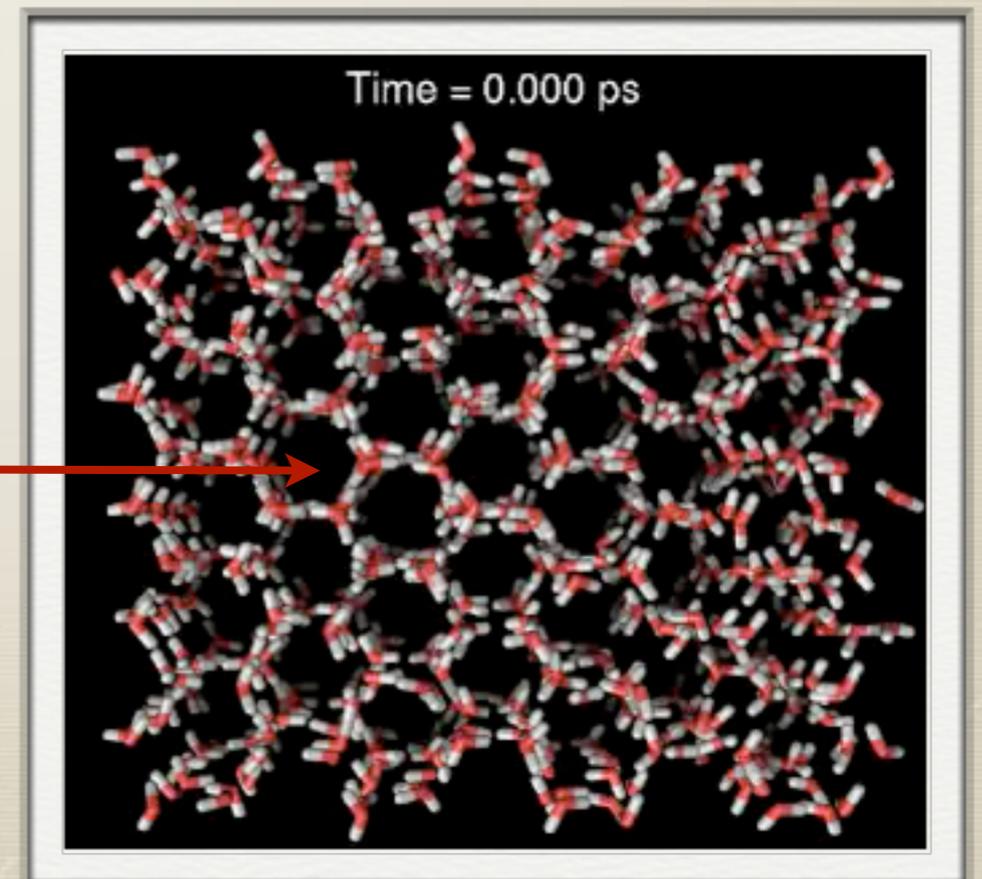
Surface caractéristique de l'eau



Propriété : Le volume massique de l'eau glacée est supérieur à celui de l'eau liquide



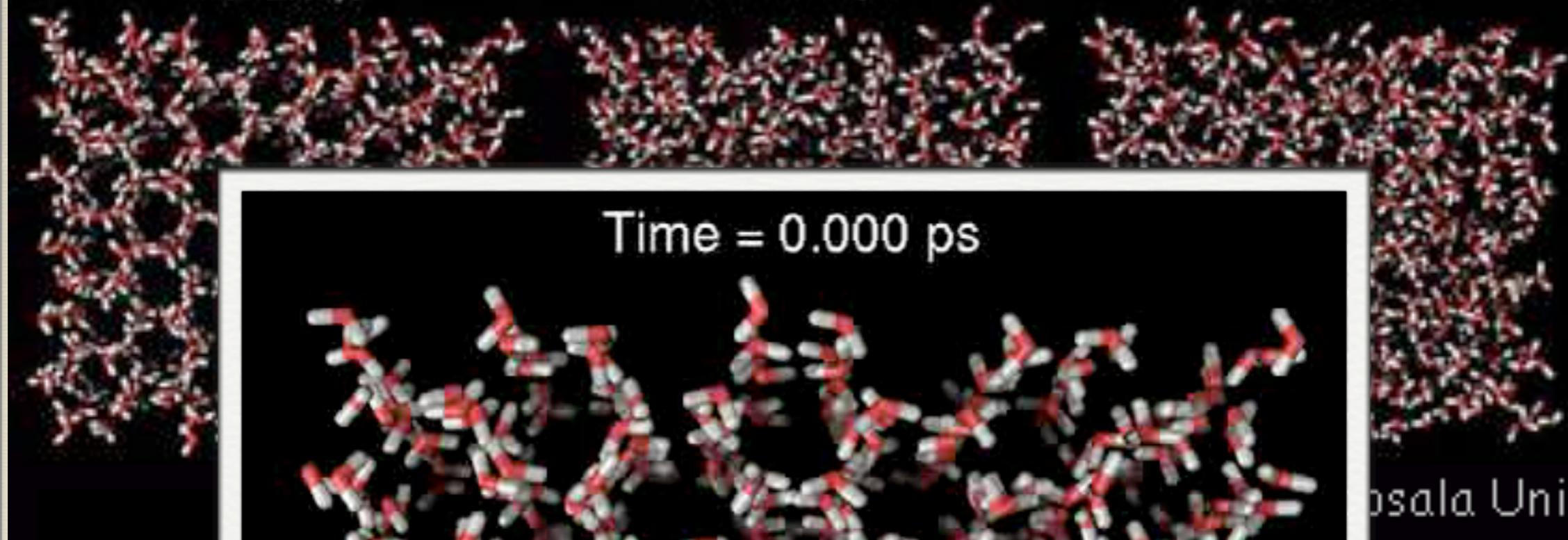
Sous forme de glace beaucoup
de place est perdue



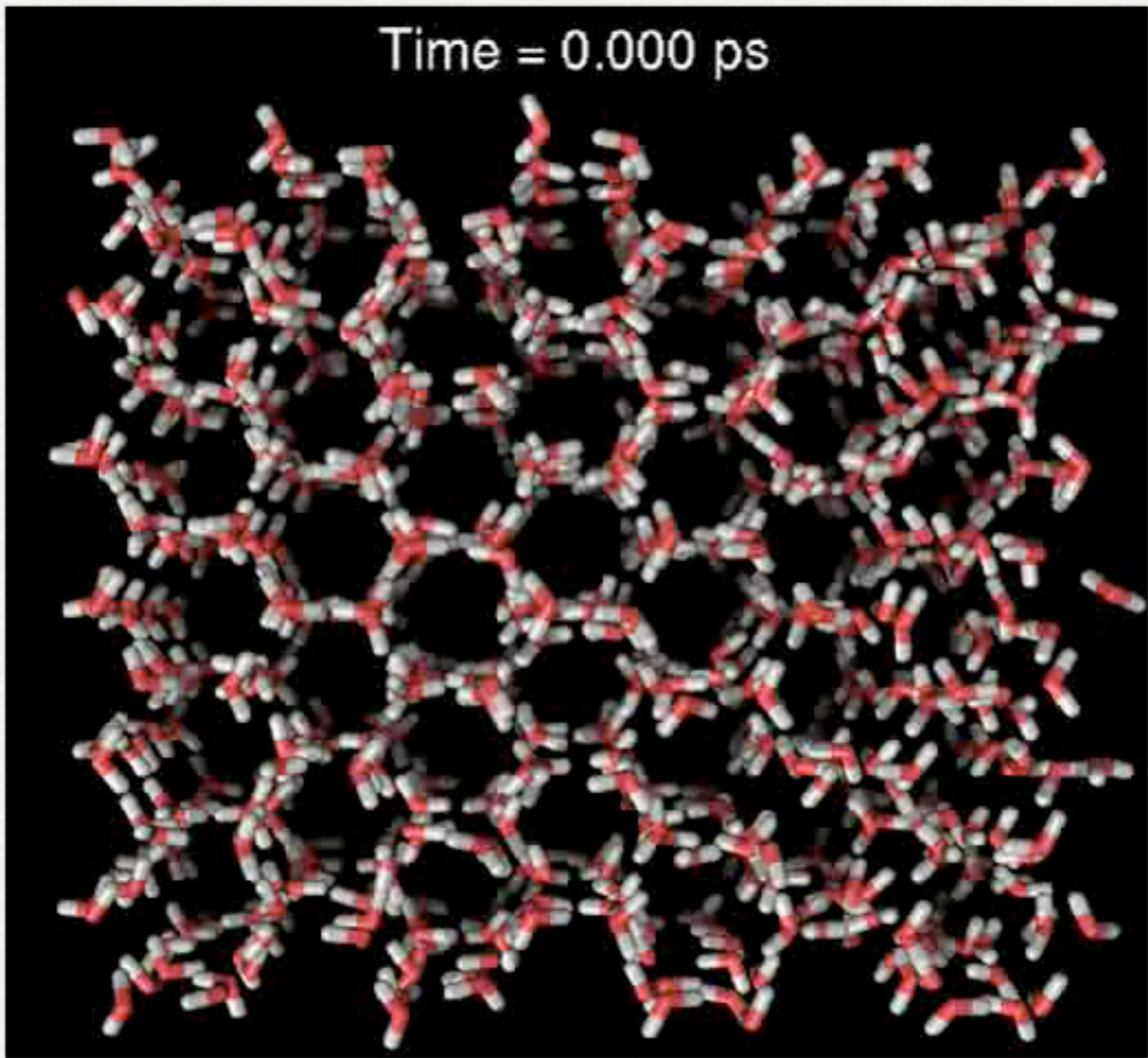
Time = 2.050 ps

Time = 9.950 ps

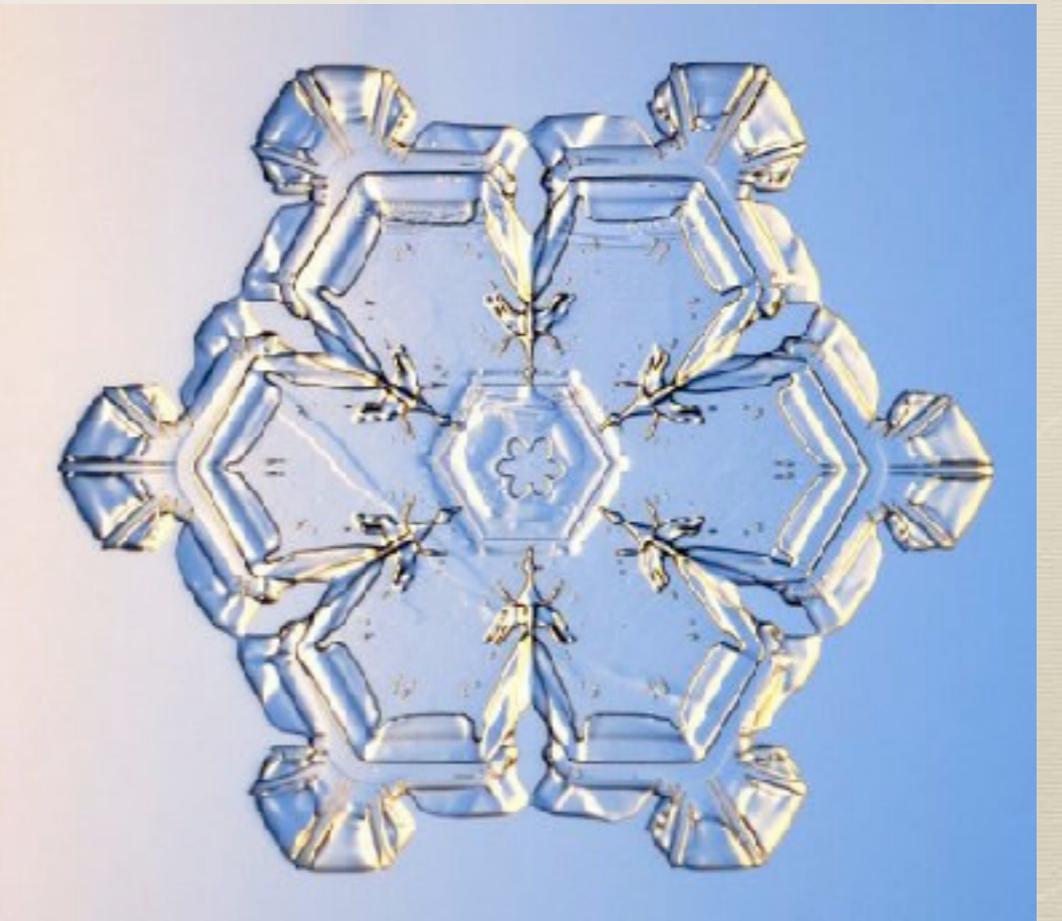
Time = 23.150 ps



Time = 0.000 ps



osala Uni



II THERMODYNAMIQUE DES CHANGEMENTS D'ÉTATS

- Composition d'un mélange liquide-vapeur
- Enthalpie de changement d'état
- Entropie de changement d'état
- Application à la transformation liquide-vapeur
- Le réfrigérateur
- Retour sur les machines thermiques

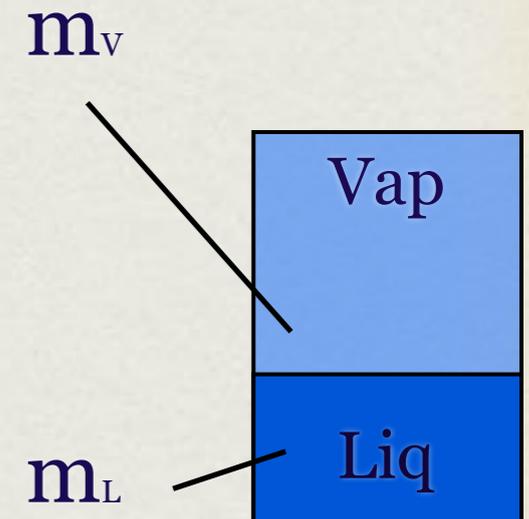
Ne pas noter

- 1 - Composition d'un mélange liquide-vapeur

Définition :

On appelle titre massique d'une phase :

$$X_{\varphi} \equiv \frac{m_{(\varphi)}}{m}$$

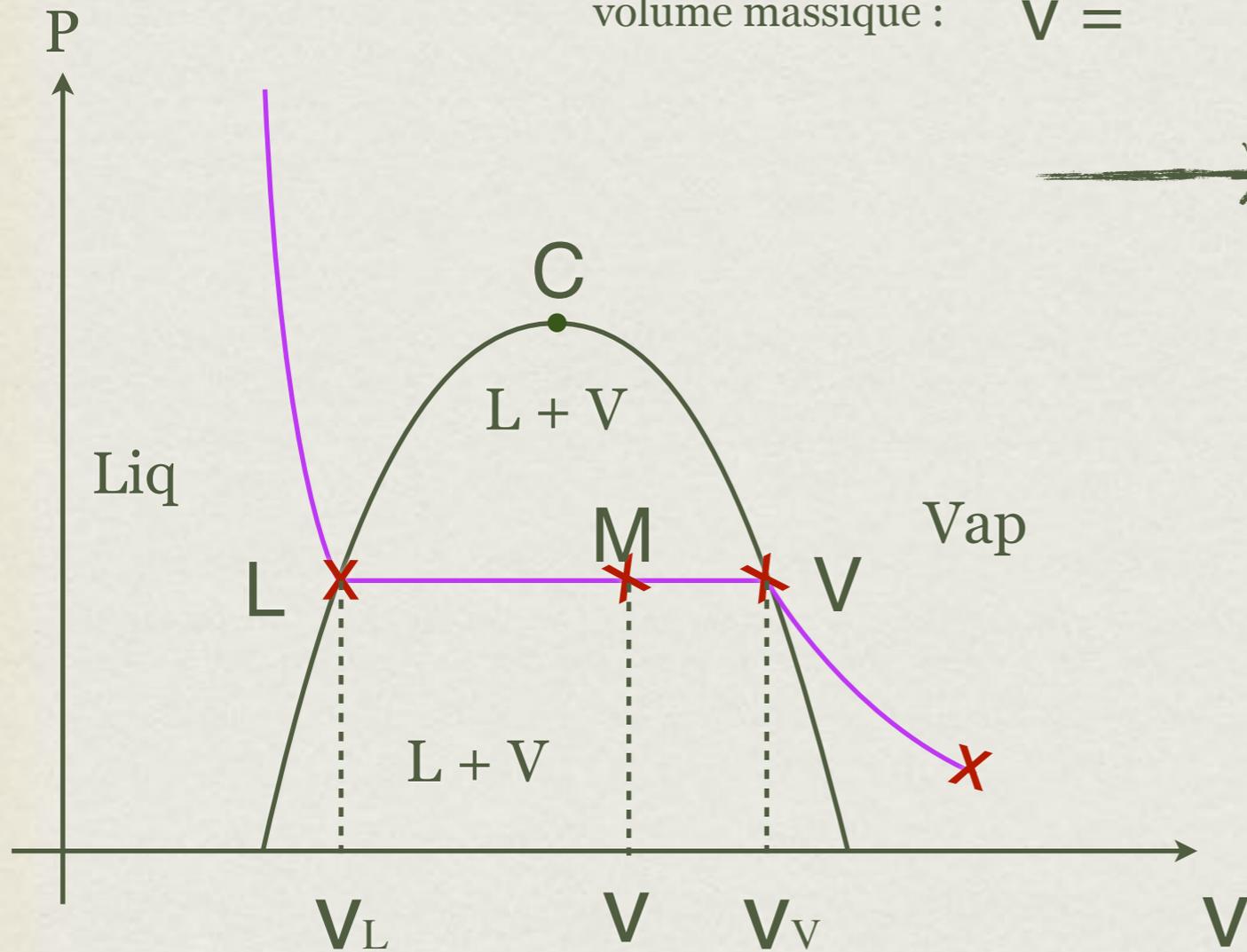


- a - En utilisant l'extensivité, écrire la masse totale à partir de celle des phases
- b - Utiliser la définition du titre massique pour en déduire la relation suivante :

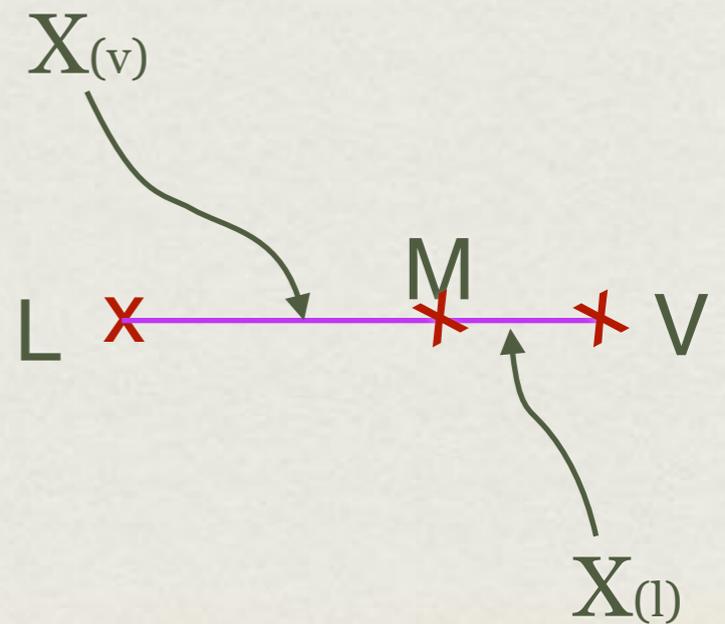
$$X_{(l)} + X_{(v)} = 1$$

$$V =$$

volume massique : $V =$



Théorème des moments :



$$X_{(v)} =$$

$$X_{(l)} =$$

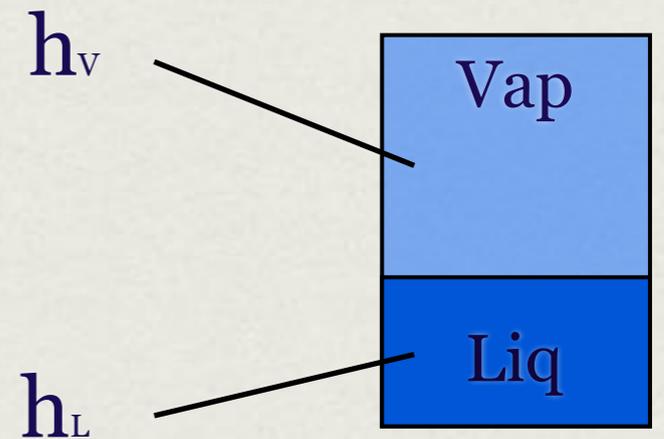
- a - En utilisant l'extensivité, écrire le volume total à partir de ceux des phases
- b - Utiliser la définition du volume massique pour exprimer le volume de chaque phase en fonction de leurs masses respectives. On fera de même pour le système dans son ensemble en utilisant le volume massique du système global et la masse totale m .
- c - En déduire l'expression du volume massique du système en fonction de ceux des phases ainsi que des fractions massiques
- d - A partir de la relation entre les fractions massiques, ré-exprimer le volume massique global en fonction de $X(\text{vap})$ seule ou bien de $X(\text{liq})$ seule.
- e - En déduire les théorèmes des moments, c-à-d les fractions massiques $X(\text{vap})$ ou $X(\text{liq})$ exprimées uniquement à l'aide des différents volumes massiques.

- 2 -Enthalpie de changement d'état

$$H =$$

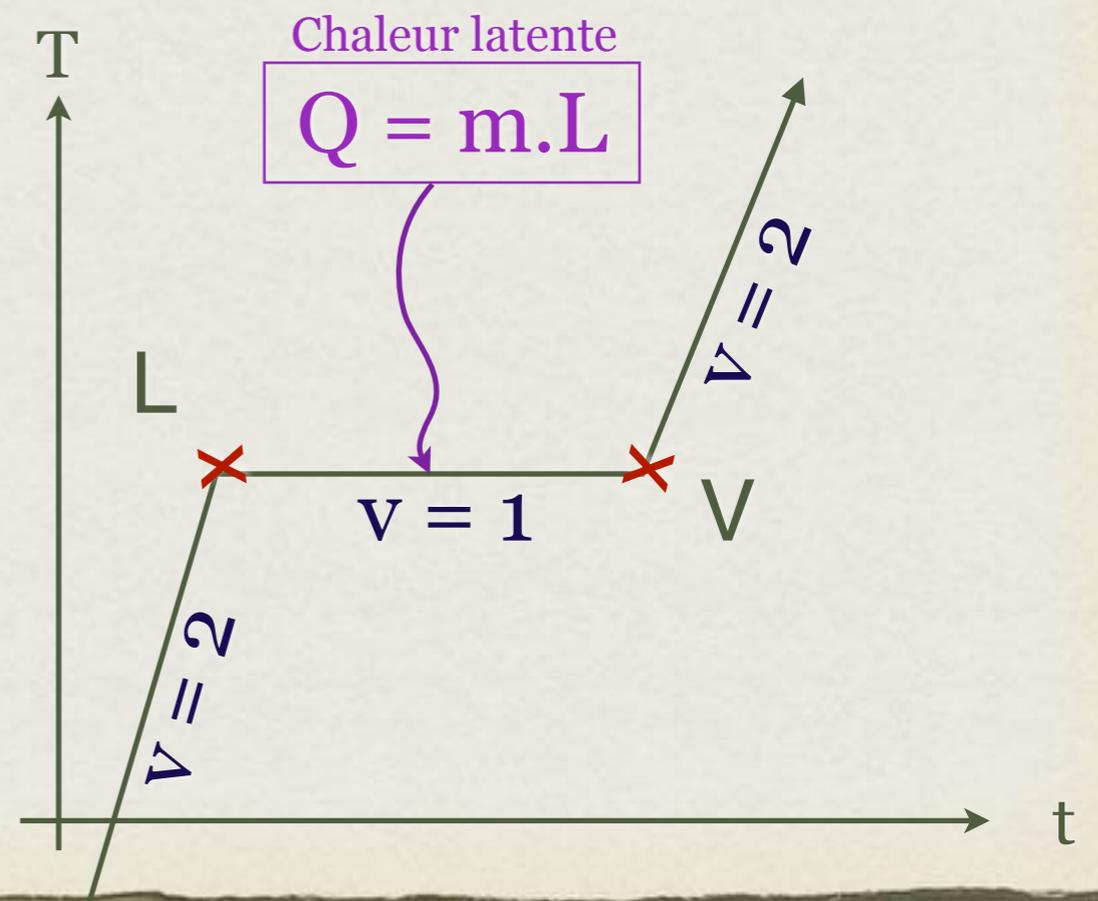
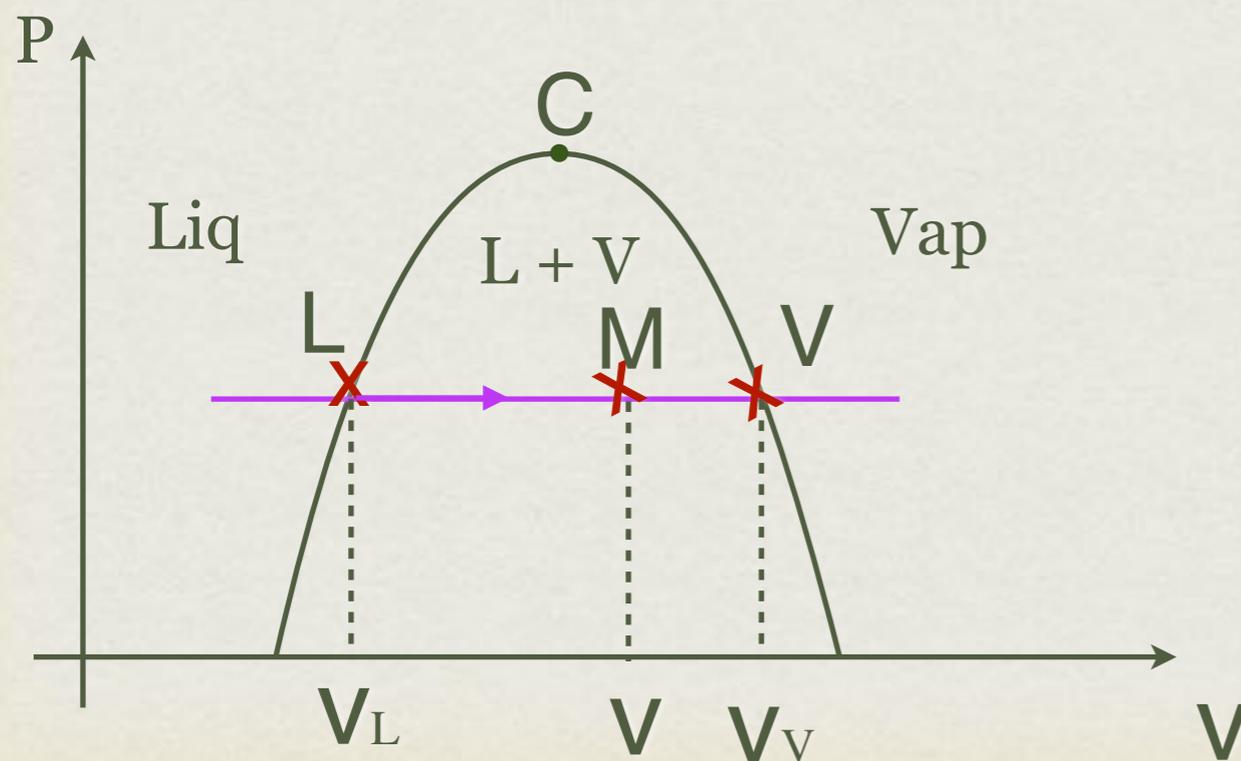
— En classe —

$$h =$$



Chaleur latente :

On considère la Tf° de changement d'état isobare suivante :



- a - En utilisant l'extensivité, écrire l'enthalpie totale à partir de celles des phases
- b - Utiliser la définition de l'enthalpie massique pour exprimer l'enthalpie de chaque phase en fonction de leurs masses respectives. On fera de même pour le système dans son ensemble en utilisant l'enthalpie massique du système global et la masse totale m .
- c - En déduire l'expression de l'enthalpie massique du système en fonction de celles des phases ainsi que des fractions massiques.
- d - En déduire l'enthalpie en fonction de la position sur le palier.
[c-à-d en fonction de $X(\text{vap})$].

Autres théorèmes des moments :

- d - A partir de la relation entre les fractions massiques, ré-exprimer l'enthalpie massique globale en fonction de $X(\text{vap})$ seule ou bien de $X(\text{liq})$ seule.
- e - En déduire les théorèmes des moments, c-à-d les fractions massiques $X(\text{vap})$ ou $X(\text{liq})$ exprimées uniquement à l'aide des différentes enthalpies massiques.

→ Quelle chaleur apporter pour réaliser le changement d'état ?

$Q =$

Définition générale de l'enthalpie de changement d'état :

On appelle **enthalpie massique de changement d'état** ou **chaleur latente massique** :

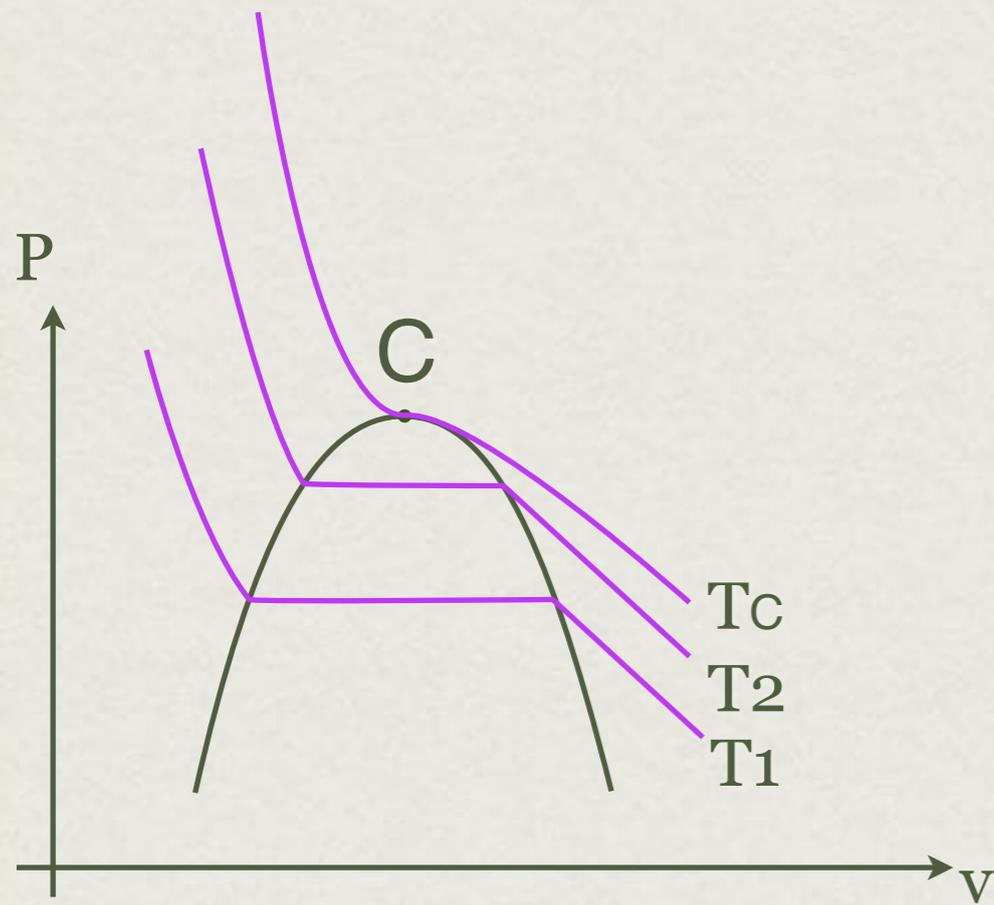
$$L_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}(T) \equiv h_{\varphi_2}(T) - h_{\varphi_1}(T)$$

(J.kg⁻¹)

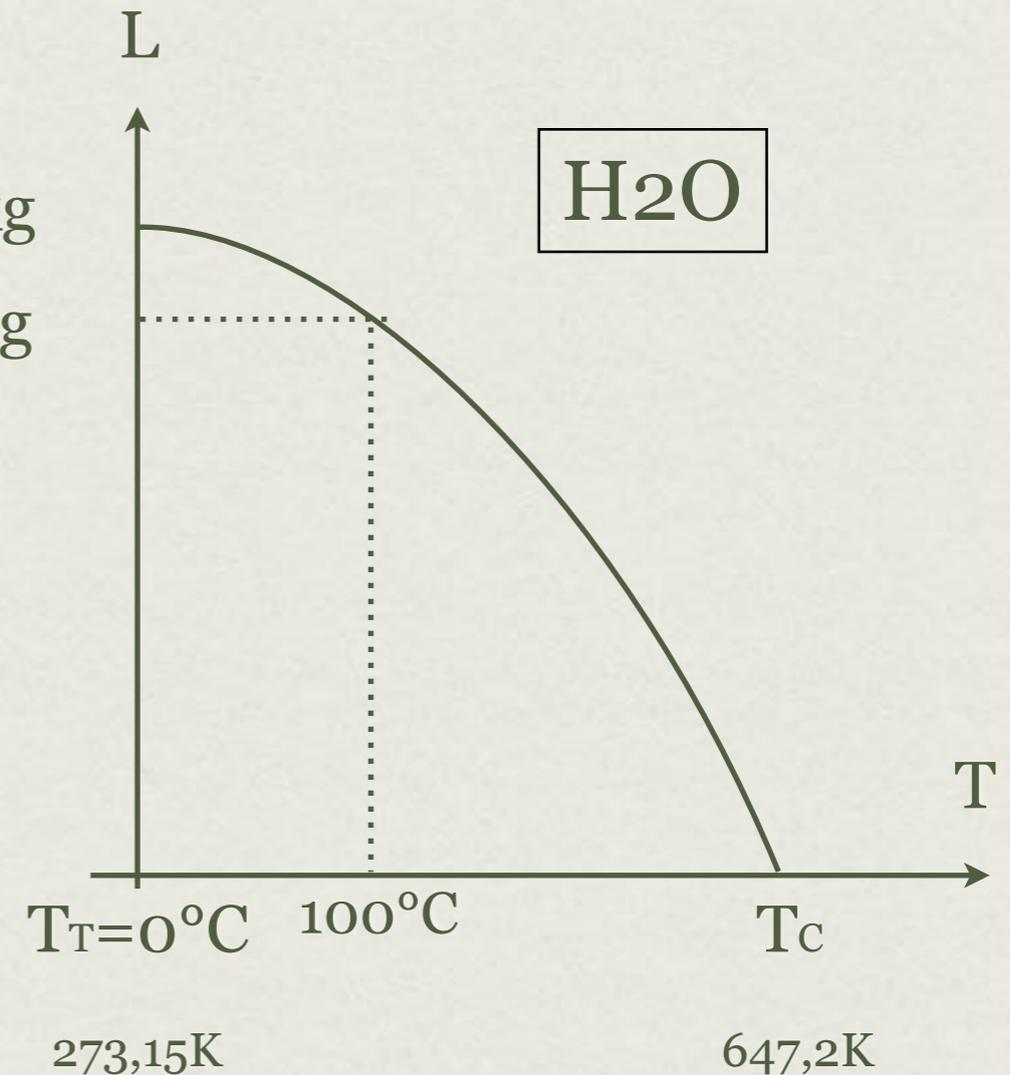
Ex : H₂O $L_{L \rightarrow V}(273) = 2470 \text{ kJ} / \text{kg}$

Il faut apporter énormément d'énergie pour rompre les interactions stabilisantes de la phase liquide.

La chaleur latente massique est une fonction de la température :



2470 kJ/kg
2257 kJ/kg



Enthalpie sur le palier de changement d'état :

$$h(T, X_v) =$$

— En classe —

- 3 -Entropie de changement d'état

$$S =$$

$$s =$$

— En classe —

On reprend la Tf° isobare de changement d'état : Liquide -> Vapeur

$$dS =$$

— En classe —

Hyp : Tf° réversible !

$$\Delta S =$$

Entropie sur le palier de changement d'état :

$$s(T, X_v) =$$

- a - En utilisant l'extensivité, écrire l'entropie totale à partir de celles des phases
- b - Utiliser la définition de l'entropie massique pour exprimer l'entropie de chaque phase en fonction de leurs masses respectives. On fera de même pour le système dans son ensemble en utilisant l'entropie massique du système global et la masse totale m .
- c - En déduire l'expression de l'entropie massique du système en fonction de celles des phases ainsi que des fractions massiques.
- d - En déduire l'entropie en fonction de la position sur le palier.
[c-à-d en fonction de $X(\text{vap})$].

Autres théorèmes des moments :

- d - A partir de la relation entre les fractions massiques, ré-exprimer l'entropie massique globale en fonction de $X(\text{vap})$ seule ou bien de $X(\text{liq})$ seule.
- e - En déduire les théorèmes des moments, c-à-d les fractions massiques $X(\text{vap})$ ou $X(\text{liq})$ exprimées uniquement à l'aide des différentes entropies massiques.

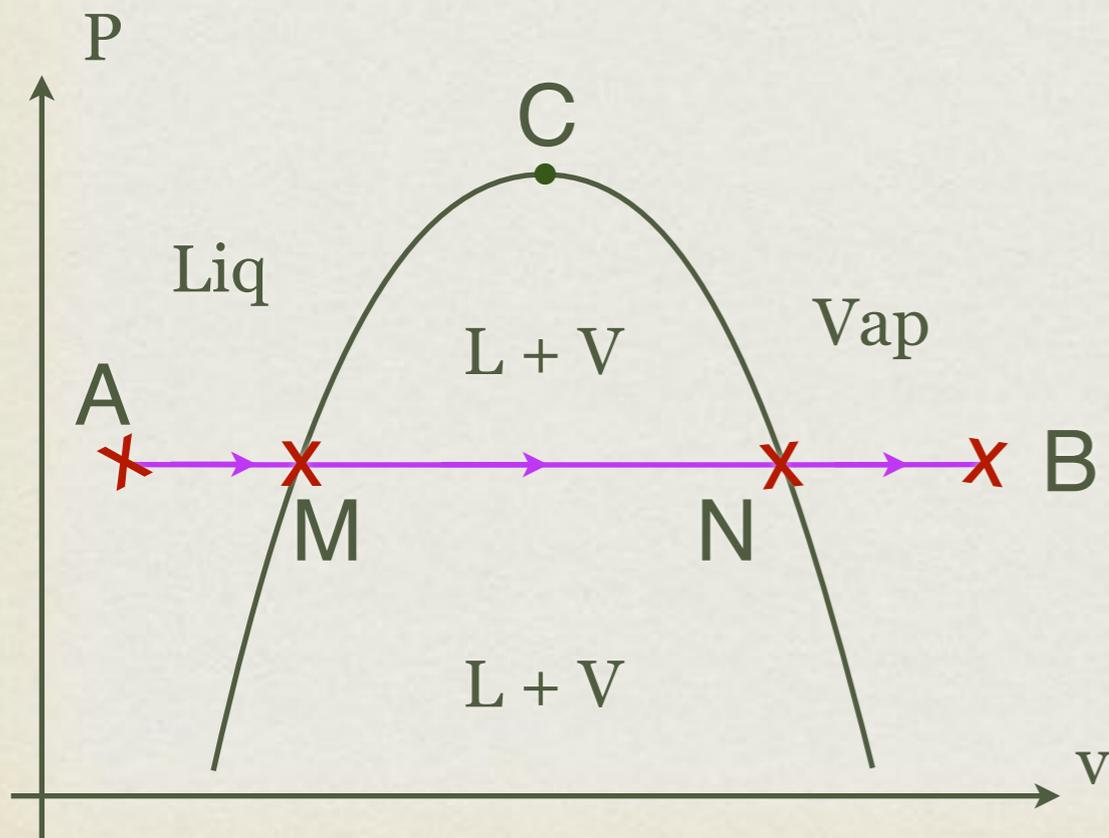
• 4 -Application à la transformation liquide-vapeur

On considère la T_f° de changement d'état suivante :



* Bilan d'enthalpie :

— En classe —



AN :

* Bilan d'entropie :

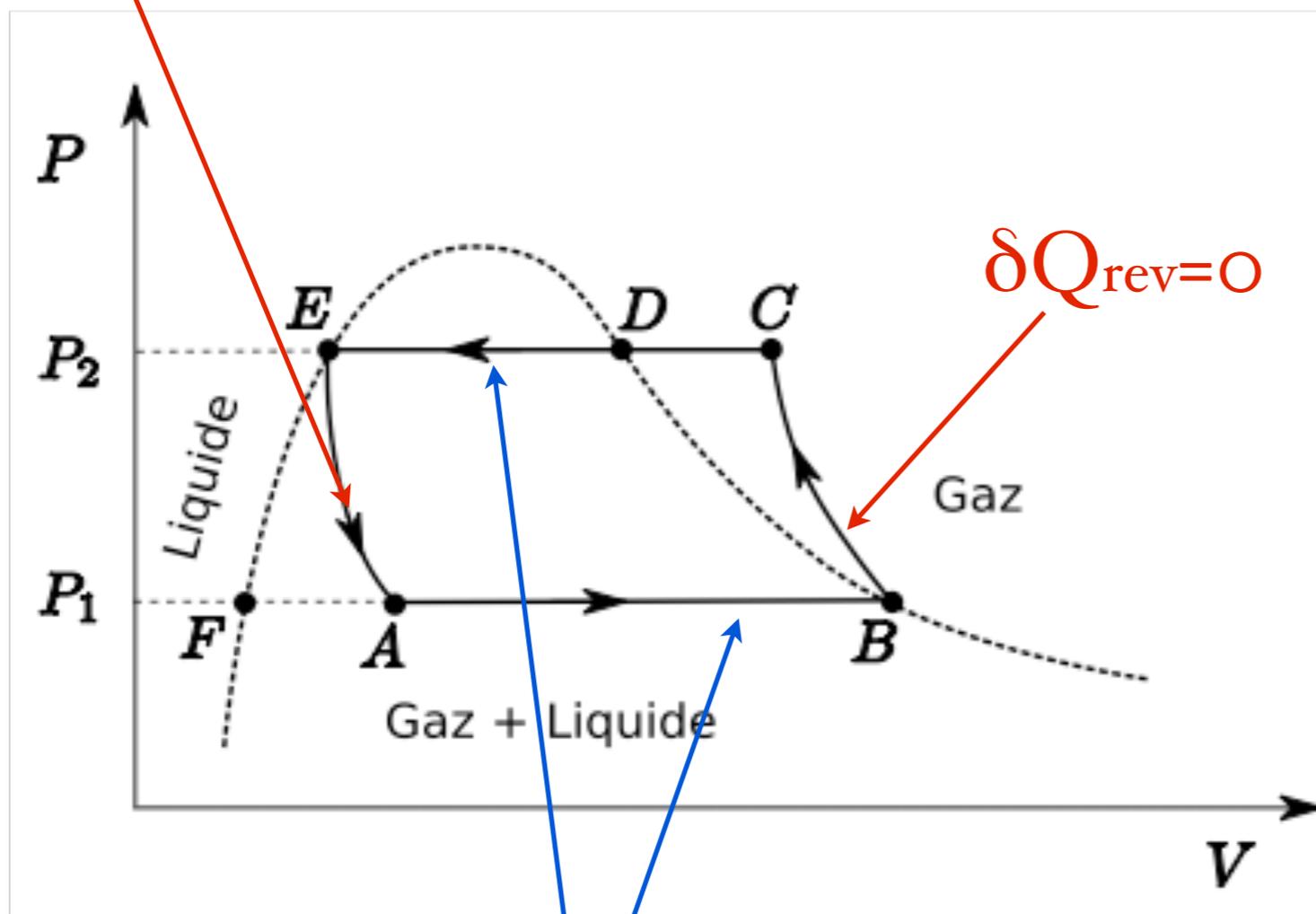
— En classe —

AN :

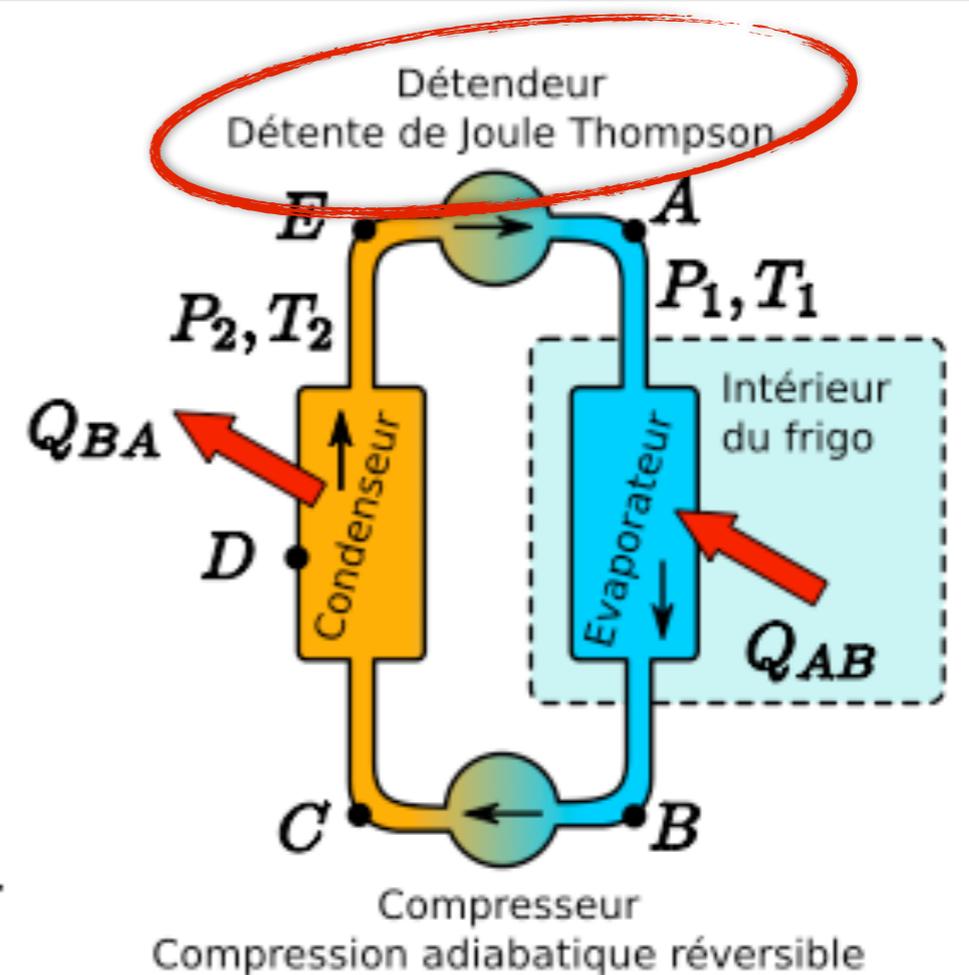
- 5 - Machine thermodynamique réelle : le réfrigérateur

$$\delta Q_{\text{irrev}} = 0$$

$$\delta Q_{\text{rev}} = 0$$

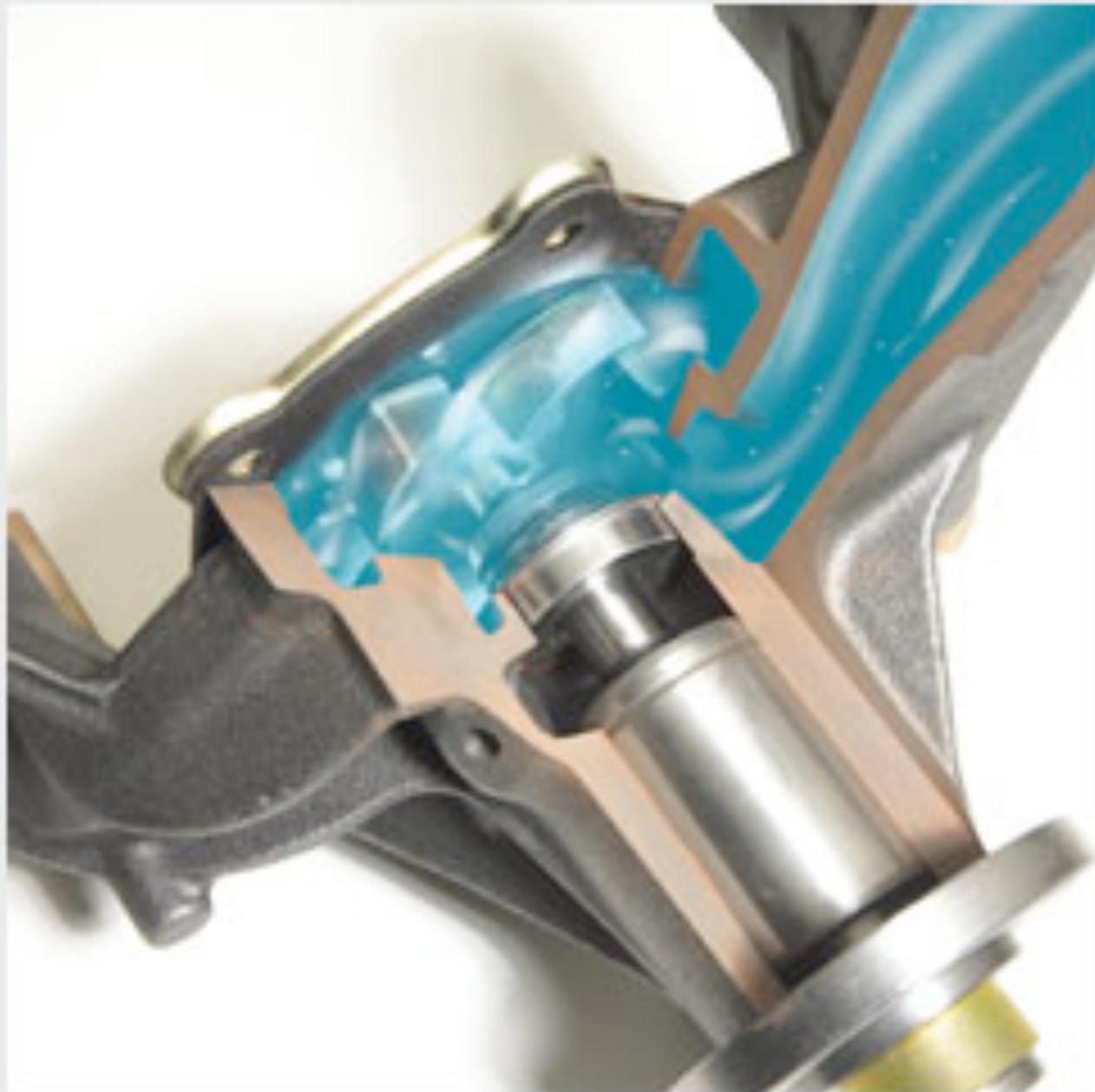


Changements d'état



- **6 - Bilan pour un système ouvert**

Systemes de pompage

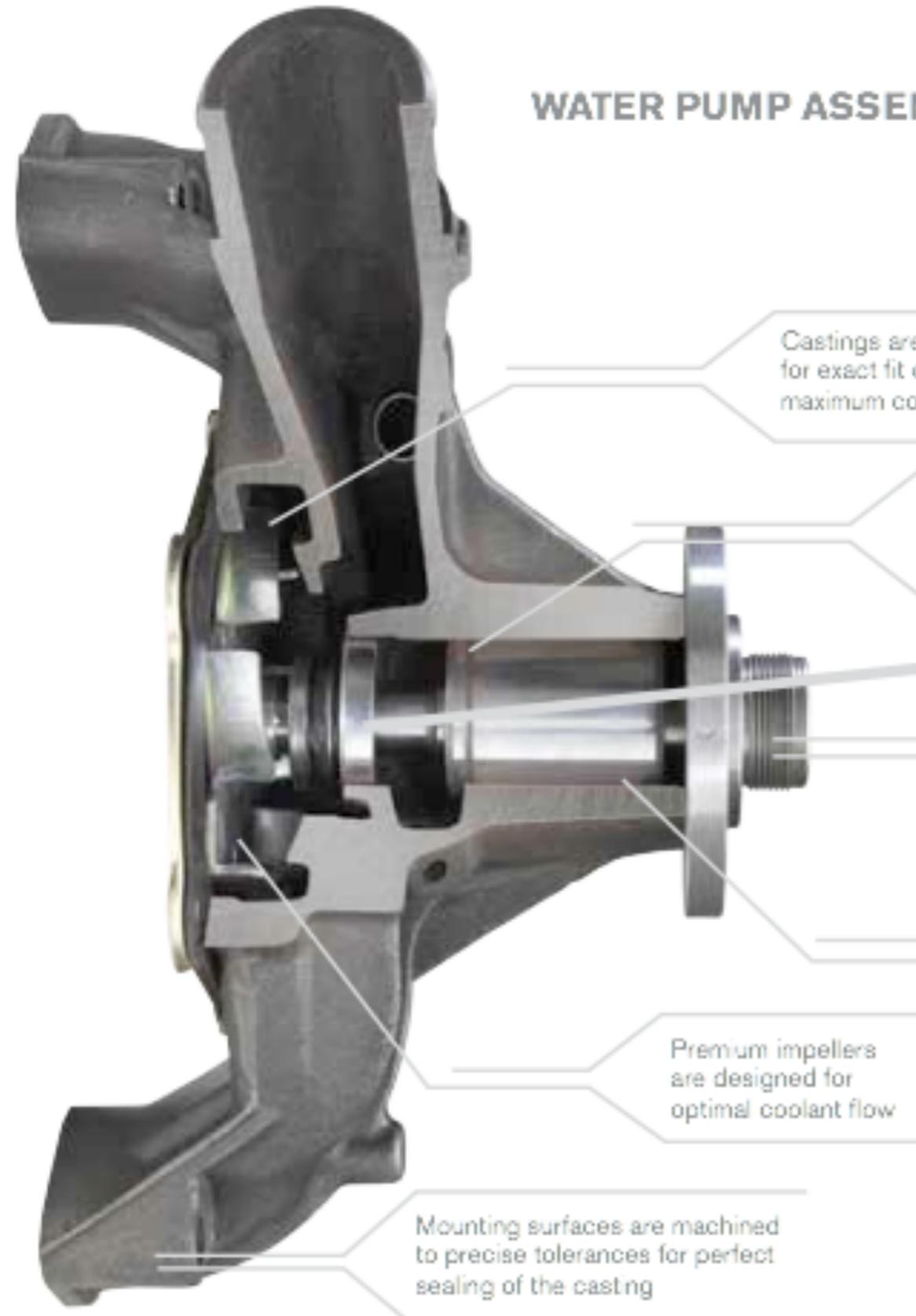


Liquide



air

WATER PUMP ASSEMBLY ANATOMY



Castings are engineered and machined for exact fit of all components and maximum cooling system efficiency

Unitized seal safeguards against coolant seepage and contamination

Fan hubs pressed on to exact tolerances for extended pump life

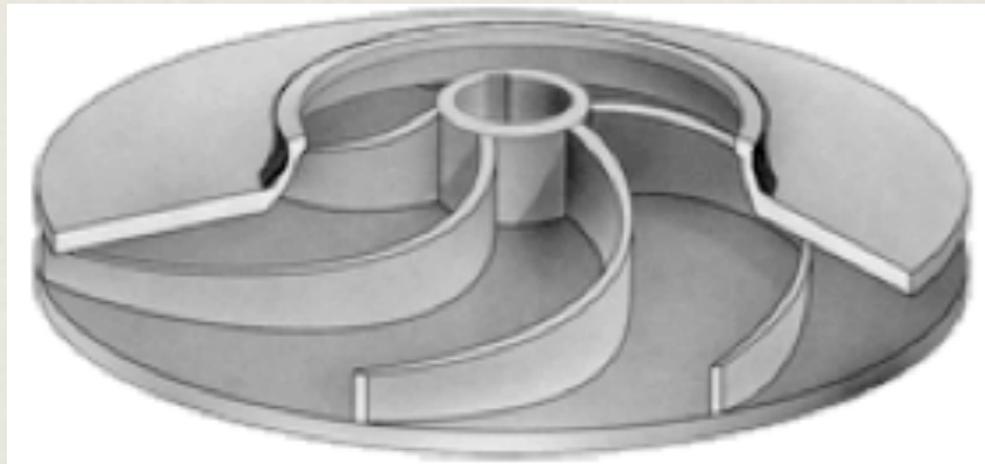
Permanently lubricated unitized bearing assembly with matching bearings and carbon steel shafts for maximum cooling and increased life

Premium impellers are designed for optimal coolant flow

Mounting surfaces are machined to precise tolerances for perfect sealing of the casting

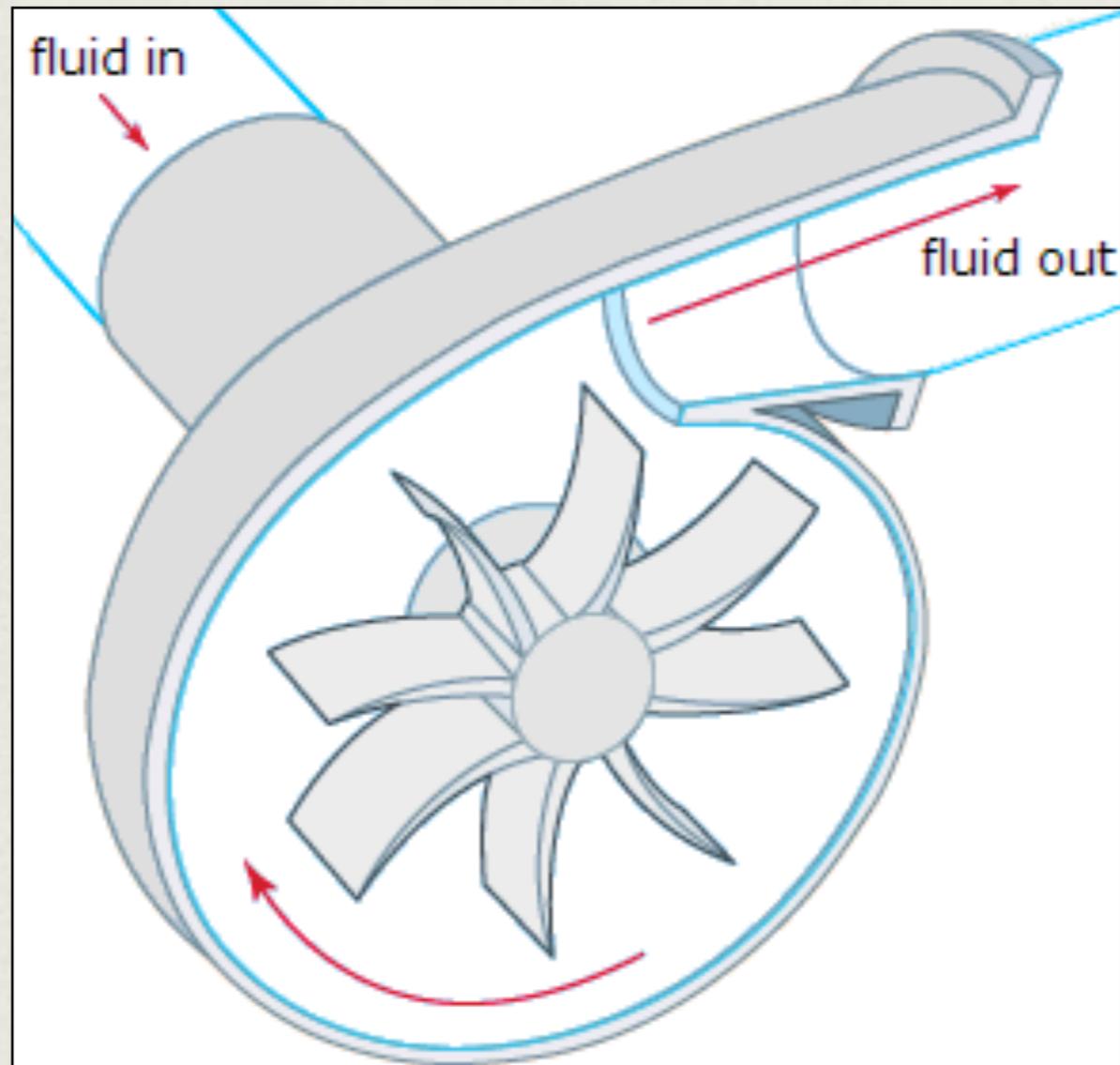


You can't see the bearing or seal inside a water pump, but they are the most important components to ensure long lasting performance. Dura International uses premium bearings and seals to deliver the utmost in quality.



Technologiquement simple,
mais doit être robuste !





Echange de travail : w

Entrée
(très chaud)

Echange de chaleur :

q

sortie

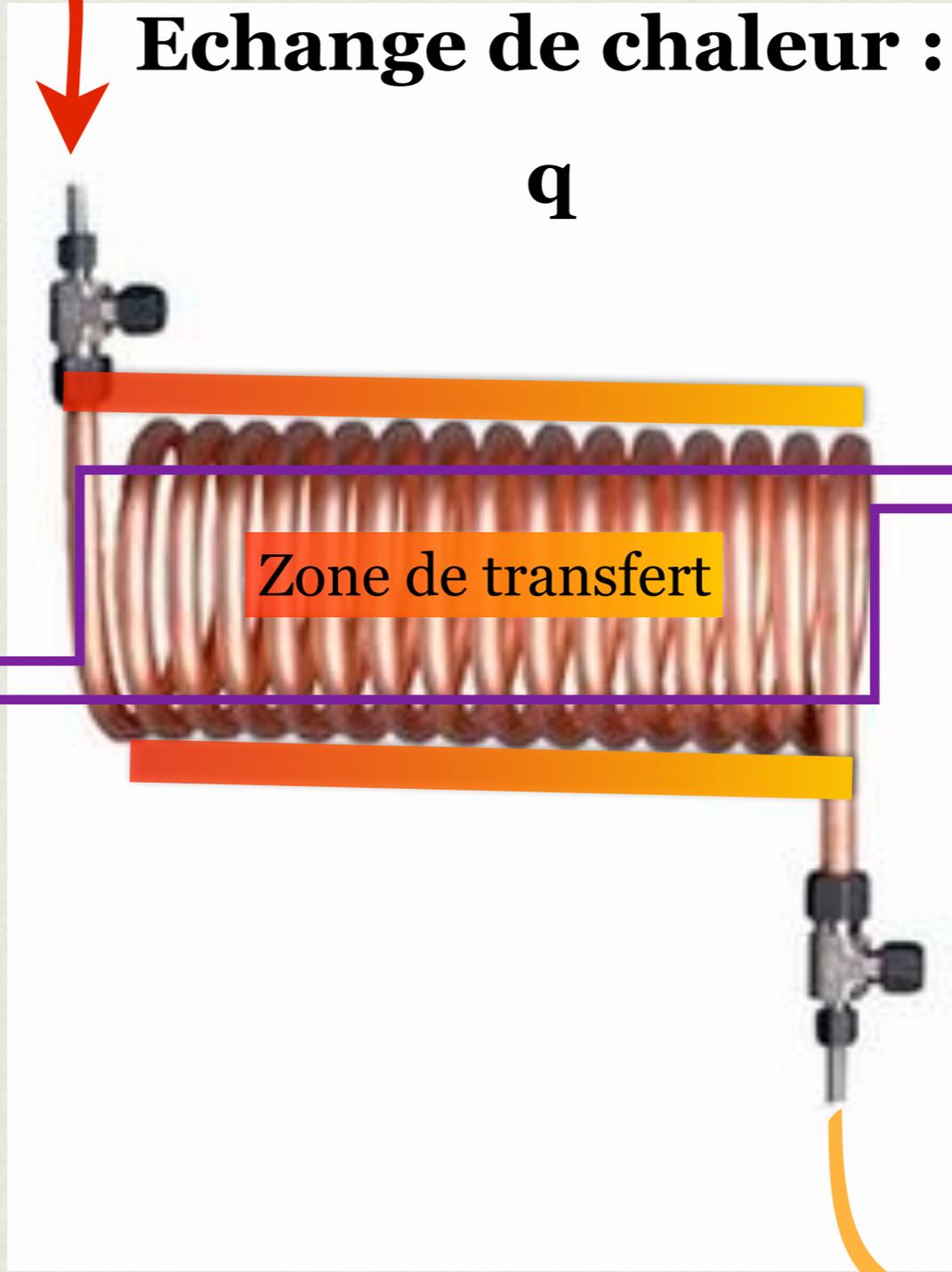


Zone de transfert



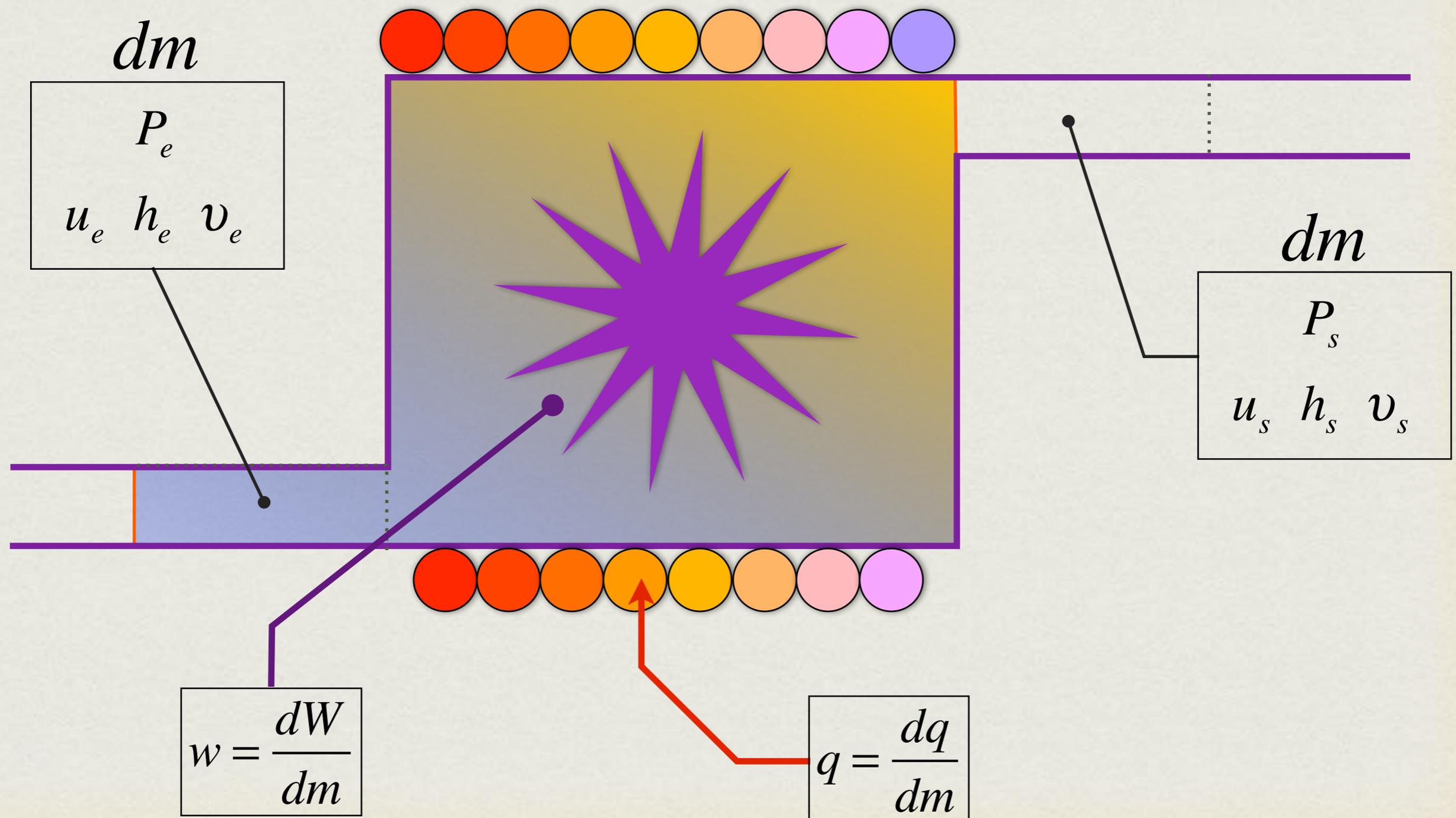
entrée

Sortie
(tiède)



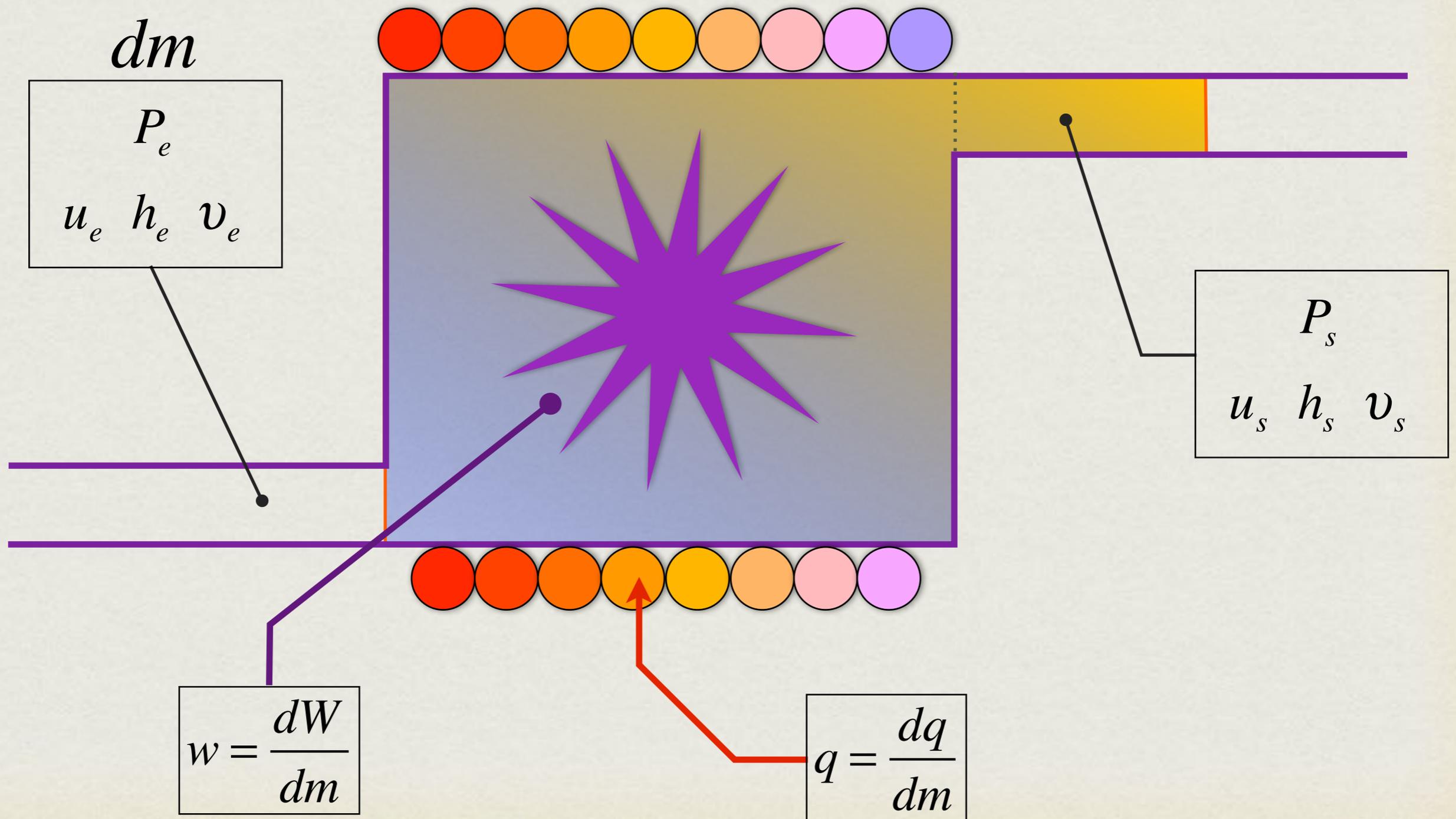
On modélise le système par une tuyère avec :

- Une roue à aube qui échange du travail
- Un échangeur thermique [circuit d'eau autour] qui échange de la chaleur



La masse dm rentre poussée par la pression P_e et sort en poussant contre une pression P_s
Le fluide réalise des échanges de chaleur et travail pour une masse dm .

En régime permanent, l'état interne de la tuyère n'est pas modifié entre t et $t+dt$:



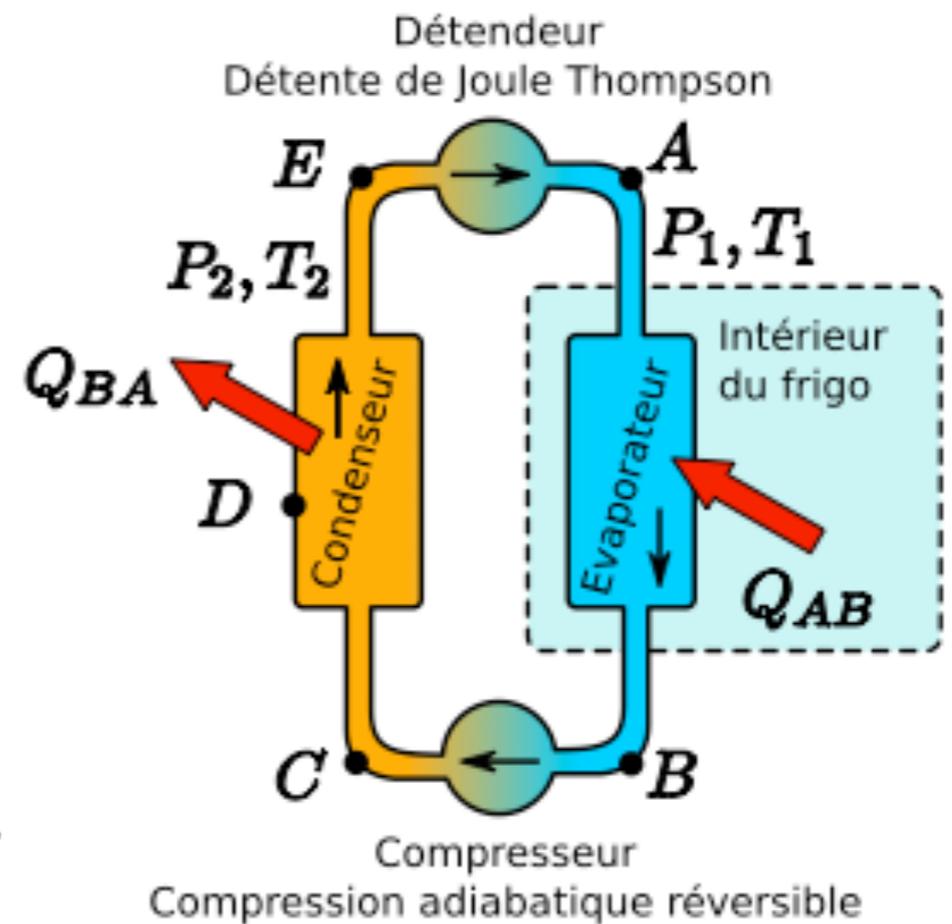
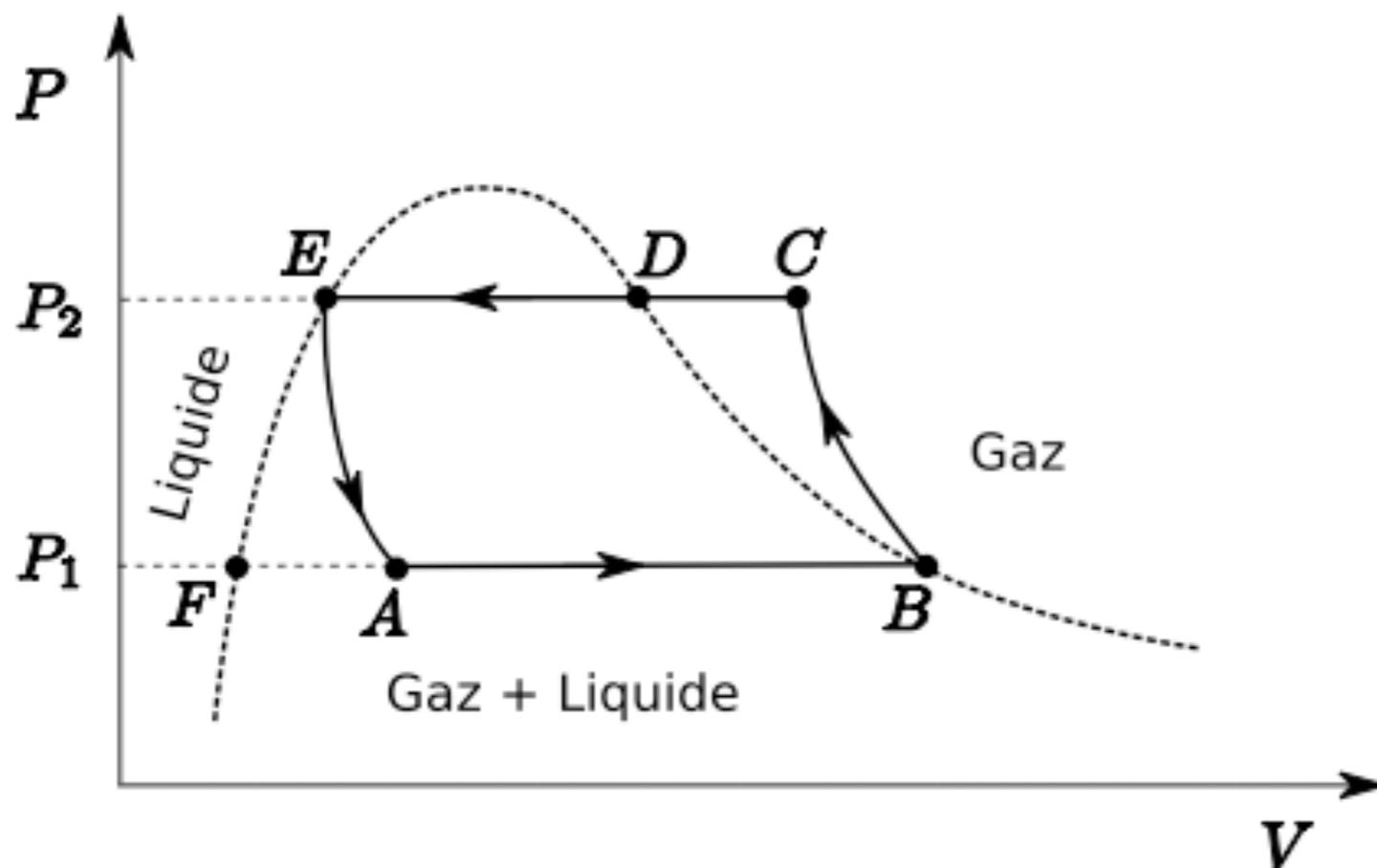
Bilan d'énergie :

— En classe —

On considère que l'énergie cinétique et l'énergie potentielle sont inchangées de l'entrée à la sortie.

Premier principe :

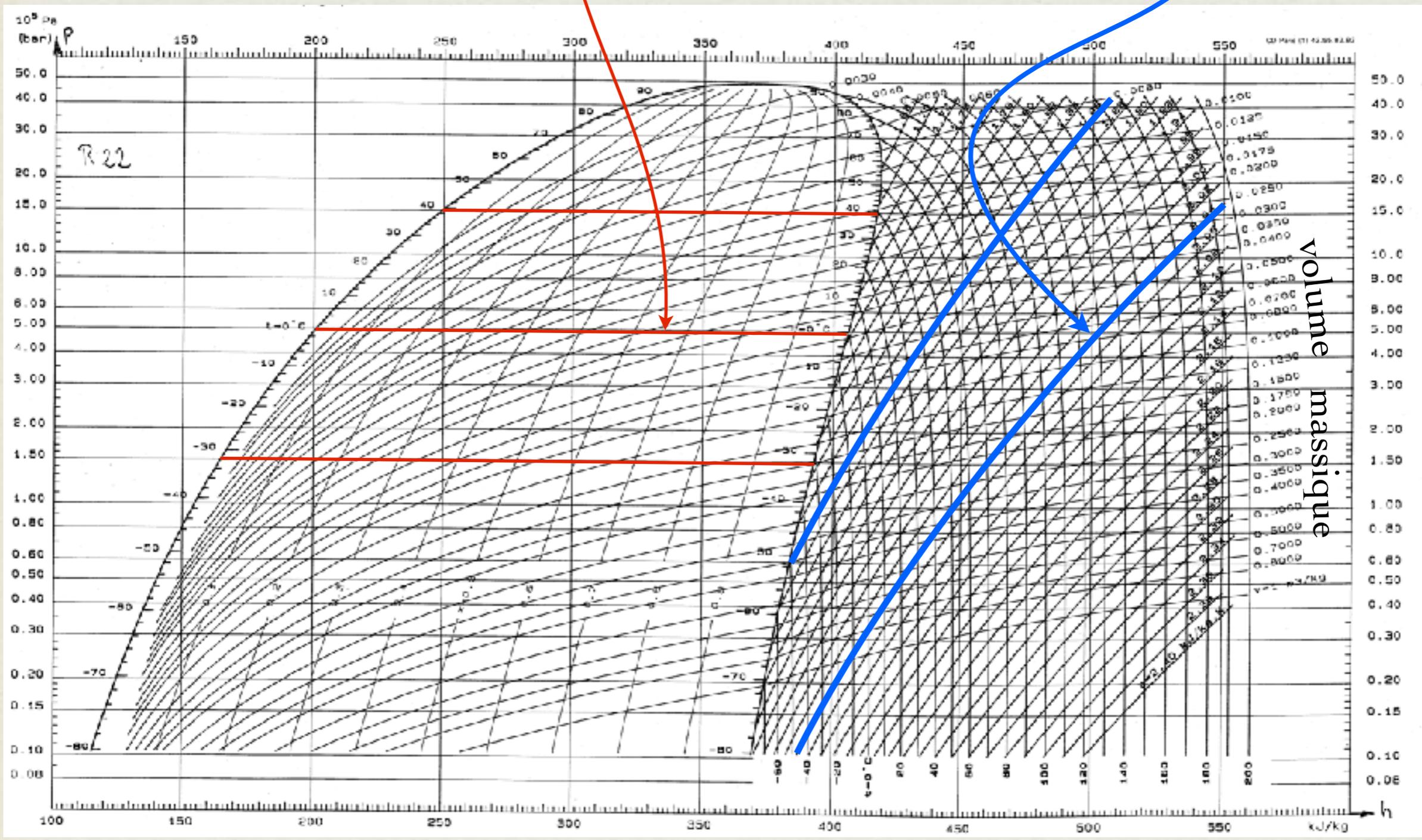
Retour sur le réfrigérateur :



P

isotherme de palier

isentrope
adiabatique réversible



h

