

Changements d'états

« [...] rien ne se crée [dans les opérations de la nature] ;
il n'y a que des changements, des modifications. »

Antoine DE LAVOISIER, *Traité Élémentaire de Chimie*,
1789.

Sommaire

I Équilibres diphasés	3
I/A Diagramme (P,T)	3
I/B Diagramme (P,v) (de CLAPEYRON)	4
II Thermodynamique des transitions de phase	8
II/A Enthalpie	8
II/B Entropie	9
III Application aux machines thermiques	10
III/A Intérêt	10
III/B Réfrigérateur	10
III/C Pompe à chaleur	12

Capacités exigibles

- | | |
|--|---|
| ☐ Analyser un diagramme de phase expérimental (P,T) .
☐ Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.
☐ Positionner les phases dans les diagrammes (P,T) et (P,v) . | ☐ Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v) .
☐ Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.
☐ Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase. |
|--|---|

✓ L'essentiel

📖 Définitions

- ☐ T6.1 : Hypothèses de travail 3
- ☐ T6.2 : Diagramme (P,T) 3
- ☐ T6.3 : Pression de vapeur saturante 4
- ☐ T6.4 : Diagramme (P,v) 5
- ☐ T6.5 : Titres massiques 5
- ☐ T6.6 : Enthalpie de changement d'état 8
- ☐ T6.7 : Éléments d'une machine frigorifique 10

⚙️ Propriétés

- ☐ T6.1 : Théorème des moments 6
- ☐ T6.2 : Stockage des fluides 7
- ☐ T6.3 : Entropie de changement d'état 9

🔍 Démonstrations

- ☐ T6.1 : Théorème des moments 6
- ☐ T6.2 : Stockage des fluides 7
- ☐ T6.3 : Entropie de changement d'état 9

📊 Ordres de grandeur

- ☐ T6.1 : Volumes massiques 5
- ☐ T6.2 : Enthalpies de changement d'état 8

🔧 Applications

- ☐ T6.1 : Équilibre de l'eau 6
- ☐ T6.2 : Calorimétrie avec changement d'état 9
- ☐ T6.3 : Entropie de changement d'état 10
- ☐ T6.4 : Cycle de RANKINE frigorifique 11

♥️ Points importants

- ☐ T6.1 : Grandeurs d'état d'équilibre diphasé 3
- ☐ T6.2 : Bilan équilibre diphasé 6
- ☐ T6.3 : Enthalpies de changement d'état 8
- ☐ T6.4 : Détermination état final diphasé 9

⚠️ Erreurs communes

- ☐ T6.1 : Théorème des moments 6
-

I Équilibres diphasés

Définition T6.1 : Hypothèses de travail

Dans toute la suite, on s'intéresse à un corps pur diphasé à l'équilibre :

- ◇ **Corps pur** : une seule entité chimique
- ◇ **Diphasé** : présente sous deux phases, par exemple liquide et gaz
- ◇ **À l'équilibre** : P et T sont les mêmes dans les deux phases

I/A Diagramme (P,T)

♥ Définition T6.2 : Diagramme (P,T)

Un diagramme (P,T) présente les **états d'un corps pur** avec la pression P en ordonnée et la température T en abscisse, séparés par les **courbes d'équilibre diphasé**. Il y a deux cas de diagrammes (P,T) :

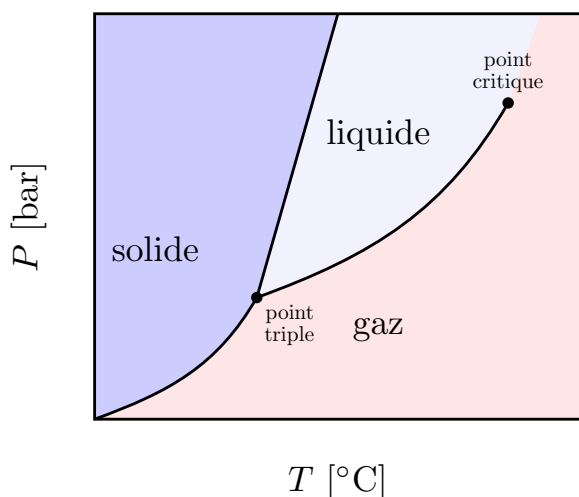


FIGURE T6.1 – Diagramme (P,T) général.

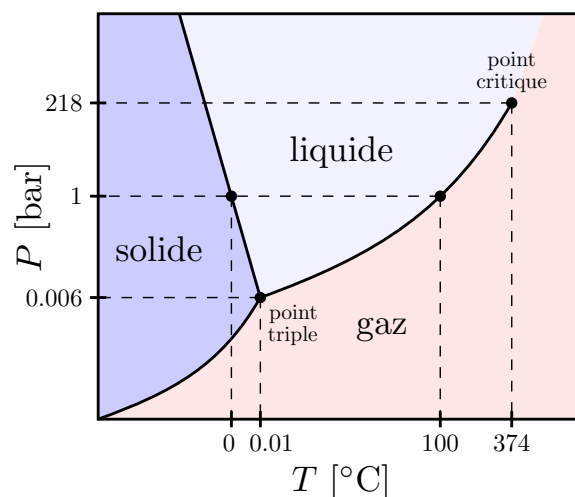


FIGURE T6.2 – Diagramme (P,T) de l'eau.

- ◇ **Point triple T** : seul point (P_T, T_T) où il y a **coexistence des phases**¹.
- ◇ **Point critique C** : point extrême de la courbe de vaporisation. Au-delà de ce point, les phases liquide et gazeuse ne forment plus qu'une phase : on parle de **fluide supercritique**².

Important T6.1 : Grandeurs d'état d'équilibre diphasé

La coexistence d'un corps pur sous deux phases à l'équilibre impose une dépendance de la pression avec la température :

$$P_{\text{diphasé}} = f(T_{\text{diphasé}})$$

On dit que le système est **monovariant** :

- ◇ Pour T fixée, il n'existe qu'une seule pression de coexistence ;
- ◇ Pour P fixée, il n'existe qu'une seule température de coexistence.

1. Voir [cette vidéo](#).

2. Voir [cette vidéo](#) et [cet article](#).

Définition T6.3 : Pression de vapeur saturante

Dans le cas spécifique de l'équilibre liquide-vapeur, la pression d'équilibre est appelée **pression de vapeur saturante** $P_{\text{sat}}(T)$. Par exemple, pour T fixée :

- ◇ $P < P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$ système sous forme de vapeur dite **sèche** ;
- ◇ $P = P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$ équilibre diphasé, coexistence de liquide et de vapeur dite **saturante** ;
- ◇ $P > P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$ système sous forme de liquide uniquement.

I/B Diagramme (P, v) (de CLAPEYRON)

I/B) 1 Construction

À la frontière d'un changement d'état sur un diagramme (P, T) , il y a coexistence de deux phases, dans des **proportions différentes**. Pour représenter l'état du système au cours du changement de phase, on utilise alors un diagramme de CLAPEYRON (P, v) .

On s'intéresse ici à la construction de ce diagramme par une expérience simple : on emprisonne un gaz dans un récipient étanche et **thermostaté** à T_0 . On comprime le gaz et on mesure la pression :

État	État A	État B	État C	État D
Schéma				
Composition	Vapeur sèche	Mélange liquide-vapeur	Mélange liquide-vapeur	Liquide uniquement
Variation	$v \searrow, P \nearrow$	$v \searrow, P = \text{cte}$	$v \searrow, P = \text{cte}$	$v \searrow, P \nearrow \nearrow$

On obtient alors l'évolution suivante en diagramme de CLAPEYRON :

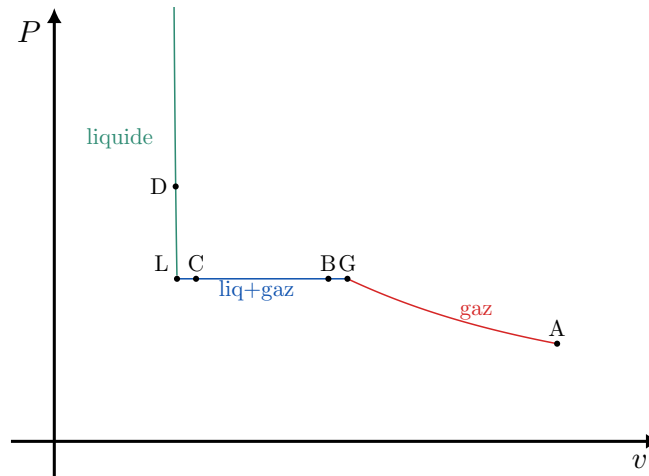


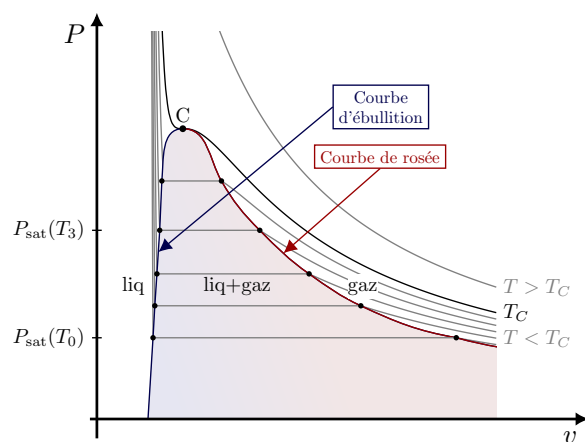
FIGURE T6.3 – Isotherme d'ANDREWS

I/B) 2 Lecture

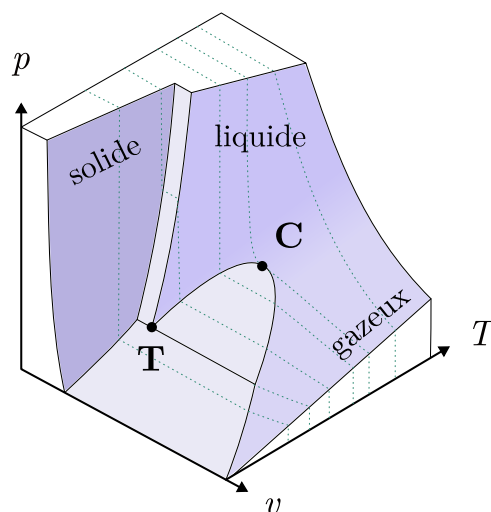
♥ Définition T6.4 : Diagramme (P,v)

Un diagramme (P,v) représente les états d'un corps pur avec la pression P en ordonnée et le **volume massique** en abscisse, donnant accès à d'autres informations sur l'équilibre liquide-vapeur :

- ◇ **Isothermes d'ANDREWS** : courbes d'évolution pour $T = \text{cte}$;
- ◇ **Courbe de rosée** : frontière entre les domaines diphasé et gazeux. On y trouve la première goutte de liquide dans un gaz ;
- ◇ **Courbe d'ébullition** : frontière entre les domaines liquide et diphasé. On y trouve la première bulle de gaz dans un liquide ;
- ◇ **Zone supercritique** : pour $T \geq T_C$, le système est sous forme de fluide supercritique, il n'y a plus de transition liquide-gaz.

FIGURE T6.4 – Diagramme (P,v) Remarque T6.1 : $P_{\text{sat}}(T)$ et combinaison des diagrammes

- ◇ On retrouve la pression de vapeur saturante lorsqu'il y a coexistence du liquide et de la vapeur.
- ◇ Les deux diagrammes dérivent d'une version plus complète à 3 dimensions, le diagramme (P,v,T) .
 - ▷ Un état est un point de la surface ;
 - ▷ Le diagramme (P,T) s'obtient en regardant selon v ;
 - ▷ Le diagramme (P,v) s'obtient en regardant selon T , et les isothermes sont obtenues par des coupes à $T = \text{cte}$.

FIGURE T6.5 – Diagramme (P,v,T)

Ordre de grandeur T6.1 : Volumes massiques

$$v_{\text{gaz}} \approx 1000 v_{\text{liquide}} \Leftrightarrow \rho_{\text{gaz}} \approx \frac{\rho_{\text{liquide}}}{1000}$$

I/B) 3 Théorème des moments

Définition T6.5 : Titres massiques

Soit m la masse totale du système diphasé, m_ℓ celle du liquide et m_g celle de gaz. On définit les **titres massiques** en gaz et en liquide tels que :

$$x_g = \frac{m_g}{m_g + m_\ell} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{m_\ell}{m_g + m_\ell} \quad \text{tels que} \quad x_g + x_\ell = 1$$

♥ Propriété T6.1 : Théorème des moments

Pour un équilibre liquide-gaz à T_0 , $P_{\text{sat}}(T_0)$ et pour $v_M = V/m$ fixé, les titres massiques (ou molaires) se lisent sur un diagramme (P, v) tels que

$$x_\ell = \frac{MG}{LG} = \frac{v_g - v_M}{v_g - v_\ell} \quad \text{et} \quad x_g = \frac{LM}{LG} = \frac{v_M - v_\ell}{v_g - v_\ell}$$

et de même pour toute variable extensive Y .

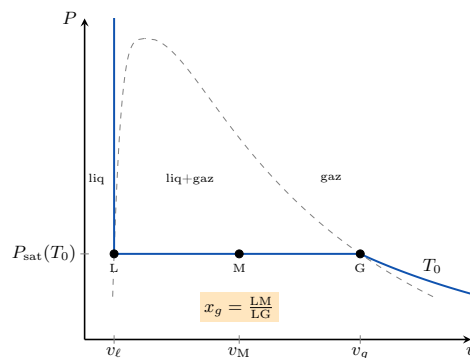


FIGURE T6.6 – Thm. des moments

♥ Démonstration T6.1 : Théorème des moments

Soit V_g et V_ℓ les volumes de gaz et de liquide, et $V = V_g + V_\ell$ le volume total.

$$\begin{aligned} v_M &= \frac{V_g}{m} + \frac{V_\ell}{m} \\ \Leftrightarrow v_M &= \frac{m_g}{m} v_g + \frac{m_\ell}{m} v_\ell \\ \Leftrightarrow v_M &= x_g v_g + x_\ell v_\ell \end{aligned}$$

Or, $x_g = 1 - x_\ell$ donc

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow v_M &= (1 - x_\ell) v_g + x_\ell v_\ell \\ \Leftrightarrow x_\ell &= \frac{v_g - v_M}{v_g - v_\ell} \quad \text{et} \quad x_g = \frac{v_M - v_\ell}{v_g - v_\ell} \quad \blacksquare \end{aligned}$$

⚠ Attention T6.1 : Théorème des moments

Il est très commun de se précipiter et de penser que $x_g = \frac{\text{côté du gaz}}{\text{longueur totale}}$: ne sautez pas sur ce qui vous semble naturel sans vérifier que ça soit cohérent !

Une manière ne de pas se tromper est de placer M sur L ou sur G : on voit bien qu'il y a d'autant **plus de gaz** que son volume moyen est proche de celui de la phase gazeuse pure, c'est-à-dire que **M est proche de G** !

I/B) 4 Bilan

Important T6.2 : Bilan équilibre diphasé

Pour connaître la composition et l'état d'un système diphasé, il suffit de préciser :

- ◇ La pression **ou** la température : en connaissant l'un, on déduit l'autre par le diagramme (P, T) ; à T connue un changement d'état se fait à pression fixée et inversement ;
- ◇ Titre ou volume massique :
 - ▷ Le théorème des moments donne les fractions massiques à partir du volume massique ;
 - ▷ $v = x_g v_g + x_\ell v_\ell$ permet d'avoir le volume massique à partir des fractions massiques

Pour connaître les phases en présence, on **pose une hypothèse** puis on **vérifie la cohérence** des résultats obtenus.

Application T6.1 : Équilibre de l'eau

On place une masse $m = 10 \text{ g}$ d'eau liquide dans une enceinte de volume $V = 10 \text{ L}$ initialement vide. Cette enceinte est maintenue à la température $T = 373 \text{ K}$. On donne $v_g(373 \text{ K}) = 1,673 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $v_\ell(373 \text{ K}) = 1,04 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

- 1] Calculer le volume massique moyen v du système. En déduire les phases présentes dans l'état final, ainsi que les titres en vapeur et en liquide.
- 2] Idem pour une masse $m' = 1,0$ g d'eau.

1] $\diamond$ **Volume massique moyen :** $v = V/m = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

$\diamond$ **Eau liquide pure :** $x_\ell = 1 \Rightarrow v = v_\ell$ impossible

$\diamond$ **Eau gazeuse pure :** $x_g = 1 \Rightarrow v = v_g$ impossible

$\diamond$ **Équilibre diphasé :** $x_g = 0,60$ et $x_\ell = 0,40$

- 2] On a alors $v = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} > v_g$: ça ne peut être un mélange liquide-gaz, c'est forcément un gaz ; ainsi $x_g = 1$

I/B) 5 Application : stockage des fluides

Propriété T6.2 : Stockage des fluides

On peut stocker un gaz encombrant de deux manières :

- 1) **Réduction de température** $E_1 \rightarrow E_2$: état liquide dans un conteneur cryogénique adiabatique. **Inconvénient** : limité dans le temps ;
- 2) **Augmentation de pression** $E_1 \rightarrow E_3$: état supercritique si $T_{\text{ambient}} > T_C$, sinon équilibre diphasé. **Précaution** : $v > v_C$ sinon risque d'explosion $E_3 \rightarrow E_4$

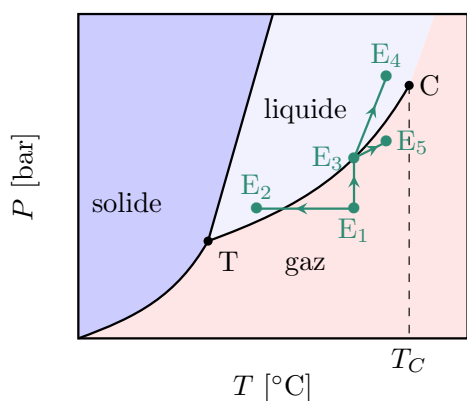


FIGURE T6.7 – Stockage en (P, T)

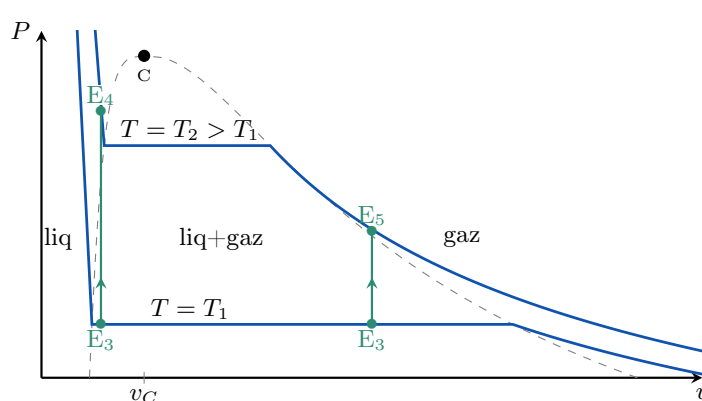


FIGURE T6.8 – Stockage en (P, v)

♥ Démonstration T6.2 : Stockage des fluides

En cas d'échauffement accidentel de l'enceinte de T_1 à T_2 , le fluide évolue le long d'une verticale sur le diagramme de CLAPEYRON, jusqu'à l'intersection avec l'isotherme d'ANDREWS $T = T_2$. Deux situations se présentent alors :

- $\diamond$ Si $v < v_C$, on passe de E_3 à E_4 avec **liquéfaction complète** du fluide, entraînant une **augmentation considérable de la pression** : il y a **risque d'explosion** ;
- $\diamond$ Si $v > v_C$, pour une même température finale il y aura **vaporisation complète**, ce qui amène à une **plus faible augmentation de pression** : il y a **peu de risque d'explosion**

II Thermodynamique des transitions de phase

II/A Enthalpie

Le fait de **changer l'état** d'un corps s'accompagne d'une **variation d'énergie**. C'est d'ailleurs pourquoi le changement se fait à température constante pour une pression fixée : toute **l'énergie échangée** est utilisée pour la **réorganisation de phase** du corps pur.

♥ Définition T6.6 : Enthalpie de changement d'état

Soit A et B deux phases d'un corps pur. Pour une transformation isotherme à la température T (et donc isobare à $P = P_{\text{diphase}}(T)$), l'enthalpie massique de changement d'état est

$$\Delta h_{A \rightarrow B}(T) = h_B(T) - h_A(T) = \ell_{A \rightarrow B}$$

que l'on appelle également **chaleur latente** massique de transition de phase. On a alors :

◇ Fusion :	$\Delta h_{\text{fus}} = h_{\ell} - h_s > 0$	◇ Solidification :	$\Delta h_{\text{sol}} = -\Delta h_{\text{fus}} < 0$
◇ Vaporisation :	$\Delta h_{\text{vap}} = h_g - h_{\ell} > 0$	◇ Liquéfaction :	$\Delta h_{\text{liq}} = -\Delta h_{\text{vap}} < 0$
◇ Sublimation :	$\Delta h_{\text{sub}} = h_g - h_s > 0$	◇ Condensation :	$\Delta h_{\text{cond}} = -\Delta h_{\text{sub}} < 0$

Important T6.3 : Enthalpies de changement d'état

Ainsi, il faut **apporter de l'énergie** pour passer de la phase la **plus ordonnée** à la **moins ordonnée**; on dit alors que la transition de phase est **endothermique**. À l'inverse, on **cède de l'énergie** pour passer de la **moins ordonnée** à la **plus ordonnée**; on la dit alors **exothermique**.

♥ Interprétation T6.1 : Enthalpies de changement d'état

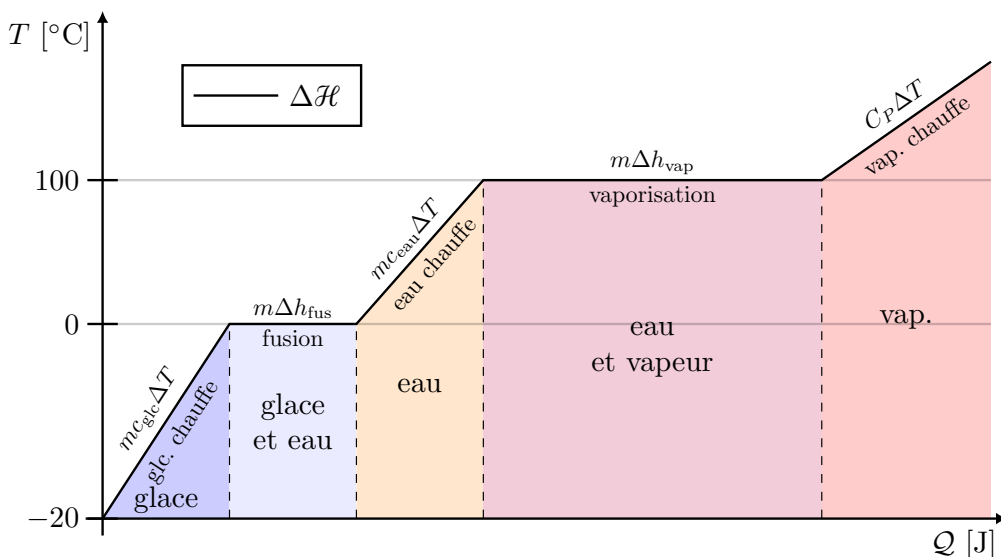


FIGURE T6.9 – Augmentation de la température de l'eau en fonction de l'énergie apportée.

Ordre de grandeur T6.2 : Enthalpies de changement d'état

$$\diamond \Delta h_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \diamond \Delta h_{\text{vap}} = 2,26 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \diamond \Delta h_{\text{eau}}^{10\text{K}} = 41,8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

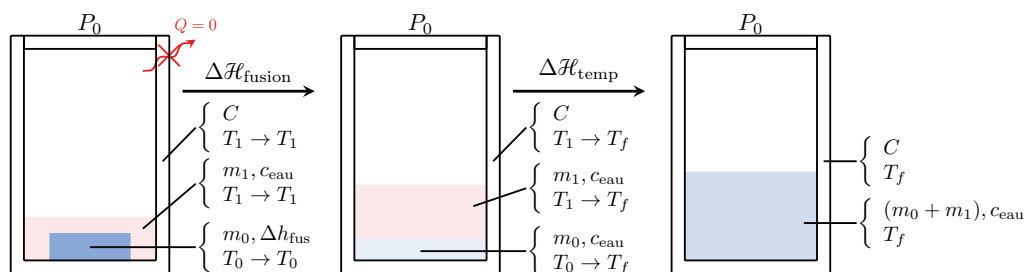
Il faut donc **bien plus d'énergie** pour **changer de phase** que pour **chauffer une phase**.

Important T6.4 : Détermination état final diphasé

- 1 **Hypothèse** : soit le système est monophasé, soit diphasé.
 - ◇ **Si monophasé** : on cherche T_f en prenant en compte le changement de phase.
 - ◇ **Si diphasé** : on exprime la masse ayant changé d'état (à tester entre phase A et phase B), sachant que l'équilibre n'est possible qu'à la **température de changement d'état**.
- 2 **Calcul** : on utilise l'additivité de l'enthalpie : $\Delta\mathcal{H} = \Delta\mathcal{H}_A + \Delta\mathcal{H}_B$, en prenant en compte le changement de température **et** le changement de phase.
- 3 **Vérification** : on vérifie que le résultat soit cohérent. S'il ne l'est pas (par exemple, eau gazeuse à 300 K et 1 bar impossible), on change l'hypothèse de base et on recommence.

Application T6.2 : Calorimétrie avec changement d'état

On place $m_0 = 40$ g de glaçons à $T_0 = 0^\circ\text{C}$ dans $m_1 = 300$ g d'eau à $T_1 = 20^\circ\text{C}$ à l'intérieur d'un calorimètre de capacité $C = 150 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Déterminer la température d'équilibre T_f , sachant que $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $\Delta h_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

**FIGURE T6.10** – Schéma de la transformation.

IsoP, isolé, additif : $\Delta\mathcal{H} = Q = 0 = \Delta\mathcal{H}_{\text{calo}} + \Delta\mathcal{H}_{\text{eau}} + \Delta\mathcal{H}_{\text{glace}}$

$$\Leftrightarrow 0 = (C + m_1 c_{\text{eau}})(T_f - T_1) + m_0 \Delta h_{\text{fus}} + m_0 c_{\text{eau}}(T_f - T_0)$$

$$\Leftrightarrow T_f = \frac{(C + m_1 c_{\text{eau}})T_1 + m_0 c_{\text{eau}}T_0 - m_0 \Delta h_{\text{fus}}}{C + m_1 c_{\text{eau}} + m_0 c_{\text{eau}}}$$

A.N. : $T_f = 9,5^\circ\text{C}$ **hypothèse vérifiée**

II/B Entropie**♥ Propriété T6.3 : Entropie de changement d'état**

Pour une transformation isotherme à la température T (et donc isobare à $P = P_{\text{sat}}(T)$), la **transition de phase est réversible** et l'entropie massique de changement d'état est

$$\Delta s_{A \rightarrow B} = \frac{\Delta h_{A \rightarrow B}}{T}$$

Démonstration T6.3 : Entropie de changement d'état

Elle est réversible car peut être faite en sens inverse et est en équilibre permanent. Alors,

$$\Delta S = S_{\text{ech}} + \underbrace{S_{\text{cr}}}_{=0}$$

MonoT : $\Leftrightarrow \Delta S = \frac{Q}{T}$

Isobare : $\Leftrightarrow \Delta S = \frac{\Delta\mathcal{H}}{T}$

Massique : $\Leftrightarrow \Delta s_{A \rightarrow B} = \frac{\Delta h_{A \rightarrow B}}{T}$

Remarque T6.2 : Entropie de changement d'état

On a alors Δh du même signe que Δs , ce qui explique lesquelles sont positives et lesquelles sont négatives étant donné l'augmentation du désordre.

Application T6.3 : Entropie de changement d'état

Calculer l'entropie créée lors de la transformation de l'application précédente.

$$\text{Calorimètre} \quad \Delta S_{\text{calo}} = C \ln \frac{T_f}{T_1}$$

$$\text{Eau liquide} \quad \Delta S_{\text{eau}} = m_1 c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_1}$$

$$\begin{aligned} \text{Glace} \quad \Delta S_{\text{glace}} &= m_0 (s_{\ell}(T_f) - s_s(T_0)) \\ \Leftrightarrow \Delta S_{\text{glace}} &= m_0 \left(\underbrace{s_{\ell}(T_f) - s_{\ell}(T_0)}_{c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_0}} + \underbrace{s_{\ell}(T_0) - s_s(T_0)}_{\frac{\Delta h_{\text{fus}}}{T_0}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Additivité} \quad \Rightarrow \Delta S = \Delta S_{\text{calo}} + \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{glace}}$$

$$\begin{aligned} \text{Isolé} \Rightarrow Q = 0 \quad &\Leftrightarrow \underbrace{S_{\text{ech}}}_{=0} + S_{\text{cr}} = (C + m_1 c_{\text{eau}}) \ln \frac{T_f}{T_1} + m_0 \left(c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_0} + \frac{\Delta h_{\text{fus}}}{T_0} \right) \\ &\Rightarrow \text{A.N. : } S_{\text{cr}} = 2,67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

III Application aux machines thermiques

III/A Intérêt

Beaucoup de machines exploitent la transition de phase liquide-vapeur d'un fluide, puisqu'elle permet d'emmagasiner ou de fournir des énergies très importantes à partir de faibles variations des variables d'état, tout en conservant les avantages des liquides et des gaz :

- ◇ Les liquides ont une **grande capacité thermique** massique, mais une **faible compressibilité** : adaptés aux transferts **thermiques** par contact ;
- ◇ Les gaz ont une **faible capacité thermique** massique, mais une **grande compressibilité** : adaptés aux transferts sous forme de **travail**.

Par exemple, un des fluides réfrigérants les plus utilisés est le R134a³ : il est tel que $\Delta h_{\text{vap}} = 215 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ alors que $c_{\text{liq}} = 1,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: **vaporiser 1 kg demande la même énergie que de chauffer de 150 K.**

III/B Réfrigérateur

Définition T6.7 : Éléments d'une machine frigorifique

1) Compresseur AB :

- ◇ **États** : vapeur saturante en entrée, vapeur sèche en sortie.
- ◇ **Action** : compression rapide ($\mathcal{W} > 0$) ; P et $T \nearrow \Rightarrow T_c > T_{\text{extérieur}}$.
- ◇ **Modèle** : adiabatique réversible.

2) Condenseur BC :

3. 1,1,1,2-tétrafluoroéthane

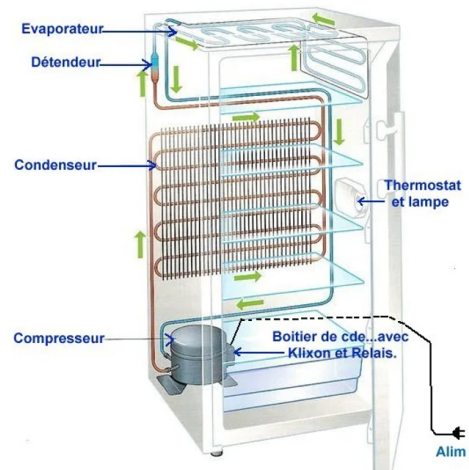
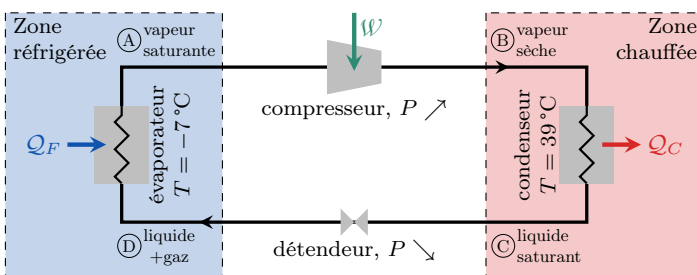
- ◇ **États** : vapeur sèche en entrée, liquide saturant en sortie.
- ◇ **Action** : liquéfaction et cède Q_c à l'extérieur.
- ◇ **Modèle** : isobare jusqu'à la vapeur saturante, puis isobare et isotherme.

3) Détendeur CD :

- ◇ **États** : liquide saturant en entrée, équilibre diphasé en sortie.
- ◇ **Action** : détente avec vaporisation partielle ; P et $T \searrow \Rightarrow T_f > T_{\text{intérieur}}$
- ◇ **Modèle** : isenthalpique (pas d'échange de chaleur).

4) Évaporateur DA :

- ◇ **États** : équilibre diphasé puis vapeur saturante.
- ◇ **Action** : vaporisation et prélève Q_f à l'intérieur.
- ◇ **Modèle** : isobare et isotherme.



Le cycle correspondant se trace souvent dans un diagramme (P, h) en **échelle log**, où h est l'enthalpie massique du fluide frigorigène ; on l'appelle ainsi **diagramme des frigoristes**. Il permet les calculs de Δh **sans calculs**, par simple lecture graphique.

Application T6.4 : Cycle de RANKINE frigorifique

On réalise le cycle frigorifique précédent, avec les données suivantes : $c_{p,g} = 1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

$$T_f = -7^\circ\text{C} \quad ; \quad T_c = 39^\circ\text{C} \quad ; \quad T_B = 60^\circ\text{C} \quad ; \quad \ell_{\text{vap}}(T_c) = 168 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad ; \quad \ell_{\text{vap}}(T_f) = 211 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

- 1 Dessiner le cycle dans les diagrammes (P, v) et (P, h) . Justifier la pente de la transformation AB en (P, v) .

Diagramme (P, v) du fréon R-22

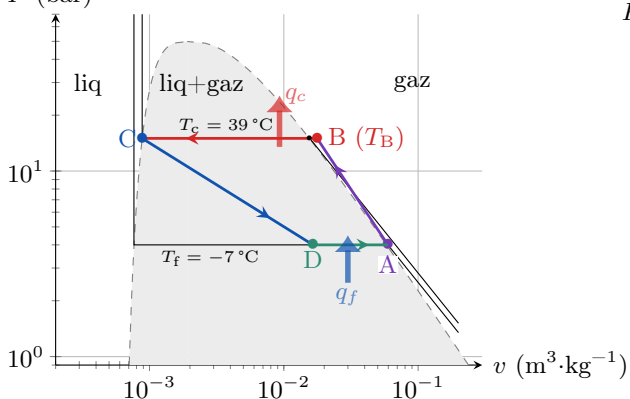
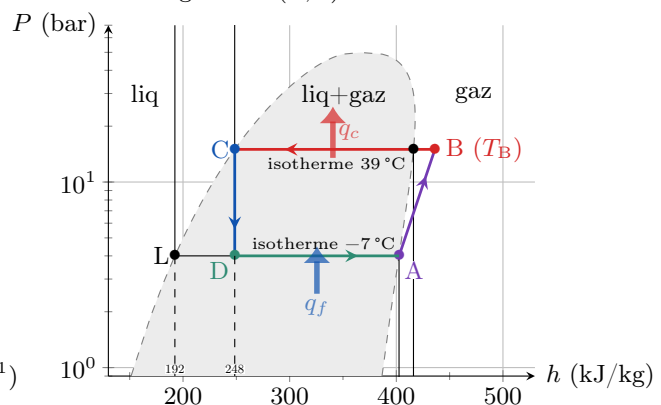


Diagramme (P, h) du fréon R-22



- 2 Exprimer l'efficacité du cycle en terme de q_f et w , puis en terme d'enthalpies ensuite. La calculer à l'aide de lecture graphiques.

- 3 Calculer x_g à l'aide du théorème des moments, puis exprimer les transferts thermiques massiques q_f et q_c en fonction de x_g et des données.
- 4 En déduire l'expression de l'efficacité en fonction de x_g et des données ; application numérique. Que représente-t-elle ?
- 5 Rappeler l'expression de l'efficacité de CARNOT d'une telle machine, et la calculer. Commenter la différence entre les deux.

1 $\log P = \text{cte} - \gamma \log v$ donc pente de $-\gamma$

2
$$e^{\text{frig}} = \frac{q_f}{w} = \frac{h_A - h_D}{h_B - h_A} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} h_A = 402 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \\ h_B = 436 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \\ h_D = 248 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \end{cases} \quad \text{A.N. : } e^{\text{frig}} \approx 4,5$$

3
$$x_g = \frac{LD}{LA} = \frac{h_D - h_L}{h_A - h_L} \Rightarrow x_g \approx 0,27$$

De plus, $\Delta h_{DA} = q_f = x_g \ell_{\text{vap}}(T_f) = (1 - x_g) \ell_{\text{vap}}(T_f)$
 et $\Delta h_{BC} = q_c = c_{p,g}(T_c - T_B) + \ell_{\text{liq}}(T_c) = c_{p,g}(T_c - T_B) - \ell_{\text{liq}}(T_c)$

4
$$e^{\text{frig}} = \frac{q_f}{w} = -\frac{q_f}{q_f + q_c}$$

$$\Leftrightarrow e^{\text{frig}} = -\frac{(1 - x_g) \ell_{\text{vap}}(T_f)}{(1 - x_g) \ell_{\text{vap}}(T_f) + c_{p,g}(T_c - T_B) - \ell_{\text{liq}}(T_c)} \quad \text{A.N. : } e^{\text{frig}} \approx 4,4$$

Ainsi, 1 J d'énergie mécanique fournie permet d'extraire 4,4 J de transfert thermique.

5
$$e_C^{\text{frig}} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad \text{A.N. : } e_C^{\text{frig}} = 5,8$$

La machine étudiée a bien une efficacité inférieure à celle de CARNOT, puisqu'elle n'est ni ditherme (la température varie entre B et C), ni réversible (détente irréversible)

III/C Pompe à chaleur

Exemple T6.1 : Pompe à chaleur

