

THERMO 6 CHANGEMENTS D'ÉTATS

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

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

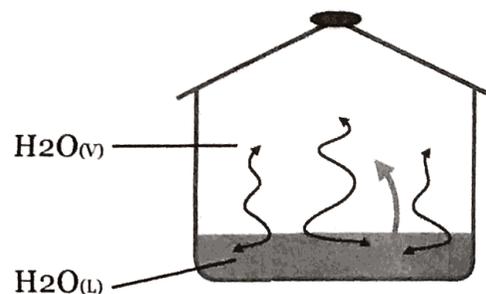
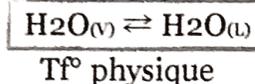
- Coefficients thermo-élastiques : α, χ_T
- Capacités thermiques massiques : C_v, C_p
- densité, indice optique, aimantation : ρ, n, M etc

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 :



- 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 ?

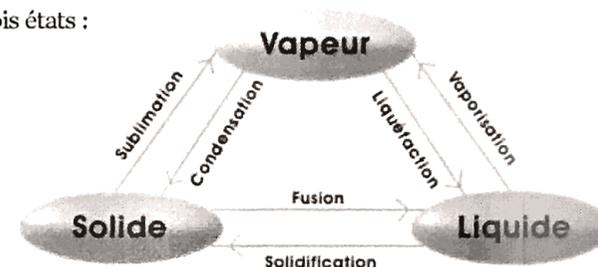
I CHANGEMENTS D'ÉTATS

1 - Généralités

α - Définition d'un changement d'état :

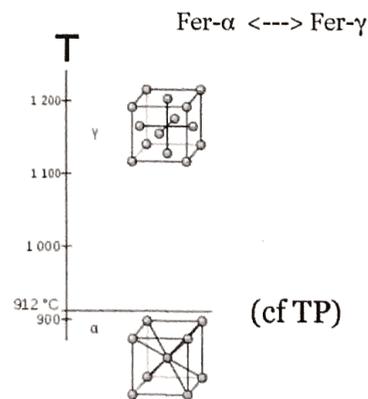
Une transformation thermodynamique est un changement d'état, lorsque cette transformation induit au sein du système une discontinuité des grandeurs massiques ou molaires d'un corps pur.

On ne considérera ici que trois états :

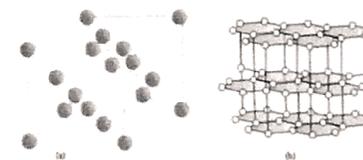


Autres types de changements d'états :

Changement de structure de maille :



Diamant <---> Carbone graphite



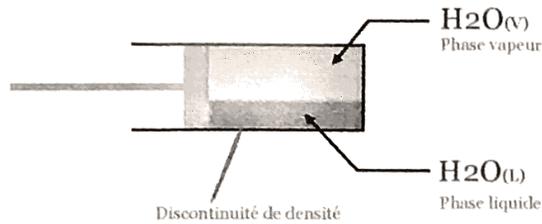
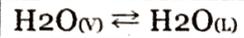
Il existe aussi d'autres états de la matière :

- Plasma
- Supraconducteur
- Superfluide

β - Définition :

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

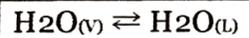
exemple : Equilibre diphasé



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 TP^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**

Résultat Pb:

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_(φ) 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 : $v_{m(\phi)} = 1/\rho(\phi)$

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

Energie interne massique : U_{m(φ)} ou molaire : U_{mol(φ)}

Entropie massique : S_{m(φ)}

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

γ - Définition de la variance :

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

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

Propriété :

Admise (cf Chimie)

$$\nu = C + 2 - \phi$$

Nb de constituants χ

T et P

Nb de phases

Pour le corps pur : C = 1

Soit

$$\nu = 3 - \phi$$

Exemples concrets :

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

$$f(T, P, \mathcal{V}_m) = 0$$

☛ Σ monophasé :

$$\nu = 3 - 1 = 2$$

=> système divariant

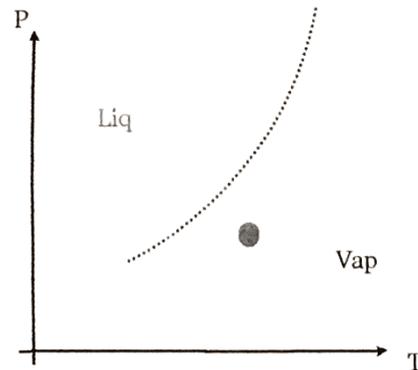


Il faut donc fixer deux variables d'état intensives indépendantes pour déterminer les grandeurs physiques de l'état d'équilibre

$$U_m(\text{vap}) = U_m(\text{vap})(T, P) \quad \text{ou} \quad U_m(\text{vap}) = U_m(\text{vap})(T, \mathcal{V}_m)$$

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

$$S_{\text{mol}}(\text{vap}) = S_{\text{mol}}(\text{vap})(U_m(\text{vap}), \mathcal{V}_m)$$



☛ Σ diphasé :

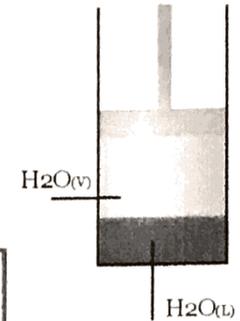
$$\nu = 3 - 2 = 1$$

=> système monovariant

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

$$\begin{array}{l} U_m(\text{vap}) = U_m(\text{vap})(T) \quad \text{ou} \quad U_m(\text{vap}) = U_m(\text{vap})(P) \\ U_m(\text{liq}) = U_m(\text{liq})(T) \quad \quad \quad U_m(\text{liq}) = U_m(\text{liq})(P) \end{array}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{P = f(T)}$



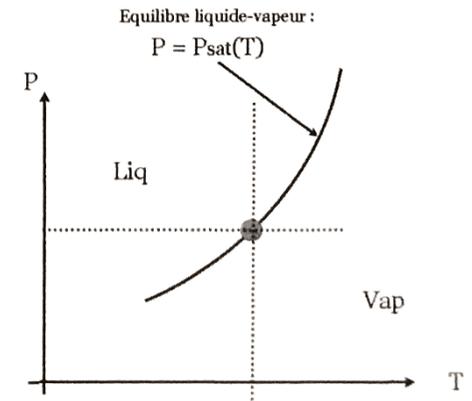
Il existe donc une relation supplémentaire entre les variables d'état :

→ du type $P = f(T)$

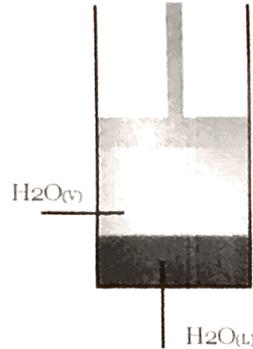
Sur cet exemple, c'est l'équilibre liquide-vapeur : $P = P_{\text{sat}}(T)$

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.



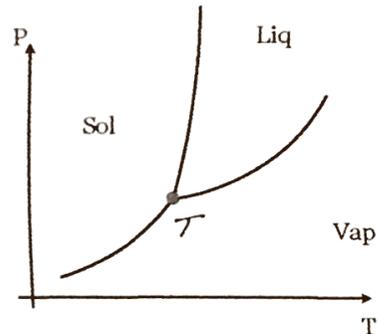
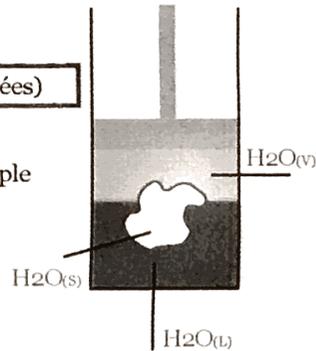
Tant qu'il reste une goutte de liquide ou une bulle de vapeur cette relation est vérifiée :
 → L'échange de particules entre les deux phases le permet

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

☉ Σ triphasé : $v =$

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

$U_m(vap)$, $U_m(liq)$ et $U_m(sol)$
 $S_m(vap)$, $S_m(liq)$ et $S_m(sol)$ sont fixées au point triple

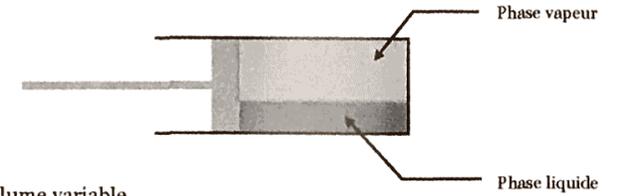


Si le volume change, le système peut là aussi s'adapter en échangeant des particules entre les phases, pour maintenir P et T fixées.

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

2 - Les isothermes d'Andrews

Expérience :



$m = cte$: système fermé de volume variable

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

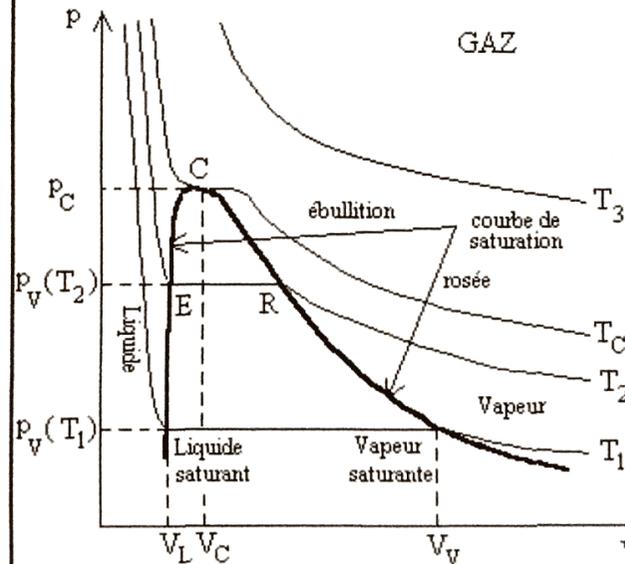
T : Système thermostaté par un fluide en circulation autour de l'enceinte.

P : Pression du système mesurée par un manomètre.

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

☉ On reproduit cette expérience pour différente valeur de la température.

Diagramme de Clapeyron des isothermes d'Andrews :



Tixi

☉ *circuit d'eau To*

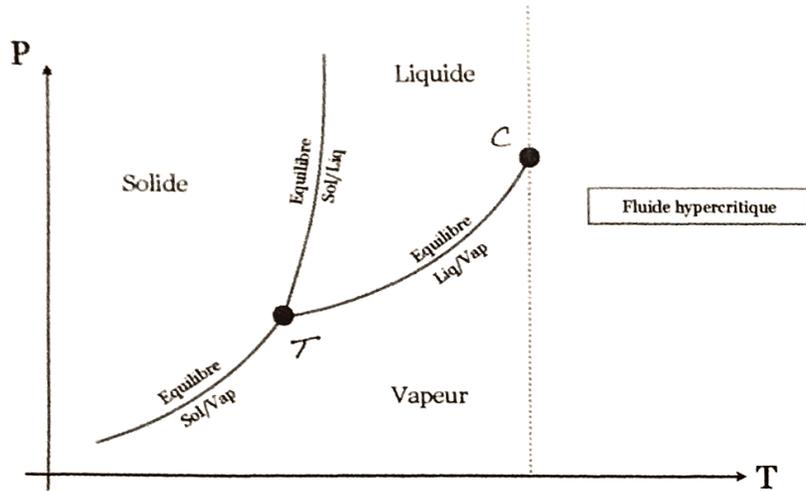
☉ *Combe rosée*

↳ 1er point

☉ *demier bulle*

combe : ébulli

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



Deux points particuliers ressortent de ces observations

Le point critique :

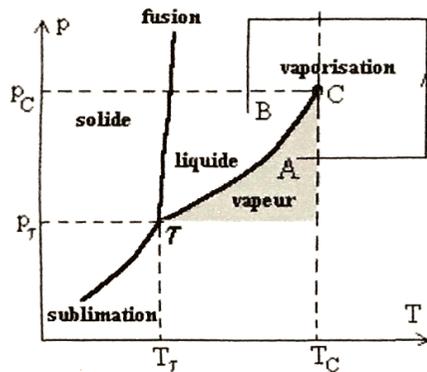
L'équilibre Liquide/Vapeur ne peut être observé aux hautes températures :

Si on augmente la température d'un équilibre Liquide/Vapeur on finit par observer un phénomène de transition de phase et on arrive dans un état «hybride» dit de fluide hypercritique.

(cf TP)

Conséquence :

On peut passer de l'état vapeur à l'état liquide sans **transition de phase**



Si $T > T_c$ on ne peut plus distinguer les deux types de fluides

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 :

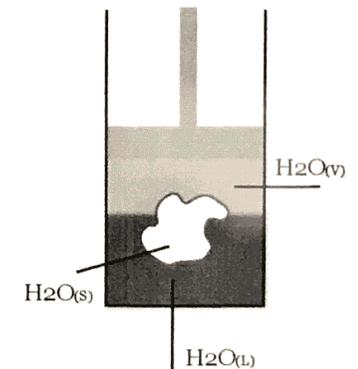
RQ : Ce n'est en fait pas un point
mais un segment à P et T fixées.

	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)

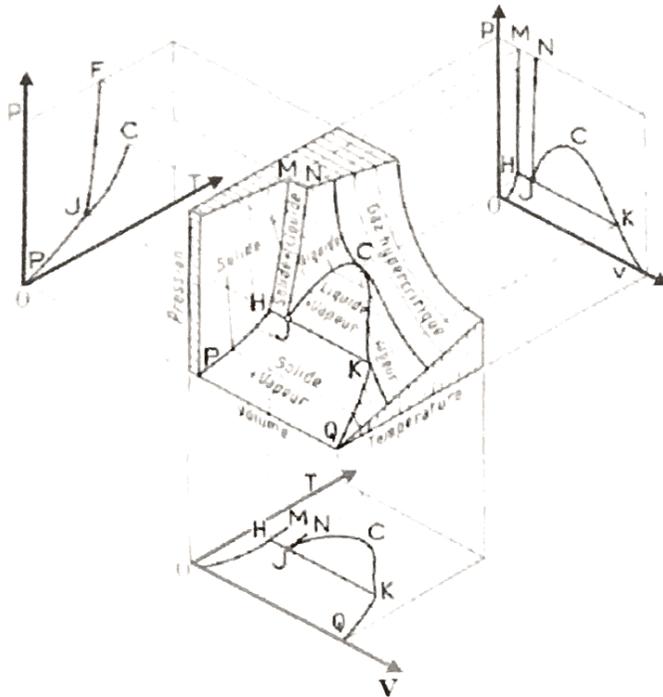
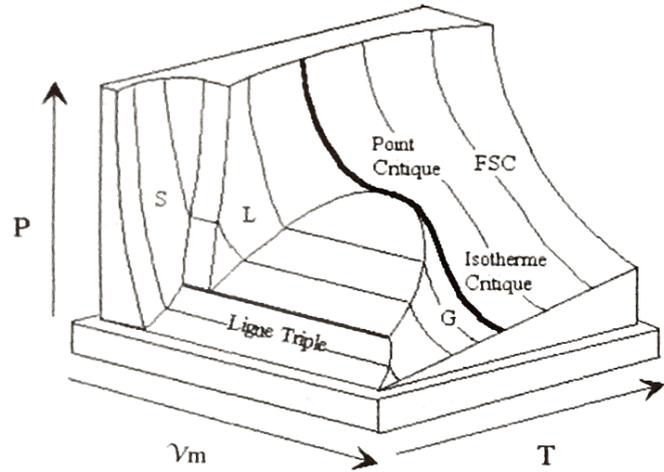
Exemple :



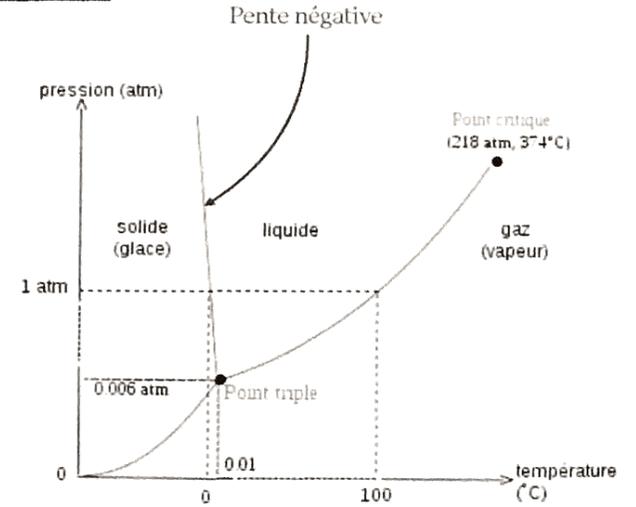
4 - Surface caractéristique d'un corps pur

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

→ en 3D c'est donc une surface.

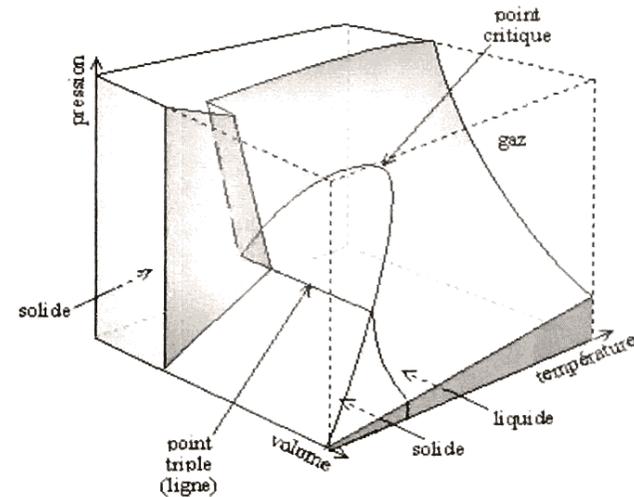


Cas particulier de l'eau :



Comment l'expliquer ?

Surface caractéristique de l'eau



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

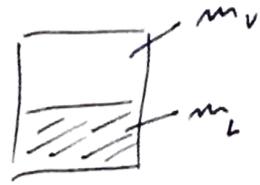
II Thermodynamique des états d'équilibre :

①

1) Comportement d'un mélange liq-vap.

Def: titre molaire d'une phase.

$$X_S \equiv \frac{m_S}{m} \quad X_L \equiv \frac{m_L}{m}$$



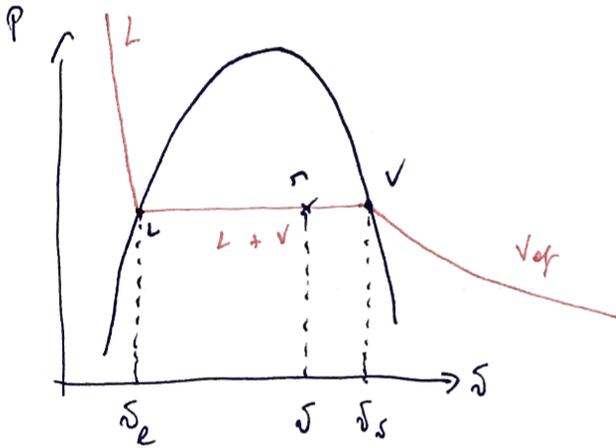
* $m = m_L + m_V \Rightarrow 1 = \frac{m_L}{m} + \frac{m_V}{m}$

Sst $X_L + X_S = 1$

* $V = V_S + V_L$

$$\bar{v} \equiv \frac{V}{m}$$

$$\bar{v}_S \equiv \frac{V_S}{m_S} \quad \bar{v}_L \equiv \frac{V_L}{m_L}$$



$$V = V_L + V_S = m_L \bar{v}_L + m_S \bar{v}_S$$

ou $V = m \bar{v}$

$$\bar{v} = X_L \bar{v}_L + X_S \bar{v}_S$$

Th. de moments :

$$\bar{v} = (1 - X_S) \bar{v}_L + X_S \bar{v}_S = \bar{v}_L + [\bar{v}_S - \bar{v}_L] X_S$$

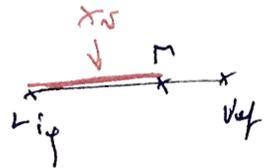
$$X_S = \frac{\bar{v} - \bar{v}_L}{\bar{v}_S - \bar{v}_L}$$

$$\bar{v} = X_L \bar{v}_L + (1 - X_L) \bar{v}_S = \bar{v}_S + [\bar{v}_L - \bar{v}_S] X_L$$

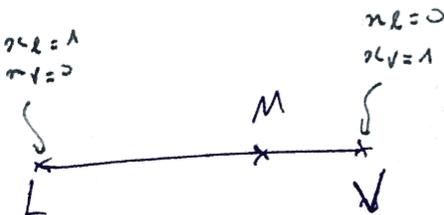
$$X_L = \frac{\bar{v}_S - \bar{v}}{\bar{v}_S - \bar{v}_L}$$

Interprétation :

$$X_S = \frac{LM}{LV}$$



$$X_L = \frac{MV}{LV}$$



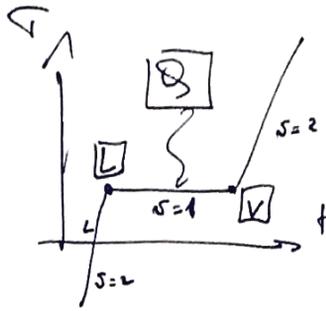
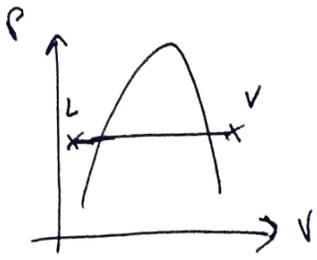
2) Enthalpie de l'état d'équilibre

②

$$H = m_v h_v + m_e h_e \\ = m h$$

Soit

$$h = x_v h_v + x_e h_e$$



échange de chaleur sur la
plateau \rightarrow - isotherme
- isobare.

$$Q = \Delta_{LV} H = m \Delta_{LV} h$$

Soit $Q = m(h_v - h_l)$

Def:

$$L_{\text{vap}} = h_v(T) - h_l(T)$$

$L_{\text{vap}}(T)$

$$h(T, x_v) = x_v h_v + x_e h_e = x_v h_v + (1 - x_v) h_e \\ = h_e + x_v (h_v - h_e)$$

Soit

$$h(T, x_v) = h_e + x_v \cdot L_{\text{vap}}(T)$$

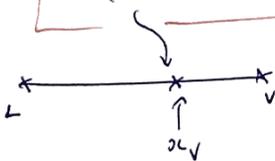


fig: the moment bis.

$$x_v = \frac{h - h_e}{h_v - h_e}$$

③ Entropie du chgt d'état.

$$S = m s = m_s s_s + m_e s_e.$$

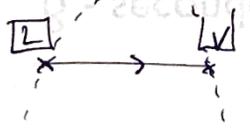
$$\Delta = X_s \Delta s + X_e \Delta s_e.$$

* Réversibilité de la T_f^0 : $id \ Q_{\Delta} = dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$ (Vrai à T_f^0 ...)
Soit dit le supposé \Rightarrow chauffe lentement.

$$\text{Soit } dS = \frac{1}{T} \delta Q - \frac{P}{T} dV + \frac{P}{T} dV = \frac{\delta Q^{rev}}{T}$$

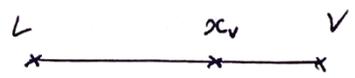
ou $dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T} = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow$ l'échange de chaleur δQ est bien réversible si la vapeur est à T_f^0 .

$$\Delta S_{vap} = \int_L^V \frac{\delta Q^{rev}}{T} = \frac{Q_{L \rightarrow V}}{T_{poblie}} \Rightarrow \Delta S_{vap} = \frac{m L_{vap}(T)}{T} = m \Delta s_{vap}.$$



$$\Delta s_{vap} = \frac{L_{vap}(T)}{T}$$

* Entropie sur le plan de Température/pression :

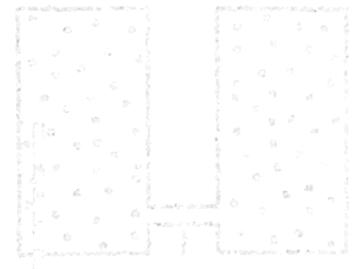


$$s(T, x_v) = X_s s_s + X_e s_e = X_s s_s + (1 - x_v) s_e$$

$$x_s = \frac{s - s_e}{s_s - s_e} \text{ the moment}$$

$$s(T, x_v) = s_e + \frac{[s_s - s_e] X_s}{1}$$

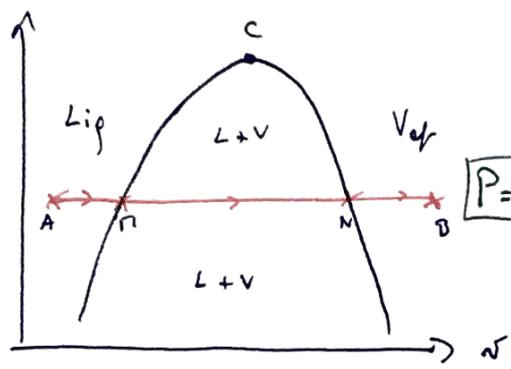
$$\text{Soit } s(T, x_v) = s_e + X_s \cdot \frac{L_{vap}(T)}{T}$$



45 Applicat° T_f° L_{iq} → V_g

* Bilan d'Enthalpie :

$\Delta_{AB} H = m \Delta_{AB} h$ on raisonne sur h m = 1



$\Delta_{AB} h = h_B - h_A = \underbrace{(h_B - h_N)}_{V_{gT}} + \underbrace{(h_N - h_C)}_{\text{chgt état}} + \underbrace{(h_C - h_A)}_{\text{q. de sens.}}$
 $L \rightarrow V$

$\Delta_{AB} h = \frac{c_p}{m} (T_B - T_N) + L_{vT} + \frac{c}{m} (T_N - T_A)$

$T_A = 50^\circ C$
 $T_B = 150^\circ C$
 $P = P_0 \Rightarrow T_{\text{sat}} = 100^\circ C$

$\Delta_{AB} h = \frac{R\gamma}{\mu(\gamma-1)} (T_B - T) + L_{vT} + c_{\text{eau}} (T - T_A)$

AN: $\Delta_{AB} h = \frac{8,314 \cdot 1,4}{18 \cdot 10^{-3}} \cdot 50 + 2257 \cdot 10^3 + 4,18 \cdot 10^3 \cdot 50$

$\Delta_{AB} h = 80,8 \cdot 10^3 + 2257 \cdot 10^3 + 209 \cdot 10^3 = 2546,7 \text{ kJ/kg}$

$\frac{\Delta h_{vT}}{\Delta h_{\text{tot}}} = 89\%$

→ Applicat° Transpirat° / source.

* Bilan d'entropie :

$\Delta_{AB} S = m \Delta_{AB} s$

$\Delta_{AB} s = s_B - s_A = \underbrace{(s_B - s_N)}_{\text{van}} + \underbrace{(s_N - s_C)}_{\text{chgt état}} + \underbrace{(s_C - s_A)}_{\text{q. de sens.}}$

Δ unités K

$= \frac{mR}{m(\gamma-1)} \ln\left(\frac{T_B}{P_0} \cdot \frac{P_0}{T_N}\right) + \frac{L_{vT}}{T} + \int_{T_A}^{T_N} \frac{c}{T} dT = \frac{R\gamma}{\mu(\gamma-1)} \ln\left(\frac{T_B}{T}\right) + \frac{L_{vT}}{T} + c_{\text{eau}} \ln\left(\frac{T}{T_A}\right)$

AN: $\Delta_{AB} s = \frac{8,314 \cdot 1,4}{18 \cdot 10^{-3}} \ln\left(\frac{150+273}{373}\right) + \frac{2257 \cdot 10^3}{373} + 4,18 \cdot 10^3 \ln\left(\frac{373}{273+50}\right)$

$\Delta_{AB} s = 203,36 + 6,05 \cdot 10^3 + 601,6 \text{ JK}^{-1}$
 $= 6852,3$

$\frac{\Delta s_{vT}}{\Delta s_{\text{tot}}} = 88\%$

Δ la Vaporisat° et partant réversible

5) Le réfrigérant : Σ fluide frigorigène (n mole, masse m) R_{22} CH_2Cl_2 (5)

$$\left. \begin{array}{l} P_1 = 5,0 \text{ bar} \\ P_2 = 11,1 \text{ bar} \end{array} \right\} \text{ 2 points}$$

$$\left. \begin{array}{l} T_1 = 273,15 \text{ K} \\ T_2 = 301 \text{ K} \end{array} \right\}$$

$\gamma = 1,17$

$M = \frac{m}{n} = 86,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$

$C = 1,38 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $L_{\text{vap}}(T_1) = 205 \text{ kJ kg}^{-1}$

0°C

à la définit ici on prend pour W_{tot} .

Calcul d'efficacité : $e = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_{AB}}{W_{BC}}$

* $\rightarrow W_{BC} = ?$ $\Delta U_{BC} = \cancel{Q_{BC}} + W_{BC} = \frac{mR}{\gamma-1} (T_C - T_B)$

$$\frac{T_B}{P_1^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} = \frac{T_C}{P_2^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \Rightarrow T_C = T_B \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$W_{BC} = \frac{mRT_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \geq 0$$

* $\rightarrow Q_{AB} = ?$ $\left[A \right] \text{ point: } x_e = \frac{m_e}{m} \text{ Lig/Vap} \rightarrow \left[B \right] \text{ Comble de rosée. } x_s = 1 \text{ m}_s = m$

$$Q_{AB} = \Delta_{AB} H = m_e(A) \cdot L_{\text{vap}}(T_F)$$

il nous faut $m_e(A) = ?$
 \Rightarrow il faut savoir où est A entre F et B.

Détente de Joule-Thomson : $\Delta_{EA} H = 0$

Soit $\Delta_{EA} H = \Delta_{EF} H + \Delta_{FA} H = m C (T_F - T_E) + \frac{m_s(A)}{m - m_e(A)} L_{\text{vap}}(T_i) = m C (T_F - T_E) + [m - m_e(A)] L_{\text{vap}}(T_i) = 0$

$$m_e(A) = m - \frac{m C (T_E - T_F)}{L_{\text{vap}}(T_i)} = m \left[1 - \frac{C (T_2 - T_1)}{L_{\text{vap}}(T_i)} \right] = m X_e(A)$$

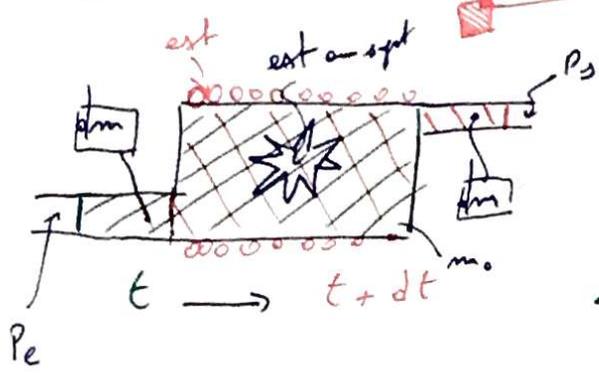
$$Q_{AB} = m L_{\text{vap}}(T_i) \left[1 - \frac{C [T_2 - T_1]}{L_{\text{vap}}(T_i)} \right] \geq 0$$

$$e = \frac{\frac{m}{m} L_{\text{vap}}(T_i) \left[1 - \frac{C (T_2 - T_1)}{L_{\text{vap}}(T_i)} \right]}{\frac{m R T_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]} = 9,03$$

$$R_p : e_{\text{max}} = \frac{T_F}{T_C - T_F} = 9,8$$

$$\eta^{\text{th}} = 32,6\% \leftarrow \frac{e}{e_{\text{max}}}$$

6 - Complement : Systemes ouverts.



on considère notre tuyère en Régime permanent.

Rp: on ne prend pas en considération la variation d'é

* Dans l'échangeur : l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie est la même à t et t+dt (R.P)

entrée/sortie:

$$u_e, h_e, s_e = \frac{dS_e}{dm}$$

$$u_s, h_s, s_s = \frac{dS_s}{dm}$$

on reçoit un travail $dW = P dt = \frac{dW}{dm} \cdot \frac{dm}{dt} \cdot dt = P_m Dm dt$
 ↓ doit être négatif.

* $U_{int}(t+dt) = U_{int}(t)$

* $H_{int}(t+dt) = H_{int}(t)$

* $dW = w dm$
 ↑ travail par unité de masse

on échange de la chaleur :

* $dQ^e = q dm$

1^{er} principe lors d'un bilan stationnaire. (voir T₀ seule l'ensemble).

Bilan:

$$\left. \begin{array}{l} [t] U_t = m_0 U_{int} + dm u_e \\ [t+dt] U_{t+dt} = m_0 U_{int} + dm u_s \end{array} \right\} \Delta_{e \rightarrow s} U = dm \Delta_{e \rightarrow s} U = \frac{m_0 U_{int} + dm u_s}{- m_0 U_{int} - dm u_e} = dm [u_s - u_e]$$

Soit $\Delta_{e \rightarrow s} U = u_s - u_e$

1^{er} principe:

dans le tuyau $\Delta_{e \rightarrow s} U = Q + W = q dm + w dm$

$$- P_e \Delta V_e - P_s \Delta V_s$$

↓ $- \int v_e dm$ compression ↓ $+ \int v_s dm$ détente.

$P_{ext} \Rightarrow \delta W = -P_{ext} dV$

Rp: il y a deux sortes de travaux.

Soit $dm \Delta_{e \rightarrow s} U = [u_s - u_e] dm = dm [q + w - P_s v_s + P_e v_e]$

$$\text{Soit } (u_s + p_s v_s) - (u_e + p_e v_e) = q + w$$

$$\text{On pose } \underline{h \equiv u + p v}$$

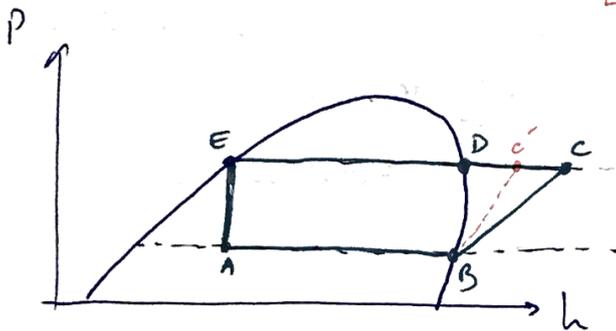
On peut écrire le passage dans la turbine comme un bilan simple d'enthalpie:

$$\boxed{h_s - h_e = q + w}$$

Retour sur la machine frigorifique:

Diagramme (P, h)

PreSSION-enthalpie



$$e = \frac{q_F}{W_{BC}} = \frac{q_{AB}}{W_{BC}} = \frac{q_{AB}}{w_{BC}}$$

Si $q_{BC}^{ref} = 0$ sur BC

* AB: $h_B - h_A = q_F + w_{AB}$
 BC: $h_C - h_B = q_{BC} + w_{BC}$

Soit

$$\boxed{e^{real} = \frac{h_B - h_A}{h_C - h_B}}$$

$$e^{th} = \frac{h_B - h_A}{h_C' - h_B}$$

AN: $h_A = 237 \text{ kJ.kg}^{-1}$ $h_B = 407 \text{ kJ.kg}^{-1}$ $h_C = 442 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$h_C' = h_C^{ref} = 427 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$\boxed{e^{reelle} = 4,85 (= 53\%)}$

$\boxed{e^{th} = 8,5}$ (ref)

$\boxed{e^{max} = 9,75}$ (ref)