

EQUILIBRE D'UN CORPS PUR SOUS DEUX PHASES – APPLICATION AUX MACHINES THERMIQUES.

I. CORPS PUR EN EQUILIBRE SOUS DEUX PHASES : APPROCHE QUALITATIVE.

1. GENERALITES.

a. DIFFERENTS ETATS DE LA MATIERE.

CORPS PUR.

Un corps pur est un système contenant un constituant unique caractérisé par une formule chimique définie.

➤ Donner des exemples de corps purs.

ETATS DE LA MATIERE.

▪ L'état fluide :

Aspect macroscopique : Aptitude de la matière à s'écouler plus ou moins facilement

⇒ à l'état fluide la matière n'a pas de forme propre.

Aspect microscopique : A l'état fluide, les molécules peuvent se déplacer librement les unes par rapport aux autres.

Dans les conditions normales de température et de pression, on observe deux cas extrêmes de fluide :

L'état liquide : fluides denses peu compressibles.

L'état gazeux : fluides peu denses et fortement compressibles.

Notons que l'on peut mettre en évidence la continuité de l'état fluide : on peut, sous certaines conditions, passer, de manière continue, de l'état gazeux à l'état liquide (ou inversement). On parle alors d'état fluide.

➤ Quelle expérience avez-vous réalisée en 1^{ère} année, mettant en évidence de phénomène ?

▪ L'état solide

Aspect macroscopique : état de la matière dans lequel celle-ci a une forme propre.

Aspect microscopique : Les molécules ont des positions relatives constantes. Notons que l'agitation thermique fait que les molécules ont des mouvements de vibration autour des positions fixes.

➤ Comment modélise-t-on le mouvement des molécules dans les solides ?

PHASES.

▪ Définition :

Portion de la matière homogène ayant des propriétés physiques et chimiques caractéristiques.

⇒ Lorsqu'un corps pur est en équilibre sous plusieurs phases, on les différencie par leurs propriétés physico-chimiques différentes.

➤ Citer des méthodes permettant de distinguer 2 phases.

▪ **Relation entre état physique et phase :**

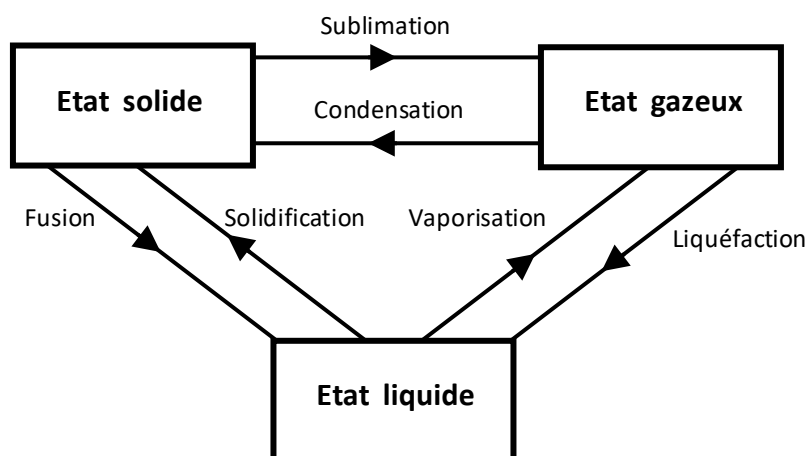
- Dans le cas de l'état gazeux, on observe toujours une seule phase.
⇒ État gazeux $\Leftrightarrow$ phase gazeuse.
- Dans le cas de l'état liquide, on a toujours une seule phase également sauf dans le cas de l'hélium. Par la suite, on confondra état liquide et phase liquide.
- Dans le cas de l'état solide, on constate qu'un corps pur peut se présenter sous plusieurs phases à l'état solide : il s'agit de différentes structures cristallines appelées variétés allotropiques.
➤ Citer des exemples de variétés allotropiques.

⇒ Par la suite, on considérera que les différents corps pur étudiés sont pour chaque état physique sous une seule phase.

b. TRANSITION DE PHASE.

DEFINITION.

Une transition de phase est une modification soudaine et importante de certaines propriétés physiques et chimiques d'un corps pur : il s'agit donc du passage d'une phase à une autre.



AUTRES TERMES IMPORTANTS :

- **Ébullition** : Il s'agit d'un mode de vaporisation. Lors d'une ébullition, le liquide qui bout se vaporise par la formation de bulles de vapeur qui apparaissent à l'intérieur du liquide dès que la pression dans le liquide atteint la pression de vapeur saturante (pour une température donnée). Les bulles formées s'élèvent et éclatent en surface en libérant la vapeur d'eau qu'elles contiennent.
➤ Dans le cas de l'ébullition de l'eau dans une casserole, où se forment les 1^{ères} bulles ? pourquoi les bulles s'élèvent-elles ?
- **Évaporation** : Il s'agit également d'un mode de vaporisation. Lors d'une évaporation, il y a absence de bulles. On observe un transfert gazeux au niveau de la surface de séparation du liquide et de l'air (quelque soit la température). Le phénomène s'arrête lorsque la pression partielle de l'eau gazeuse dans l'air est égale à la pression de vapeur saturante à la température T.
➤ Pourquoi la ventilation accélère-t-elle le phénomène d'évaporation ?
- **Condensation** : On peut trouver ce terme pour indiquer l'évolution d'un corps pur vers un état plus dense. Exemple : on parle couramment de la condensation de l'eau sur les vitres ou autre.
➤ Pourquoi l'eau condense-t-elle sur les vitres ?

- **Surfusion** : Pour passer de l'état liquide à l'état solide, il faut un germe cristallin autour duquel progresse la solidification. Un corps très pur peut parfois être observé à l'état liquide à une température inférieure à sa température de fusion, si le refroidissement a été effectué très lentement et sans vibration mécanique. C'est le phénomène de retard à la solidification ou surfusion. Pour le faire cesser, il suffit d'apporter une petite contrainte mécanique (toucher la surface du liquide par exemple) qui va alors instantanément solidifier le liquide. C'est ce qui se produit dans le cas du brouillard givrant : l'eau surfondue qui entre en contact avec le pare-brise d'une voiture ou d'un avion se solidifie. Ce phénomène est facilement observable sur du phosphore (dont la température de fusion est $44\text{ }^{\circ}\text{C}$) qui peut être refroidi jusque vers $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ sans solidification.

➤ Commenter la photo suivante :



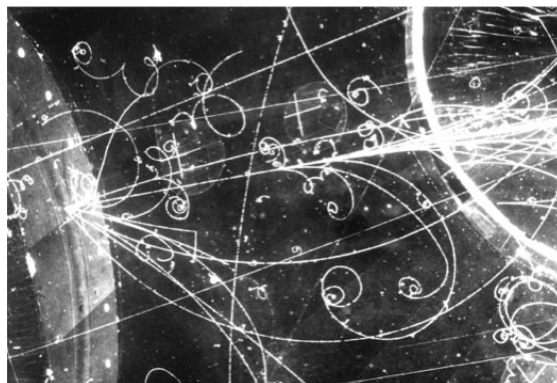
- **Vapeur saturante** : On peut dans certaines conditions observer un fluide sous forme de vapeur sous une pression partielle supérieure à sa pression de vapeur saturante à la température où l'on opère. C'est le phénomène du retard à la liquéfaction ou vapeur sursaturante.

➤ Qu'est-ce qu'une chambre à brouillard (ou chambre de Wilson) ?



- **Surchauffe** : On peut dans certaines conditions observer un corps à l'état liquide à une température supérieure à la température d'ébullition à la pression où l'on opère. C'est le phénomène de retard à la vaporisation (on crée dans ce cas un liquide surchauffé).

➤ Qu'est-ce qu'une chambre à bulle ?



C. VARIANCE.

DEFINITION.

On appelle variance d'un système le nombre de variables nécessaires et suffisant pour déterminer l'équilibre du système.

- Pour un corps pur sous une phase, la variance est de 2 : Le couple (P, T) permet alors de caractériser entièrement le système.
- Lorsqu'un corps pur est en équilibre sous deux phases, les variables intensives P et T sont reliées par une équation caractéristique de cet équilibre : $P = P_s = f(T)$
 $\Rightarrow$ La variance est de 1.
- Inversement, pour un couple (P, T) quelconque, il n'existe pas forcément d'équilibre diphasé. Pour que cet équilibre existe, il faut que l'on ait la relation : $P = P_s = f(T)$.
Exemple : à $T = 373,15K$ ($100^\circ C$), l'eau est en équilibre liquide-vapeur sous une pression $P = f(T = 373,15K) = 1 \text{ atm}$.
- Notons que la donnée de T , et donc de $P_s = f(T)$ pour un corps pur à l'équilibre entre deux phases, ne nous donne pas d'information sur la répartition de matière entre les deux phases.
 $\Rightarrow$ On doit donc rajouter un paramètre précisant cette répartition de matière.

REPARTITION DE MATIERE

Voici les deux cas les plus souvent utilisés :

- **Répartition de masse** : Soit un corps pur en équilibre sous deux phases (ϕ_1 (masse m_1) et ϕ_2 (masse m_2)).
 Soit $m = m_1 + m_2$ la masse totale du corps pur.
 On introduit alors le titre massique de chaque phase :
 $x_1 = m_1/m$ et $x_2 = m_2/m \Rightarrow$ On a donc : $x_2 + x_1 = 1$
- **Répartition de molaire** : Soit un corps pur en équilibre sous deux phases
 (ϕ_1 (nombre de moles n_1) et ϕ_2 (nombre de moles n_2)).
 Soit $n = n_1 + n_2$ le nombre de moles total du corps pur.
 On introduit alors le titre molaire de chaque phase :
 $x_1 = n_1/n$ et $x_2 = n_2/n \Rightarrow$ On a donc : $x_2 + x_1 = 1$

2. DIAGRAMME (P, T) : DIAGRAMME DE PHASE.

D'après ce qui précède, lorsqu'un CP est en équilibre sous deux phases, il existe une relation entre P et T

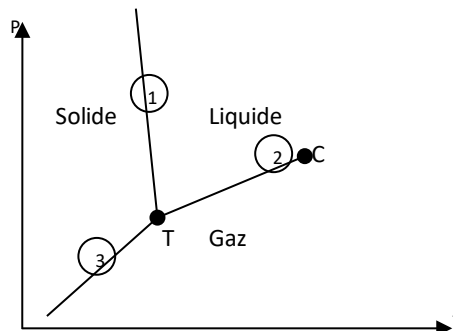
$\Rightarrow$ Il existe une courbe d'équilibre $P = P_s = f(T)$

$\Rightarrow$ Pour un corps pouvant exister sous 3 phases, on obtient donc 3 courbes d'équilibre : Ces trois courbes se coupent au même point appelé point triple (P_T, T_T) .

Étudions le diagramme (P, T) de l'eau à titre d'introduction

a. TRACE DU DIAGRAMME (P, T) DE L'EAU

Les courbes 1, 2, 3 sont les courbes d'équilibre de l'eau sous 2 phases :

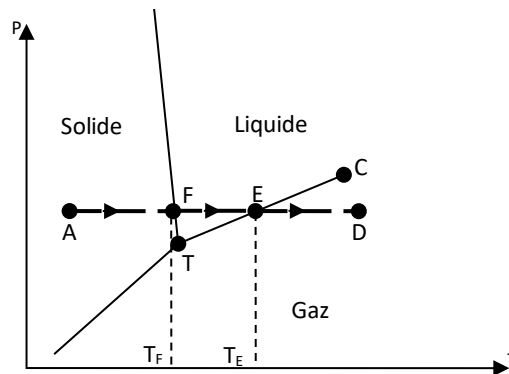


- La courbe 1 est la courbe d'équilibre solide/liquide appelée courbe de **fusion**

- La courbe 2 est la courbe d'équilibre liquide/gaz appelée courbe de **vaporisation**
- La courbe 3 est la courbe d'équilibre solide/gaz appelée courbe de **sublimation**
 ⇒ La connaissance de ce diagramme permet de savoir immédiatement quelle phase est stable dans les conditions données de température et de pression.

ÉCHAUFFEMENT ISOBARE DE LA GLACE A LA PRESSION NORMALE.

- Partons d'un glaçon très froid ($T < T_f$) à la pression $P_o = 1 \text{ atm}$ ⇒ Son état est représenté par le **point A**.
- Chauffons-le de manière isobare : Le point M caractéristique de son état se déplace vers la droite.
 - ✓ Lorsque la température du système atteint T_f (dite température normale de fusion si $P = P_o$), la glace commence à fondre (**point F**)
 - ✓ Si on continue à chauffer, la température restera constante, mais une masse d'eau de plus en plus importante passera sous phase liquide (le point M restant en F)
 ⇒ La chaleur apportée au système sert uniquement à faire fondre la glace.
 - ✓ Une fois l'eau entièrement sous phase liquide l'apport de chaleur sert uniquement à élever la température de l'eau liquide.
 ⇒ Le point M se déplace à nouveau vers la droite.
 - ✓ Lorsque la température atteint T_E dite température normale d'ébullition, l'eau commence à bouillir (**point E**)
 ⇒ Si on continue à chauffer, la température restera constante, mais une masse d'eau de plus en plus importante passera sous phase gazeuse (le point M restant en E)
 ⇒ La chaleur apportée au système sert uniquement à vaporiser l'eau.
 - ✓ Une fois l'eau entièrement sous phase gazeuse l'apport de chaleur sert uniquement à élever la température de la vapeur d'eau : on atteint ainsi le **point D**.



- On comprend facilement qu'en répétant cette manipulation un grand nombre de fois pour différentes pressions, on puisse construire les courbes d'équilibre point par point
 ⇒ Pour cette construction, on s'aperçoit du rôle important des deux points T et C.

POINT TRIPLE.

Le point triple est l'état d'un corps pur où les trois phases solide, liquide et gazeuse coexistent.

⇒ En ce point le couple (T, P) prend une valeur unique caractéristique du corps pur.

Si l'on reprend l'expérience précédente pour $P < P_T$, on n'observera qu'une seule transition : solide/ gaz : La glace se sublime.

- Pour l'eau, on a : $P_T = 6,2 \text{ mBar}$ et $T_T = 273,16 \text{ K}$

➤ Quelle est la variance au point triple ?

POINT CRITIQUE.

- Reprenons l'exemple d'un échauffement isobare : on chauffe de l'eau liquide à la pression $P > P_C$.
 En chauffant l'eau liquide sous $P > P_C$, le système (S) reste homogène et il n'y a pas possibilité d'observer un changement de phase avec discontinuité des propriétés physiques (densité par exemple).

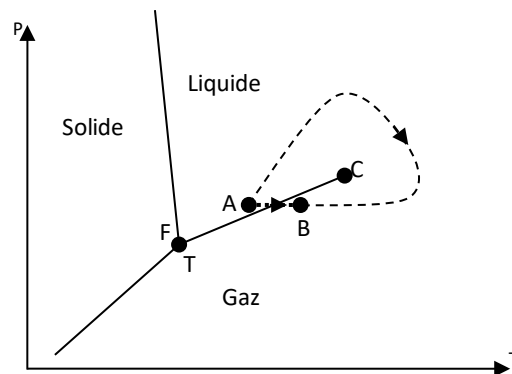
De même en comprimant l'eau gazeuse de manière isotherme à une température $T > T_c$, il n'est pas possible de faire apparaître un équilibre entre les deux phases liquide/ gazeuse.

▪ **Conclusion :**

P_c = pression en dessus de laquelle il n'est pas possible d'observer la vaporisation par élévation isobare de la température.
 T_c = température au-dessus de laquelle il n'est pas possible d'observer la vaporisation par détente isotherme (ou liquéfaction par compression isotherme)

CONTOURNEMENT DU POINT CRITIQUE :

- Soient A et B au voisinage de la courbe de vaporisation.
- Si l'on va de A vers B par un échauffement isobare, on peut voir un changement d'état : on peut donc dire clairement que A appartient à la phase liquide et B à la phase gazeuse.



- Si l'on va de A vers B en contournant le point C, alors on n'observe pas de vaporisation : on ne peut alors pas définir clairement la frontière entre l'état liquide et l'état gazeux.

⇒ Il n'existe pas de distinction fondamentale entre les deux états : On parle de la continuité de l'état fluide.

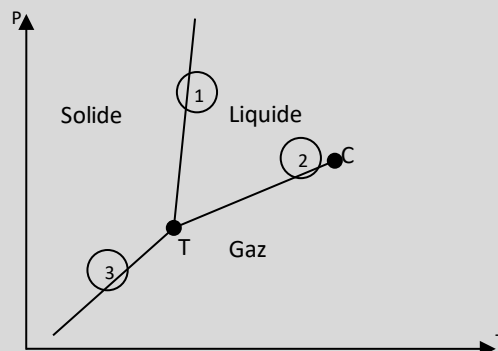
- Pour l'eau, on a : $P_c = 221 \text{ Bar}$ et $T_c = 647,3 \text{ K}$

b. CAS GENERAL.

- Le diagramme (P, T) de la plupart des corps purs a la même allure que celui de l'eau. À la différence près que **la courbe de fusion a cette fois une pente positive.**

Pour un corps pur quelconque, dans le diagramme (P, T) :

- Les pentes des trois courbes sont toutes positives (À l'exception de l'eau et du bismuth pour lesquels la pente de la courbe de fusion est négative).
- Au voisinage du point triple, la pente de la courbe de sublimation est légèrement supérieure à la pente de la courbe de vaporisation
- La pente de la courbe de fusion est très élevée : La température de fusion est quasiment indépendante de la pression.

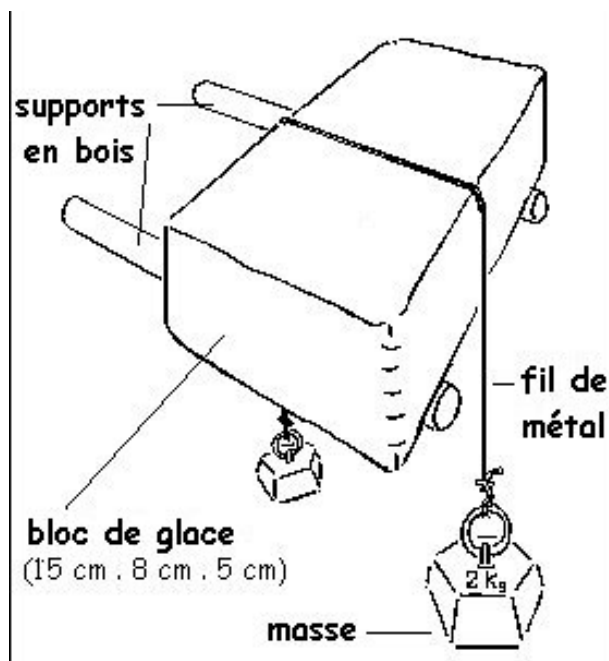


RETOUR SUR LA PENTE NEGATIVE DE LA COURBE DE FUSION DE L'EAU :

Cette caractéristique est liée au fait que le volume massique de la glace est supérieur à celui de l'eau liquide (Les glaçons flottent sur l'eau).

Enfin, notons que cette anomalie est locale, car vers 2000 Bar, la pente redevient positive.

✓ Commenter l'image ci-dessous :

**EXEMPLES :**

Corps pur	P_T	T_T	P_C	T_C
Dioxygène	1,5 mBar	54,4 K	51 Bar	154,8 K
Diazote	12,5 mBar	63,2 K	34 Bar	126,2 K
Dioxyde de carbone	5,17 Bar	216,6 K	74 Bar	304,2 K
Eau	6,2 mBar	276,16 K	221 Bar	647 K

FLUIDES HYPERCRITIQUES :

Un fluide hypercritique est un corps pur tel que $T_{\text{ambiante}} > T_C$

⇒ En comprimant ces fluides, on ne peut pas obtenir l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide.

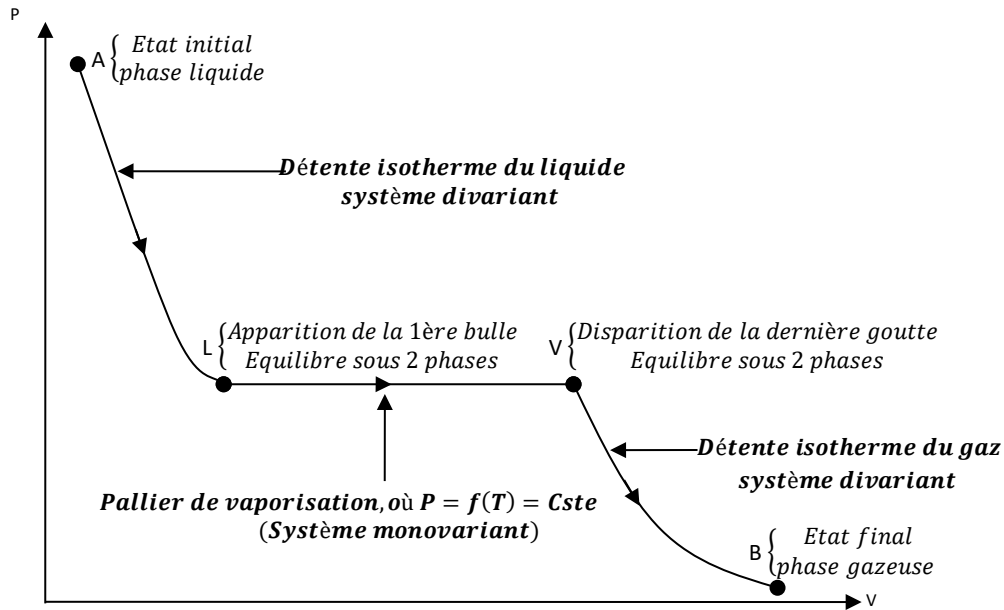
Ces fluides nous sont familiers puisque O_2 et N_2 sont des fluides hypercritiques.

3. DIAGRAMME (P,V) : ISOTHERME D'ANDREWS.

On se place dans le cas d'un corps pur quelconque et on se limite à la transition liquide/ gaz.

On trace dans le diagramme (P, V) différentes isothermes.

a. TRACE D'UNE ISOTHERME :

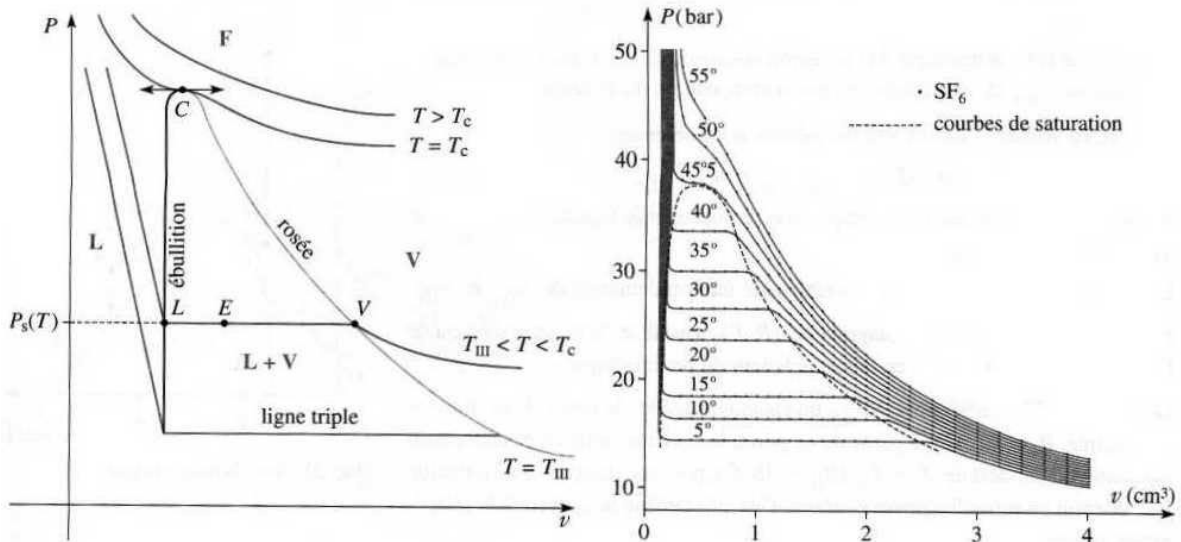


On part de A : CP sous une phase (liquide) pour arriver à B : CP sous une phase (gazeuse)

⇒ On trace alors le réseau d'isothermes pour différentes valeurs de T.

b. PALLIER DE CHANGEMENT D'ÉTAT :

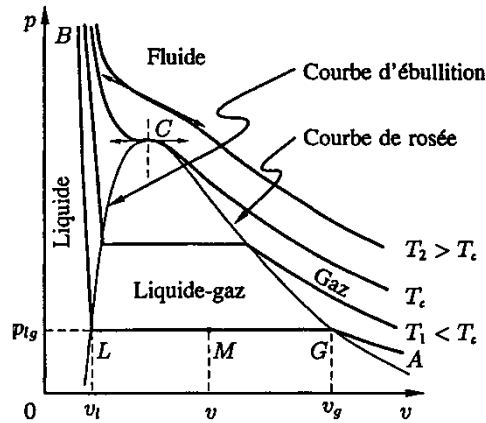
- Pour chaque valeur de T, on a un pallier de changement d'état à la pression $P = f(T)$
 ⇒ Pour l'équilibre liquide vapeur, cette pression est appelée **pression de vapeur saturante** (notée $P_s(T)$) et le mélange liquide/vapeur est appelé **vapeur saturante** (par opposition à vapeur sèche).



- Au fur et à mesure que la température augmente, la longueur du pallier de vaporisation diminue : Au point critique elle est nulle.
- Le lieu des points L est appelée **courbe d'ébullition** et le lieu des points V est appelé **courbe de rosée**. L'ensemble des deux courbes est appelé **courbe de saturation**.
 ✓ Quelles sont la température et la pression du point critique du SF_6 ?

c. VOLUME MASSIQUE.

- On souhaite tracer les isothermes d'Andrews dans le diagramme (P, v) où $v = V/m$ est le volume massique du corps pur.
 ⇒ Ce diagramme sera utilisable quelle que soit la masse du corps pur.



- Soit un point M sur le palier de liquéfaction caractérisé par la donnée de la température T et soit le volume V total du corps pur en équilibre sous les deux phases, alors :

$$V = V_L + V_G$$

$$\Rightarrow (m_L + m_G) \cdot v = m_L \cdot v_L + m_G \cdot v_G$$

$$\Rightarrow v = \frac{m_L}{m_L + m_G} v_L + \frac{m_G}{m_L + m_G} v_G = x_L v_L + x_G v_G = (1 - x_G) v_L + x_G v_G$$

En L : $x_G = 0 \Rightarrow v = v_L$

En V : $x_L = 0 \Rightarrow v = v_G$

$\Rightarrow$ La lecture de la position de M sur le palier nous permet de déterminer x_G :

$$v - v_L = \overline{LM} \quad \text{et} \quad v = (1 - x_G) v_L + x_G v_G \quad \text{entraîne :}$$

$$v_G - v_L = \overline{LV}$$

$$x_G = \frac{\overline{LM}}{\overline{LV}}$$

d. ISOTHERME CRITIQUE ET POINT CRITIQUE.

- Les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent en C pour $T = T_c$.
- En C, la courbe de saturation a une pente nulle et l'isotherme $T = T_c$ appelée isotherme critique, présente un point d'inflexion.
- En C, on a une fluctuation très importante de la densité du corps pur, en effet :

$$\chi_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T=T_c} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T=T_c} = \infty!$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{1/0}$

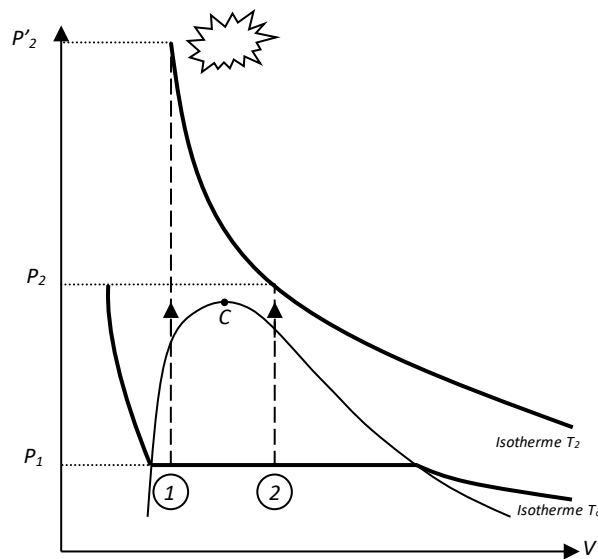
$\Rightarrow$ Ceci est à l'origine d'un phénomène observé lors du franchissement du point critique : l'opalescence critique.

e. APPLICATION : TRANSPORT DES FLUIDES

- ✓ Pour le stockage des fluides, on a intérêt à les stocker sous phase liquide pour limiter l'encombrement.

$\Rightarrow$ Le liquide est alors en équilibre avec la vapeur à température ambiante (notée T_0).

- ✓ Tout échauffement accidentel ($T_0 \rightarrow T_2$) provoque une évolution isochore pouvant soit donner une phase liquide uniquement (évolution 1), soit donner une phase gazeuse uniquement (évolution 2).



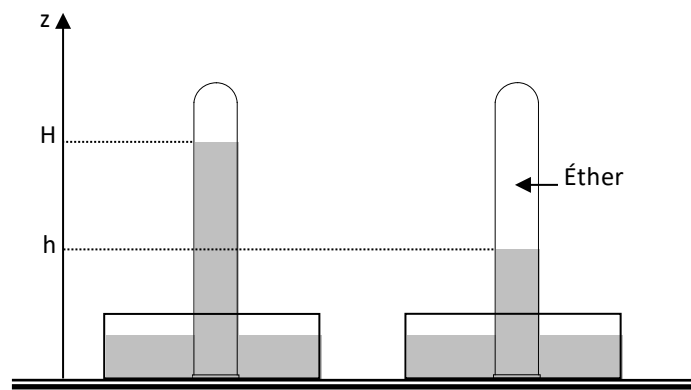
- L'évolution 1 est dangereuse car elle conduit à une phase liquide uniquement or les liquides étant incompressibles ($\beta = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T}$) très élevé, exemple pour l'eau : $\beta_G = 3.10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $\beta_L = 6 \text{ K}^{-1}$, la pression peut alors devenir très importante dans la bouteille $\Rightarrow$ Celle-ci peut alors exploser $\Rightarrow$ Il faut donc privilégier l'évolution 2.

✓ Comment transporte-t-on de l'air liquide ?

4. VAPEUR SECHE / VAPEUR SATURANTE.

VAPORISATION DANS LE VIDE :

On considère deux tubes de Torricelli, le tube 1 servant de témoin.



- Au départ, on a donc la même hauteur de mercure dans les deux tubes : $H = \frac{P_0}{\rho g} = 760 \text{ mm}$ si la pression atmosphérique vaut 1 atm.
- On introduit de l'éther dans le tube grâce à une seringue : On observe que l'éther se vaporise instantanément. Si le nombre de moles introduites reste faible alors l'éther continue de se vaporiser : Pour un nombre n de moles d'éther introduites, on observe une hauteur $h(n)$ de la colonne de mercure telle que : $P_0 = P(n) + \rho g h(n) \Rightarrow P(n) = \rho g (H - h(n))$
 $\Rightarrow$ On parle de vapeur sèche.
- Si on introduit suffisamment d'éther, alors la hauteur de mercure se stabilise à la hauteur h_s

⇒ On est sur le palier de vaporisation et on constate l'apparition d'éther liquide au-dessus de la colonne de mercure. La vapeur observée au-dessus de l'éther liquide est appelée vapeur saturante et la pression, pression de vapeur saturante (P_s) telle que : $P_s = \rho g(H - h_s)$.

VAPEUR SECHE / VAPEUR SATURANTE :

Définition :

- Une vapeur sèche est définie lorsqu'un fluide est uniquement sous phase gazeuse. Elle peut être considérée comme un gaz parfait et notamment elle obéit à la loi de Mariotte.

⇒ Cette vapeur sèche existera tant que $P < P_s$

- Une vapeur saturante est définie quand un fluide est à l'équilibre liquide/vapeur. La pression de la phase gazeuse est la pression de vapeur saturante à la température T : $P_s(T)$ est donnée par la courbe de vaporisation dans le diagramme (P, T) .

- $P_s(T)$ est indépendante du volume de la phase gazeuse.

⇒ La vapeur au-dessus de la phase liquide ne peut pas être considérée comme un gaz parfait à part entière. En effet, au cours d'une transformation où l'équilibre liquide/ vapeur existe, à T donnée, on n'a pas $PV = cste$ car P reste constante alors que le volume varie (c'est le nombre de moles de la phase gazeuse qui varie). Ainsi, si l'on veut utiliser le modèle des GP pour l'étude de la vapeur saturante, il faudra faire attention : le système thermodynamique constitué par la phase gazeuse sera souvent un système ouvert !

EXPRESSIONS EMPIRIQUES DE $P_s(T)$:

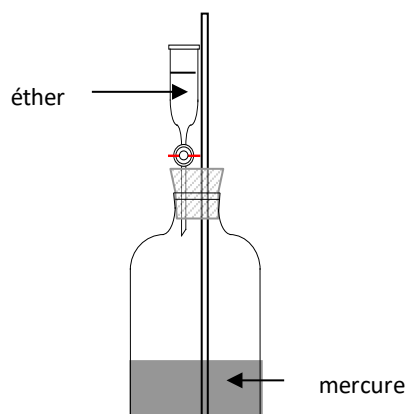
- Pour l'eau : Formule de Duperray

$$\text{Pour } 100^\circ\text{C} < t < 200^\circ\text{C} : P_s(t) = \left(\frac{t}{100}\right)^4 \text{ où } t \text{ est en } ^\circ\text{C} \text{ et } P_s \text{ en atm}$$

- Pour de nombreux corps purs : $P_s(T) = \alpha - \frac{\beta}{T} - \gamma \ln T$ c'est la formule de Dupré.

VAPORISATION DANS UNE ATMOSPHERE.

Au lieu de vaporiser l'éther dans le vide, on fait l'expérience suivante :



- On introduit l'éther en ouvrant le robinet R pendant un temps très court.
- Pour une faible quantité d'éther introduit, on constate que le mercure monte très lentement dans la colonne.
⇒ Au bout d'un certain temps la hauteur de mercure se stabilise : l'éther s'est vaporisé et la hauteur h_1 correspondante nous donne la pression partielle de l'éther : $P_{tot} = P_o + P_{ether}$ et $P_{tot} = P_o + \rho g h_1 \Rightarrow P_{ether} = \rho g h_1$
- Pour une quantité d'éther introduite suffisante, on constate qu'une partie de l'éther introduite surnage sur le mercure.
⇒ On observe alors une hauteur h_2 qui vaut précisément $h_2 = 44,2 \text{ cm}$: c'est la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience.

⇒ On est à l'équilibre liquide vapeur.

CONCLUSION.

Vaporisation dans le vide	Vaporisation dans un gaz
Instantanée	Lente
Pression de la vapeur sèche < $P_s(T)$	Pression partielle de la vapeur sèche < $P_s(T)$
La vaporisation s'arrête quand la pression de la vapeur sèche atteint $P_s(T)$	La vaporisation s'arrête quand la pression partielle de la vapeur sèche atteint $P_s(T)$
Pression de la vapeur saturante = $P_s(T)$	Pression partielle de la vapeur saturante = $P_s(T)$

Si un mélange gazeux contient plusieurs corps purs dont certains sont dans des conditions de saturation, la pression du mélange

est :
$$P = \sum_{\substack{\text{vapeurs} \\ \text{sèches}}} P_{\text{partielle}} + \sum_{\substack{\text{vapeurs} \\ \text{saturantes}}} P_s(T)$$

5. EXEMPLE DE DIAGRAMMES - SURFACE CARACTERISTIQUE.

COURBE DE FUSION DE L'EAU.

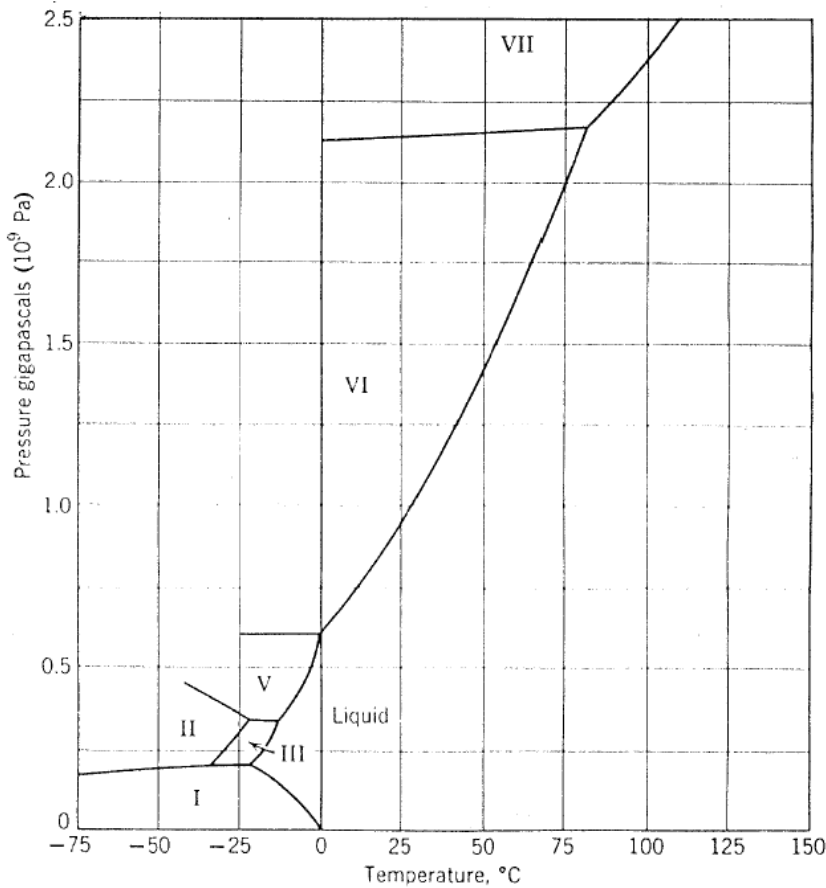


DIAGRAMME (P, T) DU FER.

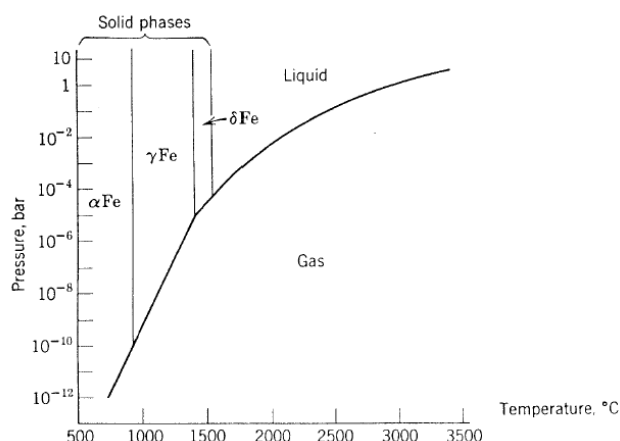


DIAGRAMME (P, T) DU SOUFRE.

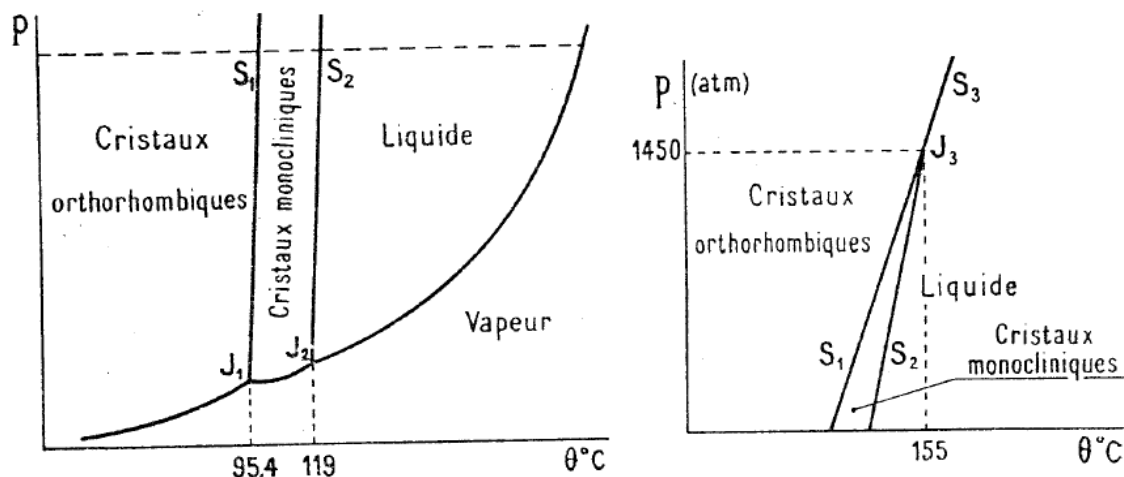


DIAGRAMME (P, T) DE L'HELIUM 3

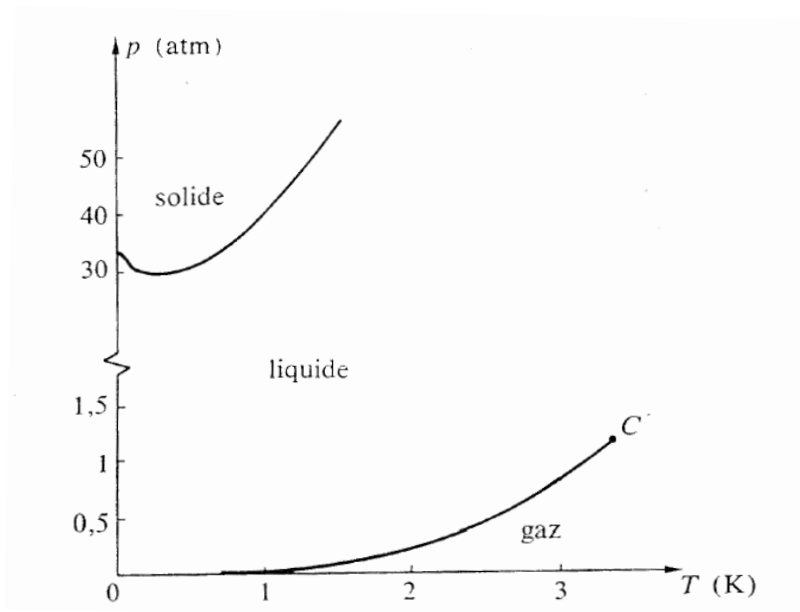
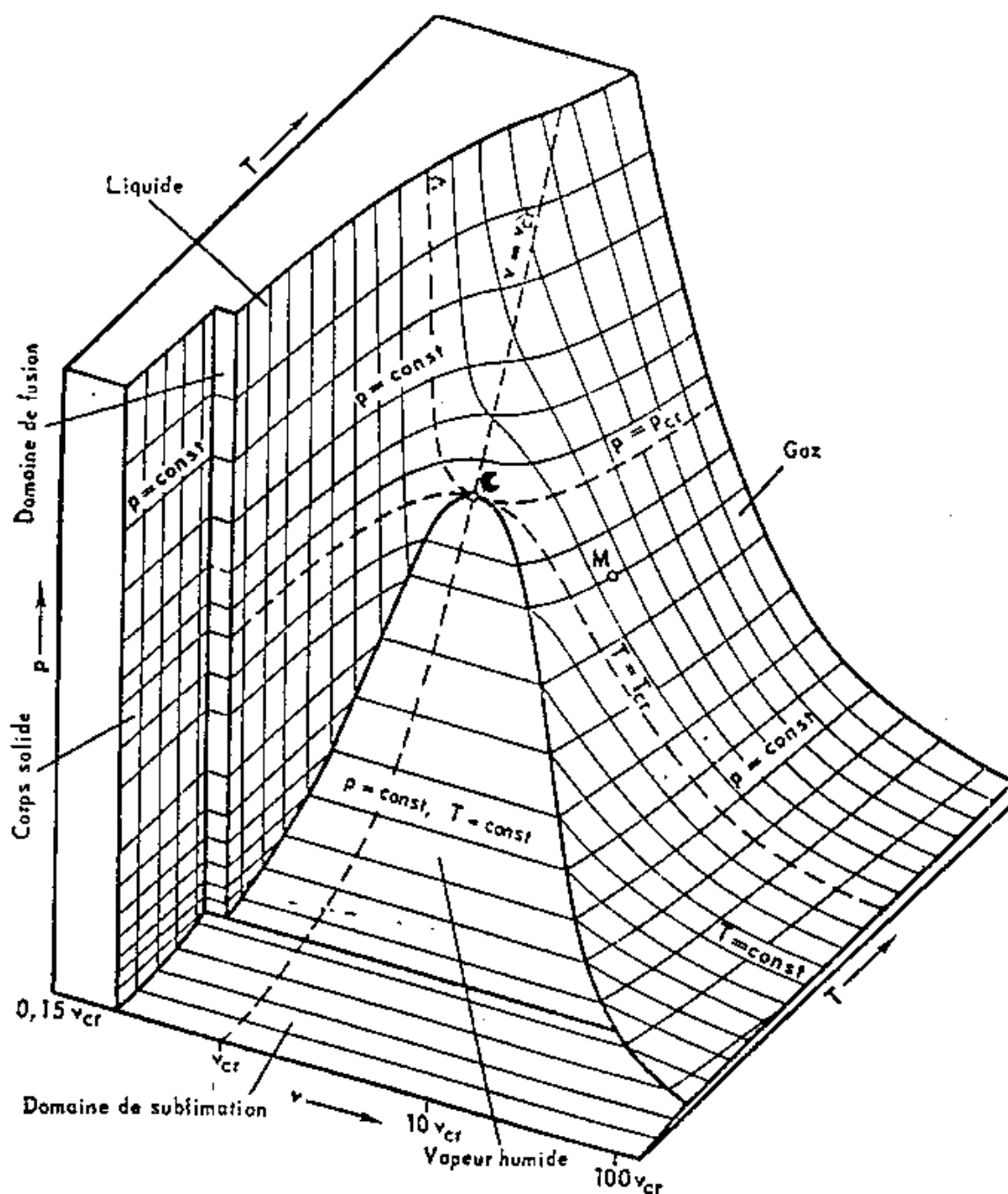
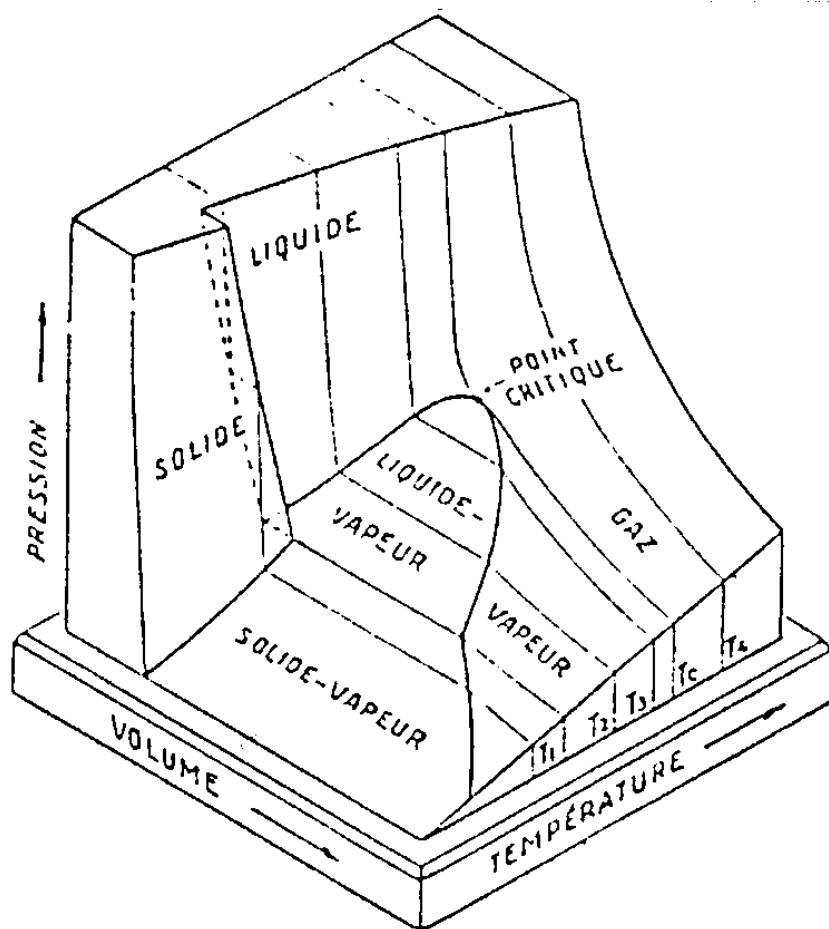
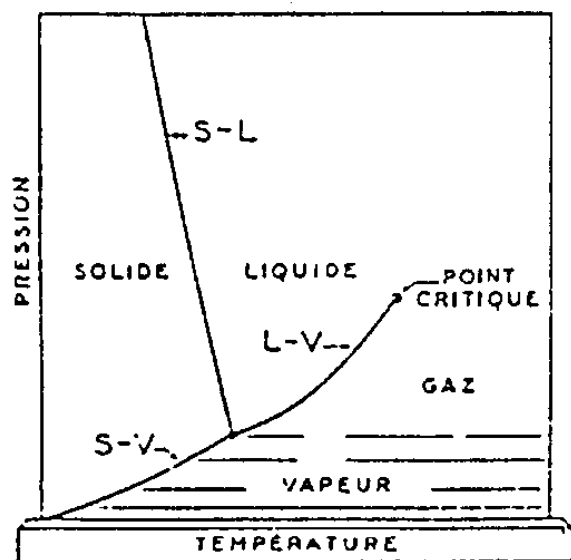


DIAGRAMME (P, V, T) D'UN CORPS PUR – SURFACE CARACTERISTIQUE.

Cas d'un corps pur quelconque :



Cas de l'eau :



II. CORPS PUR EN EQUILIBRE SOUS DEUX PHASES : APPROCHE THERMODYNAMIQUE.

1. ENTHALPIE DE CHANGEMENT D'ETAT, CHALEUR LATENTE.

a. DEFINITION.

On considère un corps pur à l'équilibre sous deux phases à la température T .

On appelle enthalpie molaire de transition de phase (1 → 2) à la température T , la différence Δh_{12} des enthalpies molaires du corps pur dans les deux phases 1 et 2 à la température T :

$$\Delta h_{12}(T) = H_{m2}(T) - H_{m1}(T)$$

- L'enthalpie molaire de transition de phase est aussi appelée chaleur latente et notée L_{12} .
- La chaleur latente s'identifie à la chaleur reçue par le corps pur au cours de la transition de phase si celle-ci se fait de manière réversible :

$$L_{12} = \Delta h_{12} = \Delta u_{12} + \Delta(PV_m) = q_{12} + w_{12} + \Delta(PV_m)$$

Or : $w_{12} = -P(T) \cdot \Delta V_m$ (transformation isobare) et $\Delta(PV_m) = P \Delta V_m$

D'où : $L_{12} = \Delta h_{12} = q_{12}$

Au cours d'une transformation réversible, l'enthalpie molaire de transition de phase, ou la chaleur latente de transition de phase vaut : $L_{12} = \Delta h_{12} = q_{12}$

b. EXEMPLES.

- Considérons un corps pur pouvant être en équilibre sous les trois phases solide, liquide et gazeuse.

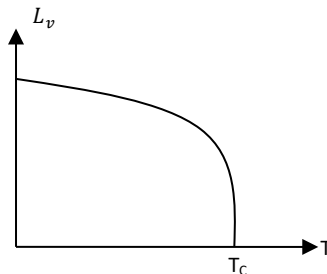
Enthalpie de fusion = chaleur latente de fusion = $h_f = L_f = \Delta h_{sl} = H_{ml} - H_{ms} > 0$

Enthalpie de vaporisation = chaleur latente de vaporisation = $h_v = L_v = \Delta h_{lg} = H_{mg} - H_{ml} > 0$

Enthalpie de sublimation = chaleur latente de sublimation = $h_s = L_s = \Delta h_{sg} = H_{mg} - H_{ms} > 0$

- Les transformations inverses ont des enthalpies opposées :
 Enthalpie de solidification = $-h_f = -L_f = -\Delta h_{sl} = -(H_{ml} - H_{ms}) < 0$
 Enthalpie de liquéfaction = $-h_v = -L_v = -\Delta h_{lg} = -(H_{mg} - H_{ml}) < 0$
 Enthalpie de condensation = $-h_s = -L_s = -\Delta h_{sg} = -(H_{mg} - H_{ms}) < 0$
 Toutes ces enthalpies dépendent de la température T .

- **Exemple** : $h_{lv}(T) = L_v(T)$



2. ENTROPIE DE CHANGEMENT D'ETAT.

Soit un corps pur subissant une transition de phase à la température T .

On appelle entropie molaire de transition de phase Δs_{12} à la température T , la différence des entropies molaires du corps pur dans les phases 1 et 2 à la température T :

$$\Delta s_{12}(T) = S_{m2}(T) - S_{m1}(T)$$

- La relation entre Δs_{12} et L_{12} se trouve facilement : plaçons-nous dans le cas d'une transformation réversible pour calculer Δs_{12} :

$$\Delta s_{12} = \int \frac{\delta q_{12}}{T_{ex}} = \frac{q_{12}}{T} \text{ et on sait que } L_{12} = \Delta h_{12} = q_{12}$$

$$\text{D'où : } \Delta s_{12} = \frac{L_{12}}{T}$$

Au cours d'une transformation réversible, l'entropie molaire de transition de phase vaut :

$$\Delta s_{12} = \frac{q_{12}}{T} = \frac{L_{12}}{T} = \frac{h_{12}}{T}$$

3. RELATION DE CLAPEYRON.

Formule de Clapeyron :

$$\frac{dP_{12}}{dT} = \frac{L_{12}}{T(V_{m2} - V_{m1})}$$

Où :

P_{12} est la pression à laquelle s'effectue la transition de phase : $P_{12} = f(T)$

V_{m1} et V_{m2} sont les volumes molaires des deux phases à la température T

L_{12} est la chaleur latente molaire de changement d'état.

4. ETUDE THERMODYNAMIQUE DU DIAGRAMME (P, T).

a. POINT TRIPLE.

RELATION ENTRE LES CHALEURS LATENTES AU POINT TRIPLE :

- Plaçons-nous au point triple et considérons que le corps pur est entièrement sous phase solide.

Considérons une évolution cyclique qui fait passer le corps à l'état liquide puis à l'état gazeux et enfin le ramène à l'état solide initial : $\Delta h = 0 = \Delta h_{sl} + \Delta h_{lv} + \Delta h_{vs} = L_f + L_v - L_s$

D'où :

$$L_s = L_f + L_v$$

PENTES AU POINT TRIPLE :

Hypothèses : $V_{ml} \ll V_{mg}$ et $V_{ms} \ll V_{mg}$

- Partons de $L_s = L_f + L_v$

Comme toutes ces chaleurs latentes sont positives, on a : $L_s > L_v$

⇒ D'après la formule de Clapeyron :

$$T(V_{mg} - V_{ms}) \frac{dP_{SV}}{dT} > T(V_{mg} - V_{mL}) \frac{dP_{LV}}{dT}$$

$$\Rightarrow T(V_{mg}) \frac{dP_{SV}}{dT} > T(V_{mg}) \frac{dP_{LV}}{dT}$$

$$\text{D'où : } \left. \frac{dP_{SV}}{dT} \right|_{T_T} > \left. \frac{dP_{LV}}{dT} \right|_{T_T}$$

b. SIGNE DE LA PENTE DE LA COURBE DE FUSION.

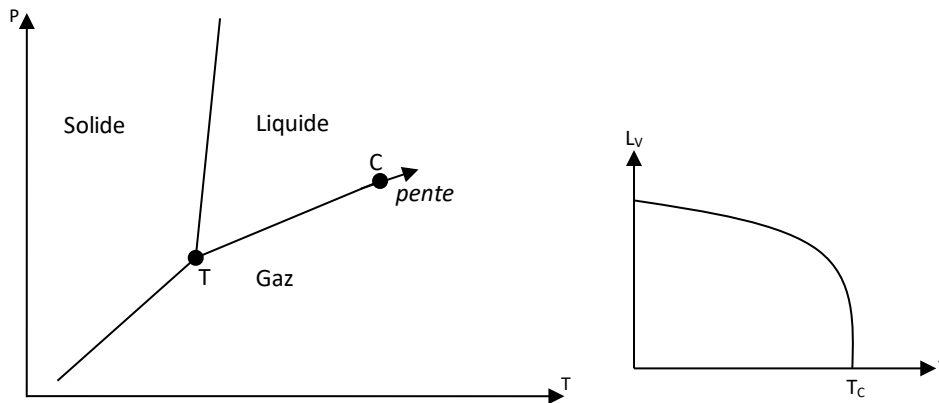
D'après la formule de Clapeyron : $L_F = T(V_{mL} - V_{mS}) \frac{dP_{SL}}{dT}$ avec L_F toujours positive.

- Dans le cas général, on a : $\underbrace{L_F}_{>0} = T \left(V_{mL} - V_{mS} \right) \underbrace{\frac{dP_{SL}}{dT}}_{>0} \Rightarrow V_{mL} > V_{mS} \text{ soit } \rho_L < \rho_S$
- Dans le cas de l'eau, on a : $\underbrace{L_F}_{>0} = T \left(V_{mL} - V_{mS} \right) \underbrace{\frac{dP_{SL}}{dT}}_{<0} \Rightarrow V_{mL} < V_{mS} \text{ soit } \rho_L > \rho_S$: les glaçons flottent sur l'eau.

5. ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE -VAPEUR.

a. CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION.

COURBES.



AU POINT CRITIQUE.

$$L_V = T \left(V_{mG} - V_{mL} \right) \frac{dP_{LV}}{dT} \Rightarrow L_V(T_C) = T_C \left(\underbrace{V_{mG}(T_C) - V_{mL}(T_C)}_0 \right) \underbrace{\left(\frac{dP_{LV}}{dT} \right)}_{\text{finie}} \bigg|_{T_C}$$

D'où :

$$L_V(T_C) = 0$$

- De plus, en dérivant la formule de Clapeyron, on obtient:

$$\frac{dL_V}{dT} = (V_{mG} - V_{mL}) \frac{dP_{LV}}{dT} + T \left(\frac{dV_{mG}}{dT} - \frac{dV_{mL}}{dT} \right) \frac{dP_{LV}}{dT} + T (V_{mG} - V_{mL}) \frac{d^2 P_{LV}}{dT^2}$$

D'où :

$$\left(\frac{dL_V}{dT} \right)_{T_C} = \left(\underbrace{V_{mG}(T_C) - V_{mL}(T_C)}_0 \right) \underbrace{\left(\frac{dP_{LV}}{dT} \right)}_{\text{finie}} \bigg|_{T_C} + T_C \left(\left(\frac{dV_{mG}}{dT} \right)_{T_C} - \left(\frac{dV_{mL}}{dT} \right)_{T_C} \right) \left(\frac{dP_{LV}}{dT} \right)_{T_C} + T_C \left(\underbrace{V_{mG}(T_C) - V_{mL}(T_C)}_0 \right) \underbrace{\left(\frac{d^2 P_{LV}}{dT^2} \right)}_{\text{finie}} \bigg|_{T_C}$$

$$\text{Soit : } \left(\frac{dL_V}{dT} \right)_{T_C} = T_C \left(\left(\frac{dV_{mG}}{dT} \right)_{T_C} - \left(\frac{dV_{mL}}{dT} \right)_{T_C} \right) \left(\frac{dP_{LV}}{dT} \right)_{T_C}$$

$$\text{En multipliant par } dT/dP \text{ (avec } P = P_{LV}), \text{ on obtient : } \left(\frac{dL_V}{dT} \right)_{T_C} = T_C \left(\left(\frac{dV_{mG}}{dP} \right)_{T_C} - \left(\frac{dV_{mL}}{dP} \right)_{T_C} \right) \left(\frac{dP_{LV}}{dT} \right)_{T_C}^2$$

$$\text{Or : } \frac{dP}{dV_{mL}} \text{ est la pente de la courbe d'ébullition dans le diagramme de Clapeyron } \Rightarrow \frac{dP}{dV_{mL}} = 0^+ \text{ soit : } \left(\frac{dV_{mL}}{dP} \right)_{T_C} = +\infty$$

$\frac{dP}{dV_{mG}}$ est la pente de la courbe de rosée dans le diagramme de Clapeyron $\Rightarrow \left. \frac{dP}{dV_{mG}} \right|_{T_c} = 0^-$ soit : $\left. \frac{dV_{mG}}{dP} \right|_{T_c} = -\infty$

$$\text{D'où : } \left. \frac{dL_v}{dT} \right|_{T_c} = T_c \left(\underbrace{\left. \frac{dV_{mG}}{dP} \right|_{T_c} - \left. \frac{dV_{mL}}{dP} \right|_{T_c}}_{-\infty} \right) \left. \frac{dP_{LV}}{dT} \right|_{T_c}^2$$

D'où :

$$\left. \frac{dL_v}{dT} \right|_{T_c} = -\infty$$

LOIN DU POINT CRITIQUE.

Loin du point critique, la courbe de vaporisation peut être assimilée à une droite : $L_v(T) = A - B \cdot T$

- Dans le cas de l'eau, on peut utiliser la formule de Regnault :

$$L_v(T) = A - B \cdot T \text{ (en kJ/kg) où } A = 3334 \text{ kJ/kg et } B = 2,9 \text{ kJ/kg/K}$$

b. PRESSION DE VAPEUR SATURANTE.

On veut établir une expression de $P(T)$ en utilisant l'étude thermodynamique précédente :

Hypothèse : La vapeur saturante est assimilée à un gaz parfait : $V_{mG} = \frac{RT}{P_s M}$

Le volume massique du liquide est négligé devant celui de la vapeur

Loin du point critique, on a : $L_v(T) = A - B \cdot T$

Partons de la formule de Clapeyron :

$$L_v = T(V_{mG} - V_{mL}) \frac{dP_{LV}}{dT} \approx T(V_{mG}) \frac{dP_{LV}}{dT}$$

$$\Rightarrow L_v = \left(\frac{RT^2}{P_s M} \right) \frac{dP_s}{dT} \Rightarrow A - BT = \left(\frac{RT^2}{P_s M} \right) \frac{dP_s}{dT} \Rightarrow \left(\frac{A - BT}{T^2} \right) dT = \left(\frac{R}{P_s M} \right) dP_s$$

D'où, en intégrant : $\frac{-A}{T} - B \ln(T) + cste = \frac{R}{M} \ln(P_s)$

Soit : $\ln(P_s) = \alpha - \frac{\beta}{T} - \gamma \ln(T)$ c'est la **formule de Dupré**.

6. DIAGRAMME ENTROPIQUE (T,s).

a. DEFINITION.

Le diagramme (T, s) est utilisé pour l'étude des machines thermiques et les bilans entropiques :

- ✓ Les isothermes sont des droites horizontales.
- ✓ Les isentropiques sont des droites verticales.

$\Rightarrow$ L'étude peut se faire en construisant différentes isobares, isenthalpiques, isotitres et isovolumes (ou isochores).

b. CAS DE L'EQUILIBRE LIQUIDE/VAPEUR.

ISOBARES

- Échauffement isobare de la phase liquide (modèle des phases condensées) : $s = s_0 + c_l \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow T = T_0 \times \exp\left(\frac{s-s_0}{c_l}\right)$
 c_l étant la chaleur massique de la phase liquide et s son entropie massique.
- Échauffement isobare de la phase gazeuse (modèle des gaz parfaits) : $s = s_0 + c_p \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow T = T_0 \times \exp\left(\frac{s-s_0}{c_p}\right)$
 c_p étant la chaleur massique à pression constante de la phase gazeuse et s son entropie massique.
- Pallier de changement d'état :
 - ✓ T est constante et donc P aussi : les paliers de changement d'état sont horizontaux
 - ✓ $s(x_v) = s(x_l) + x_v \frac{L_v(T)}{T} \Rightarrow$ L'entropie du CP augmente au cours de la vaporisation.

ISOCHORE:

- Échauffement isochore de la phase gazeuse (modèle des gaz parfaits) : $s = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow T = T_0 \times \exp\left(\frac{s-s_0}{c_v}\right)$
 c_v étant la chaleur massique à volume constant de la phase gazeuse et s son entropie massique.
Notons que la pente de l'isochore est supérieure à celle de l'isobare passant par le point considéré.
- Pallier de changement d'état : $v = x_v \cdot v_v + (1 - x_v)v_l \Rightarrow v$ est une fonction affine du titre massique de la vapeur x_v

COURBES ISOTITRES.

Soit un mélange liquide - vapeur représenté par le point M, à la température T , de titre en vapeur x_v . Dans le diagramme entropique, on a (comme dans le diagramme (P, v)) :

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

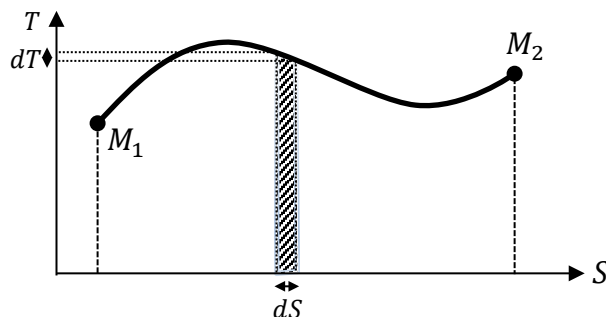
La construction des lignes isotitres est alors évidente:

1. on trace la courbe de saturation (rosée + ébullition).
2. Pour différentes températures, on trace les différents paliers LV .
3. x_v étant donné, on cherche la position du point M sur $[L, V]$ divisant LV dans un rapport donné.

CHALEURS ECHANGEES.

- Pour une transformation élémentaire réversible : $\delta Q = T dS$

$\Rightarrow$ Il s'agit de l'aire de la partie hachurée.



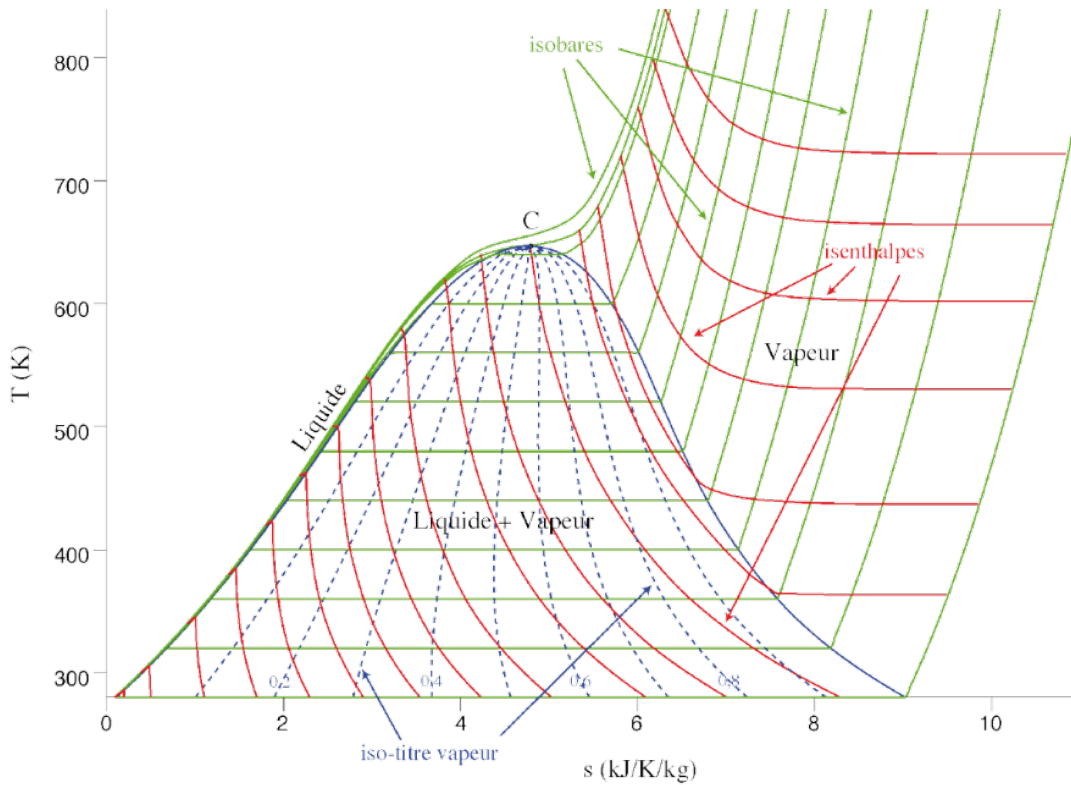
- Pour la transformation finie $M_1 M_2$:

$$Q_{12} = \int_{M_1}^{M_2} T \cdot dS$$

- ✓ $|Q_{12}| = \text{Aire sous la courbe.}$
- ✓ $Q_{12} > 0$ si S augmente, $Q_{12} < 0$ si S diminue.

- Cas d'un cycle :
 - ✓ $Q = \text{aire sous la courbe si le cycle est décrit dans le sens horaire.}$
 - ✓ $Q = - \text{aire sous la courbe si le cycle est décrit dans le sens trigonométrique.}$
 - ✓ Sachant que pour un cycle $\Delta U = W + Q = 0$, on a le résultat suivant :

Pour tout système fermé fonctionnant par cycles : Aire du cycle dans le diagramme $(P, v) = \text{Aire du cycle dans le diagramme } (T, s).$



7. DIAGRAMME (P, h) .

a. DEFINITION.

Le diagramme (P, h) est utilisé pour l'étude des machines thermiques et les bilans entropiques :

- ✓ Les isobares sont des droites horizontales.
- ✓ Les isenthalpiques sont des droites verticales.

⇒ L'étude peut se faire en construisant différentes isothermes, isentropiques, isotitres et isovolumes.

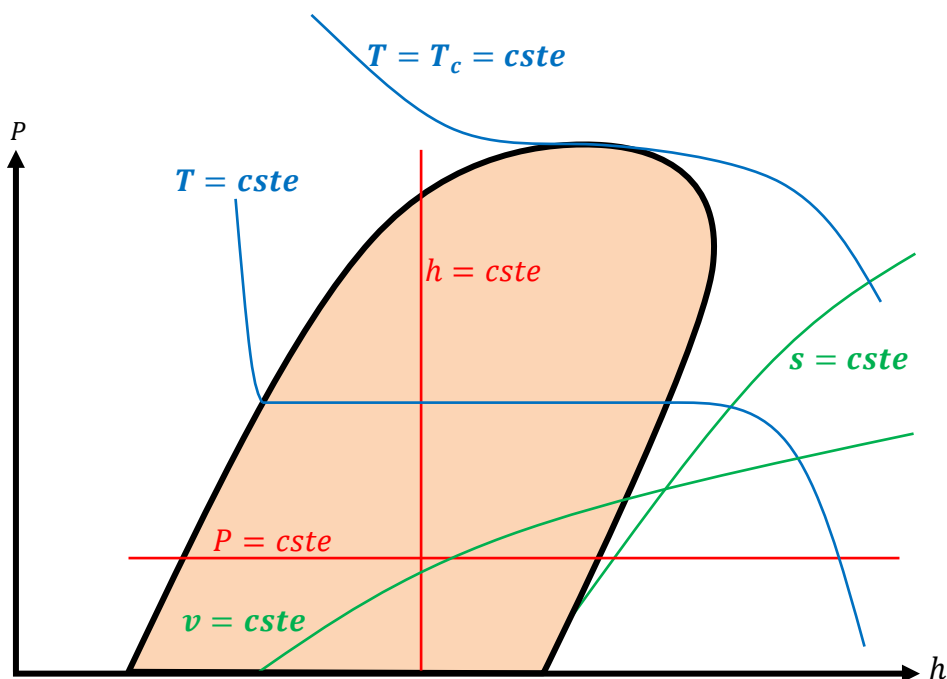
b. CAS DE L'EQUILIBRE LIQUIDE/VAPEUR.

ISOTHERMES

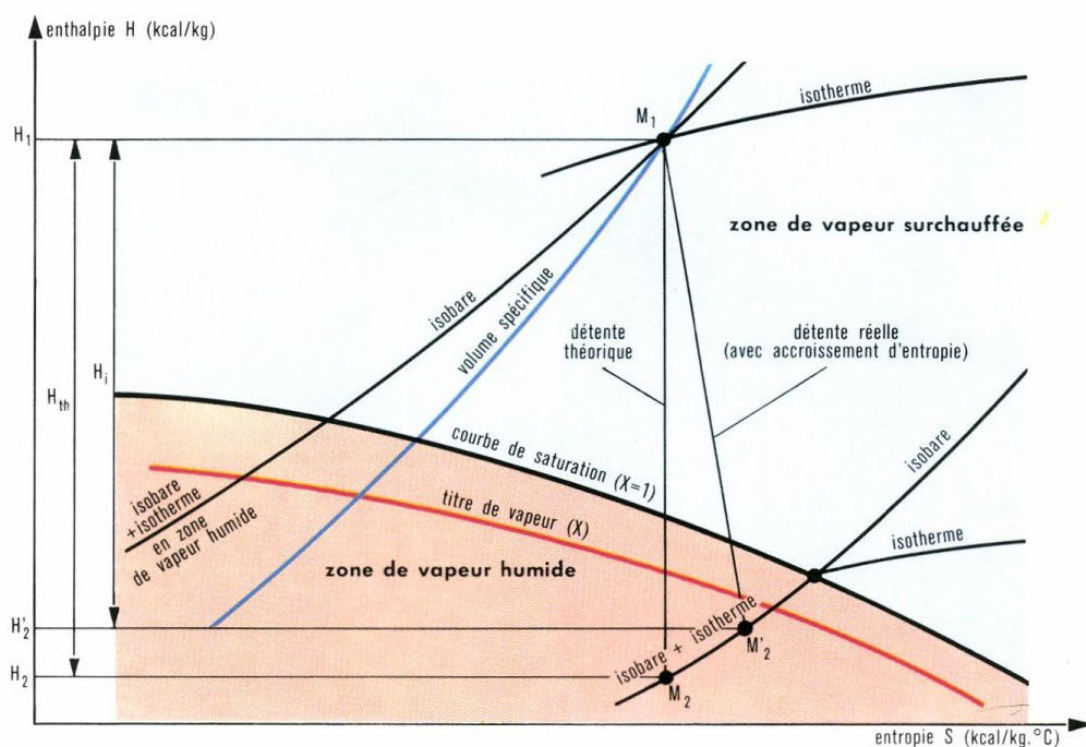
- Compression isotherme de la phase liquide (phase condensée idéale) : $h \approx cste$
 h étant l'enthalpie massique de la phase liquide.
- Compression isotherme de la phase gazeuse (modèle des GP) : $h \approx cste$ (loi de Joule)
- Pallier de changement d'état :
 - ✓ T est constante et donc P aussi : le pallier de changement d'état est horizontal.
 - ✓ $h(x_v) = h(x_l) + x_v \times L_v(T) \Rightarrow$ L'enthalpie du CP augmente au cours de la vaporisation.

ISOCHORES

- Échauffement isochore de la phase gazeuse (Modèle des GP) : $h = h_0 + c_p(T - T_0) = \frac{v}{\gamma - 1}(P - P_0)$
 v étant le volume massique de la phase gazeuse, h son enthalpie massique.
- Pallier de changement d'état : $v = x_v \cdot v_v + (1 - x_v)v_l \Rightarrow v$ est une fonction affine du titre massique de la vapeur x_v



8. DIAGRAMME DE MOLLIER.



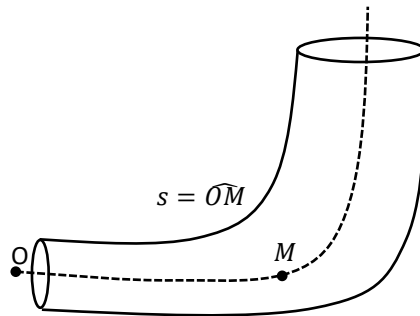
III. SYSTEMES OUVERTS- APPLICATIONS AUX MACHINES THERMIQUES

1. BILANS MACROSCOPIQUES.

Le but de ce paragraphe est d'appliquer les lois de la mécanique et de la thermodynamique, sous forme de bilans à des systèmes fermés.

Dans le cadre du programme, on se placera dans le cas d'écoulements unidimensionnels, c'est à dire dans le cas où le champ des vitesses, ainsi que toutes les propriétés locales du fluide, ne sont fonction que d'une seule coordonnée de l'espace et du temps.

La coordonnée d'espace pouvant être une abscisse curviligne comme représenté figure ci-dessous.



a. SYSTEME OUVERT - SYSTEME FERME COÏNCIDENT.

DEFINITIONS

Un système fermé, noté S^* , est un système pouvant échanger de l'énergie mais pas de matière avec l'extérieur. Ce système est délimité par une surface appelée surface **particulière** et notée Σ^* : tous les points de cette surface se déplacent à la même vitesse que le fluide puisqu'il n'y a pas de transfert de matière avec l'extérieur. Faire un bilan avec un tel système correspond ainsi à une approche Lagrangienne.

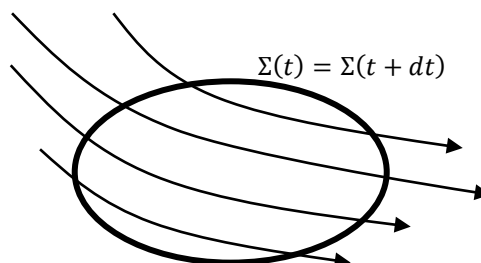
Un système ouvert, noté S , est un système pouvant échanger de l'énergie et de la matière avec l'extérieur. Ce système est délimité par une surface appelée surface de contrôle et notée Σ : Il y a transfert de matière à travers Σ (sauf dans le cas de la statique des fluides). Faire un bilan avec un tel système correspond ainsi à une approche Eulérienne (voir MF).

Dans le cadre du programme de PC, on appliquera les lois de la mécanique et de la thermodynamique, sous forme de bilans en se ramenant à un système fermé.

SYSTEME FERME COÏNCIDENT

On considère un écoulement unidimensionnel, caractérisé par la variable x .

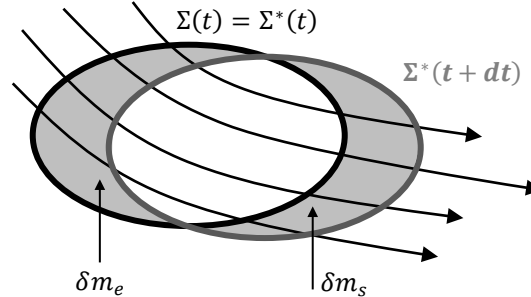
On définit le système ouvert $S(t)$ à l'instant t délimité par la surface de contrôle Σ et ce même système à l'instant $t + dt$ délimité par la même surface de contrôle $\Sigma(t + dt) = \Sigma(t)$.



On définit le système fermé coïncident $S^*(t)$, coïncident avec $S(t)$ à l'instant t et donc tel que $\Sigma(t) = \Sigma^*(t)$ comme indiqué sur la figure ci-dessous. Ce système fermé à l'instant $t + dt$ est délimité par la surface $\Sigma^*(t + dt) \neq \Sigma^*(t)$.

On définit :

- ✓ δm_e la masse de fluide sortant de S^* entre t et $t + dt$.
- ✓ δm_s la masse de fluide entrant dans S^* entre t et $t + dt$



b. BILAN D'UNE GRANDEUR EXTENSIVE.

On considère une grandeur extensive $G(t)$ et $g(t)$ la grandeur massique associée.

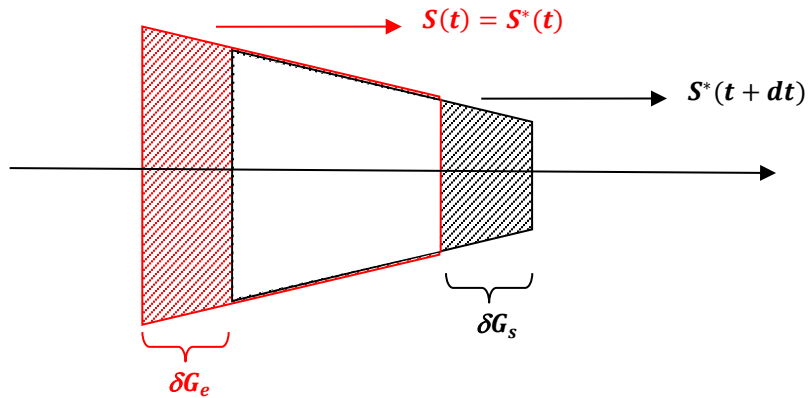
BILAN EN REGIME STATIONNAIRE.

A l'instant t on a : $G^*(t) = G(t)$

A l'instant $t + dt$ on a : $G^*(t + dt) = G(t + dt) - \delta G_e + \delta G_s$

Où :

- ✓ δG_e est la valeur de G relative à la masse δm_e sortant de S^* entre t et $t + dt$: $\delta G_e = \delta m_e \times g_e$.
- ✓ δG_s est la valeur de G relative à la masse δm_s entrant dans S^* entre t et $t + dt$: $\delta G_s = \delta m_s \times g_s$.



On peut ainsi exprimer la variation de G^* entre t et $t + dt$:

$$DG = G^*(t + dt) - G^*(t) = G(t + dt) - G(t) - \delta m_e \times g_e + \delta m_s \times g_s \Rightarrow \frac{DG}{Dt} = \frac{dG}{dt} - \frac{\delta m_e}{dt} \times g_e + \frac{\delta m_s}{dt} \times g_s$$

On introduit alors :

- ✓ $D_{me} = \frac{\delta m_e}{dt}$: le débit massique en entrée
- ✓ $D_{ms} = \frac{\delta m_s}{dt}$: le débit massique en sortie

En régime stationnaire, il y a conservation du débit massique : $D_m = D_{me} = D_{ms}$

D'où, l'expression donnant le bilan de G en régime stationnaire :

$$\frac{DG}{Dt} = D_m(g_s - g_e)$$

BILAN EN REGIME NON STATIONNAIRE.

En régime variable, le bilan de G s'écrit : $\frac{DG}{Dt} = \frac{dG}{dt} - D_{me} \times g_e + D_{ms} \times g_s$ Où : $\frac{dG}{dt} = \iiint_{V^*} \frac{\partial(\mu \times g)}{\partial t} d\tau$

Cette formule est un cas particulier du théorème de transport de **Reynolds**, hors programme de PC :

$$\frac{DG}{Dt} = \iiint_{V^*} \frac{\partial(\mu \times g)}{\partial t} \Bigg)_M d\tau_M + \oiint_{\Sigma^*} \mu_P \times g_P \times \vec{V}_P \cdot \overrightarrow{dS_P}$$

c. BILANS DIVERS.

Le tableau ci-dessous présente les différents bilans mécaniques et thermodynamiques.

Loi	G	g	Expression	Bilan en régime stationnaire (cas simple)	Intitulé
Conservation de la masse	m	1	$\frac{Dm}{Dt} = 0$	$D_m = cste$	Bilan de masse
TRC	$\vec{P}$	$\vec{V}$	$\frac{D\vec{P}}{Dt} = \sum \vec{F}^{ext}$	$\frac{D\vec{P}}{Dt} = D_m(\vec{V}_s - \vec{V}_e)$	Bilan de quantité de mouvement
TMC	$\vec{L}_o$ ou L_Δ	$\vec{l}_o = \vec{r} \wedge \vec{V}$	$\frac{D\vec{L}_o}{Dt} = \sum \vec{M}_o^{ext}$	$\frac{D\vec{L}_o}{Dt} = D_m(\vec{l}_{o,s} - \vec{l}_{o,e})$	Bilan de moment cinétique
TEC	E_c	$\frac{V^2}{2}$	$\frac{DE_c}{Dt} = \sum p^{ext} + \sum p^{int}$	$\frac{DE_c}{Dt} = \frac{D_m}{2}(V_s^2 - V_e^2)$	Bilan d' énergie cinétique

1 ^{er} principe	$E_{tot} = U + E_p + E_c$	$e_{tot} = u + e_p + e_c$	$\frac{DE_{tot}}{Dt} = \frac{\delta W}{dt} + \frac{\delta Q}{dt}$	$\frac{DE_{tot}}{Dt} = D_m(e_{tot,s} - e_{tot,e})$	Bilan d' énergie totale.
2 ^{ème} principe	S	s	$\frac{DS}{Dt} = \frac{\delta S^c}{dt} + \frac{1}{T_{ext}} \frac{\delta Q}{dt}$	$\frac{DS}{Dt} = D_m(s_s - s_e)$	Bilan d' entropie

2. APPLICATION AUX INSTALLATIONS INDUSTRIELLES.

On étudie l'évolution d'un fluide se déplaçant dans différentes parties actives (turbine, compresseur, détendeur, pompe, échangeur...) d'une installation industrielle.

a. BILAN D'ENTHALPIE SUR UNE PARTIE ACTIVE.

Considérons une partie active quelconque d'une installation représentée Figure 1.

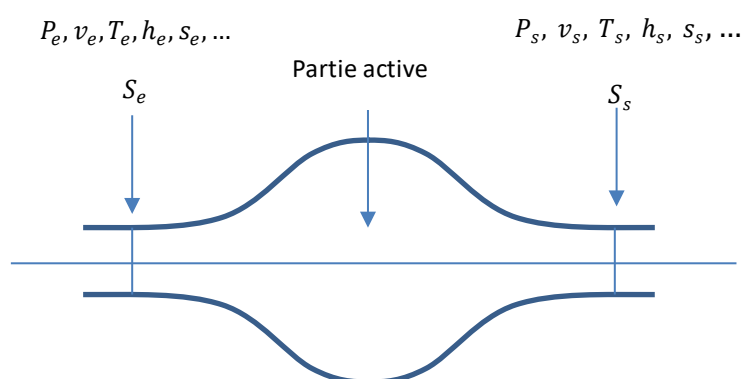


FIGURE 1

On effectue un bilan d'énergie totale (1^{er} principe) pour le système S^* compris entre les surfaces d'entrée S_e et de sortie S_s en se plaçant en **régime stationnaire** et en **négligeant les variations d'énergies cinétiques et potentielles macroscopiques** :

$$\frac{DU}{Dt} = D_m(u_s - u_e) = \dot{W} + \dot{Q}$$

On distingue, dans le travail reçu, le travail des forces de pression à l'entrée et la sortie et le travail reçu par le fluide venant de la partie active traversée :

- ✓ $\delta W_e = +P_e \delta V_e$: travail élémentaire des forces de pression en entrée reçu par S^* pendant dt .
- ✓ $\delta W_s = -P_s \delta V_s$: travail élémentaire des forces de pression en sortie reçu par S^* pendant dt .
- ✓ $\delta W'$: travail reçu par le fluide dû aux pièces mécaniques mobiles dans la partie active pendant dt . On peut introduire aussi $W_u = -\delta W'$, le travail utile fourni par le fluide à la partie active.

On a donc :

$$D_m(u_s - u_e) = P_e \frac{\delta V_e}{dt} - P_s \frac{\delta V_s}{dt} + \dot{W}' + \dot{Q}$$

$$D_m(u_s - u_e) = P_e v_e \frac{\delta m_e}{dt} - P_s v_s \frac{\delta m_s}{dt} + \dot{W}' + \dot{Q}$$

$$D_m(u_s - u_e) = D_m(P_e v_e - P_s v_s) + \dot{W}' + \dot{Q}$$

$$D_m(h_s - h_e) = \dot{W}' + \dot{Q}$$

Que l'on peut encore écrire :

$$h_s - h_e = w' + q$$

Où w' et q sont les travaux et transferts thermiques reçus par **unité de masse de fluide**.

b. BILAN D'ENTROPIE SUR UNE PARTIE ACTIVE.

Considérons à nouveau la partie active d'une installation représentée Figure 1.

On effectue un bilan d'entropie (2nd principe) pour le système S^* compris entre les surfaces d'entrée S_e et de sortie S_s en se plaçant en régime stationnaire :

$$\frac{DS}{Dt} = D_m(s_s - s_e) = S^c + \frac{1}{T_{ext}} \dot{Q}$$

Cas particuliers :

- ✓ Évolution réversible : $D_m(s_s - s_e) = \frac{1}{T} \dot{Q}$
- ✓ Évolution adiabatique : $D_m(s_s - s_e) = S^c \geq 0$
- ✓ Évolution isentropique : $D_m(s_s - s_e) = 0$

c. EXEMPLES.

ÉVOLUTION ISENTROPIQUE.

- Pour toute machine apportant ou retirant du travail, sans frottement et sans apport de chaleur.
- En cas de frottements, il y a toujours augmentation de l'entropie.
- Un changement d'état, non prévu, introduit un transfert thermique.

COMPRESSEUR, POMPE

En première approximation, l'évolution dans un compresseur (gaz) ou une pompe (liquide) est isentropique :

$$D_m(h_s - h_e) = \dot{W}' > 0$$

$$D_m(s_s - s_e) = 0$$

TURBINE

En première approximation, l'évolution dans une turbine est isentropique :

$$D_m(h_s - h_e) = \dot{W}' < 0$$

$$D_m(s_s - s_e) = 0$$

➤ Représenter une évolution isentropique dans les diagrammes (P, v) ; (T, s) ; (P, h) et Mollier.

ÉVOLUTION ISENTHALPIQUE.

Évolution avec frottement sans travail ni chaleur apportée.

VANNE DE DETENTE, LAMINAGE, DETENTE DE JOULES THOMSON

$$D_m(h_s - h_e) = 0$$

$$D_m(s_s - s_e) = S^c \geq 0$$

➤ Représenter une évolution isenthalpique dans les diagrammes (P, v) ; (T, s) ; (P, h) et Mollier.

ÉVOLUTION ISOBARE.

- Pour toute machine apportant ou retirant de la chaleur au fluide, sans frottement et sans apport de travail : on parle d'échangeur.
- En cas de frottements, il y a toujours baisse de la pression.

$$D_m(h_s - h_e) = \dot{Q}$$

$$D_m(s_s - s_e) = S^c + \frac{1}{T_{ext}} \dot{Q}$$

ÉVAPORATEUR – GÉNÉRATEUR DE VAPEUR

$$D_m(h_s - h_e) = \dot{Q} > 0$$

$$D_m(s_s - s_e) = S^c + \frac{1}{T_{ext}} \dot{Q} > 0$$

CONDENSEUR

$$D_m(h_s - h_e) = \dot{Q} < 0$$

$$D_m(s_s - s_e) = S^c + \frac{1}{T_{ext}} \dot{Q}$$

➤ Représenter une évolution isobare dans les diagrammes (P, v) ; (T, s) ; (P, h) et Mollier.

AUTRES ÉVOLUTIONS.

ISOTHERME

- Évolution rarement rencontrée en pratique, sauf pour les isobares dans les régions biphasées.
On retiendra ce résultat important :

Si le contact avec l'échangeur, en plus d'être isobare est aussi isotherme, alors l'évolution est réversible :

$$D_m(h_s - h_e) = \dot{Q}_{rev}$$

$$D_m(s_s - s_e) = \frac{1}{T} \dot{Q}_{rev}$$

- Utilisées dans des cycles théoriques (Carnot, Stirling, ..)
- Représenter une évolution isotherme dans les diagrammes (P, v) ; (T, s) ; (P, h) et Mollier.

ISOCHORE

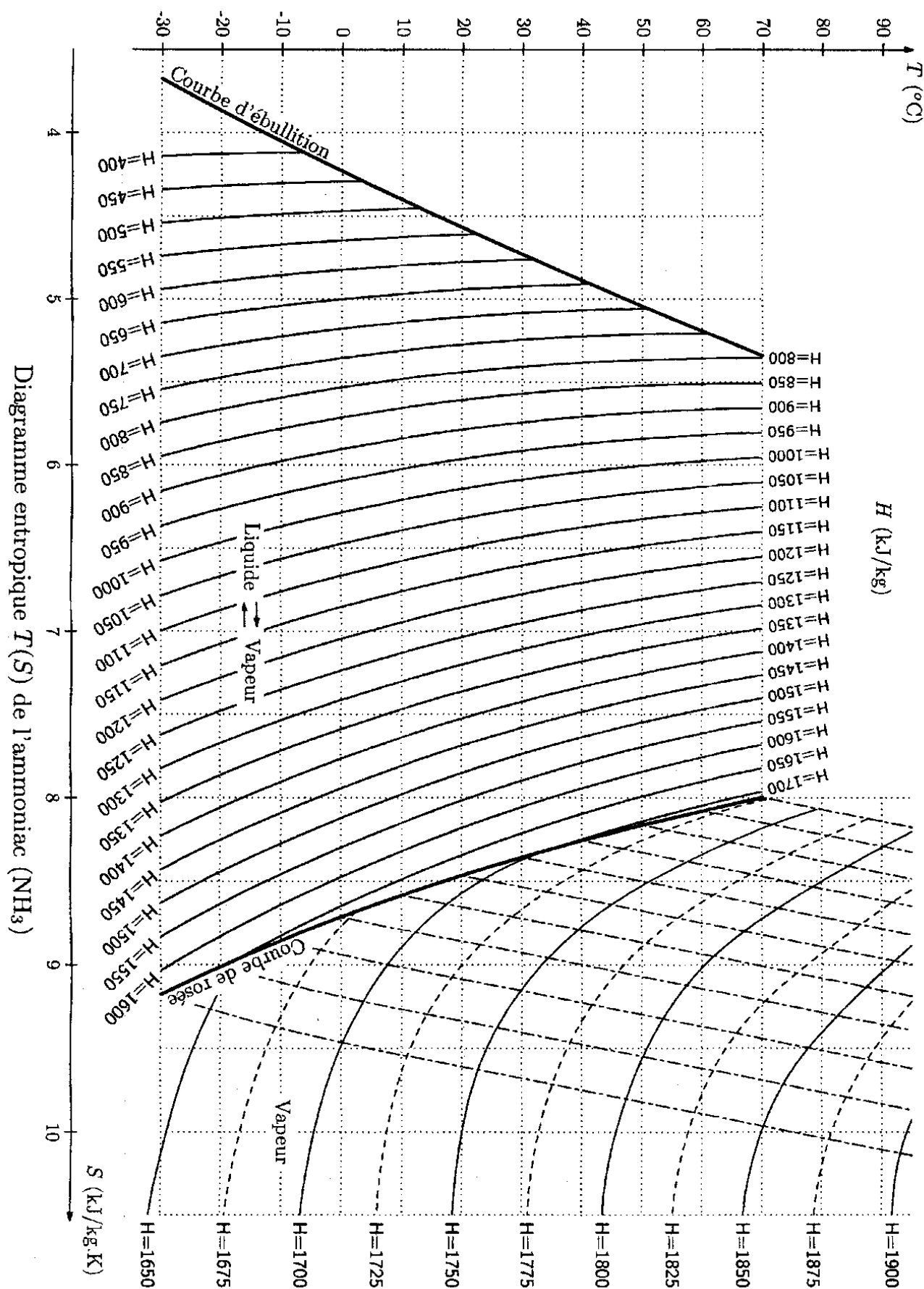
Évolution rencontrée lors de phénomènes très rapides (explosions) ou lors des transformations en vase clos (autocuiseur).

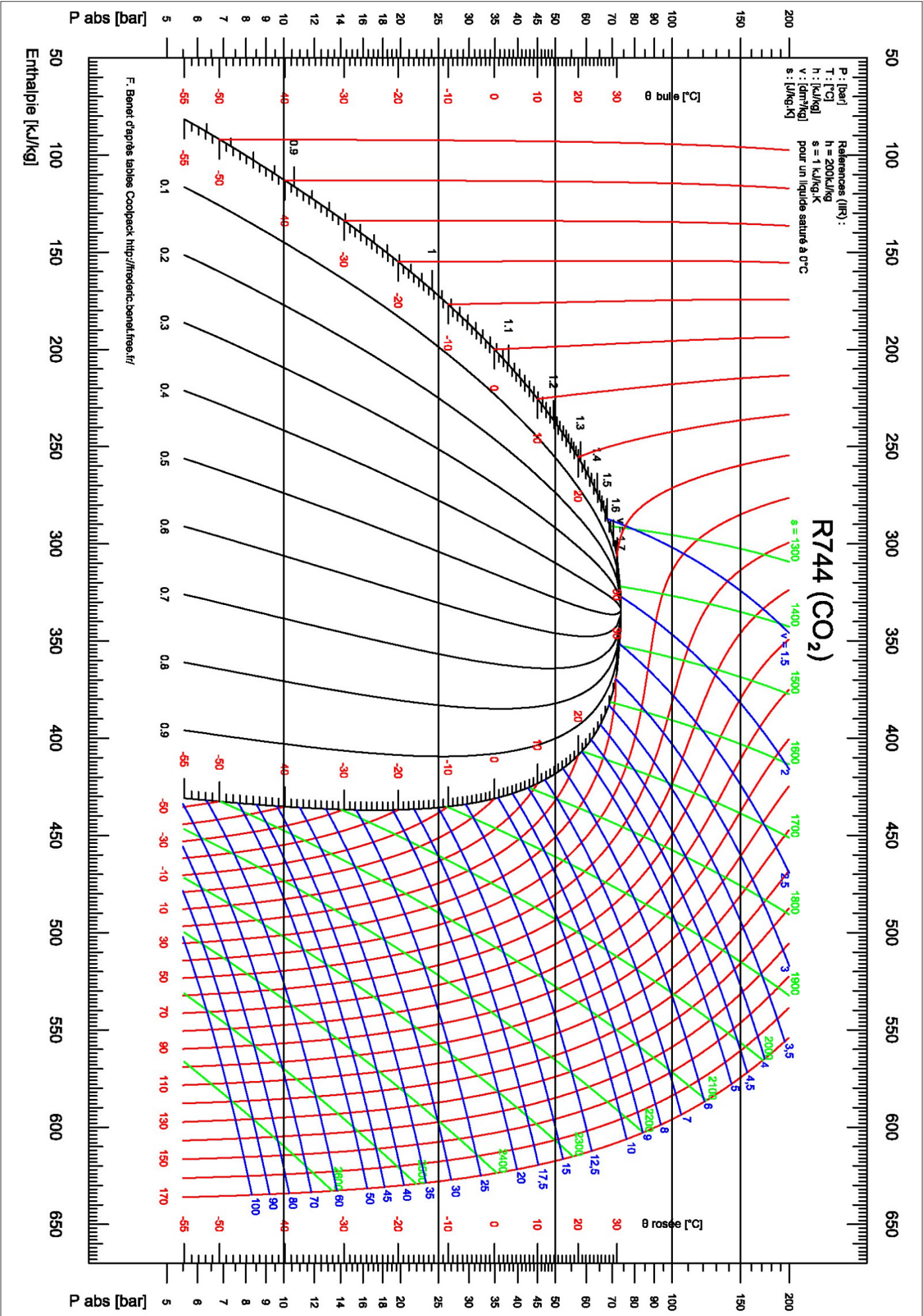
➤ Représenter une évolution isochore dans les diagrammes (P, v) ; (T, s) ; (P, h) et Mollier.

CAS PARTICULIER DES TUYERES

Une tuyère est une conduite fixe, profilée (convergente ou divergente), permettant au fluide d'acquérir de l'énergie cinétique aux dépens de sa pression ou de sa température : on ne pourra donc plus négliger la variation d'énergie cinétique du fluide entre l'entrée et la sortie de la tuyère. On obtient :

$$Dm((h_s + e_{cs}) - (h_e + e_{ce})) = \dot{Q}$$





Ammoniac (R 717)

(Ammoniac NH₃)

