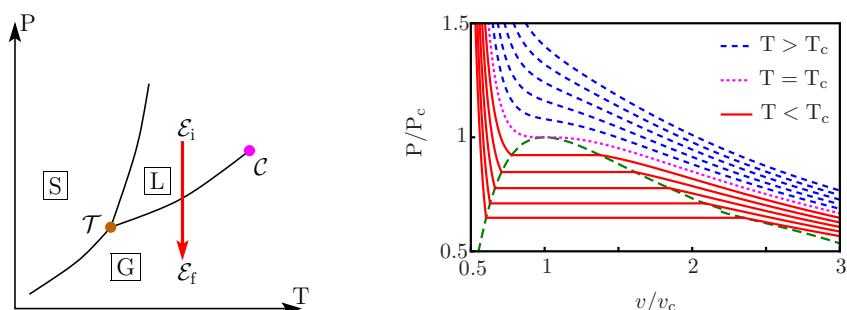


Diagrammes thermodynamiques et applications

Les diagrammes thermodynamiques facilitent la compréhension qualitative et les prédictions quantitatives des phénomènes thermodynamiques, et en particulier l'étude des machines thermiques réelles. Certaines machines thermiques utilisent un fluide diphasé, motivation pour commencer par se familiariser avec les diagrammes dans le contexte des transitions de phase du corps pur, en particulier la transition liquide-vapeur. Le cours de Sup est à revoir, car tout ne sera pas repris !

I/ Diagrammes et transitions de phases du corps pur

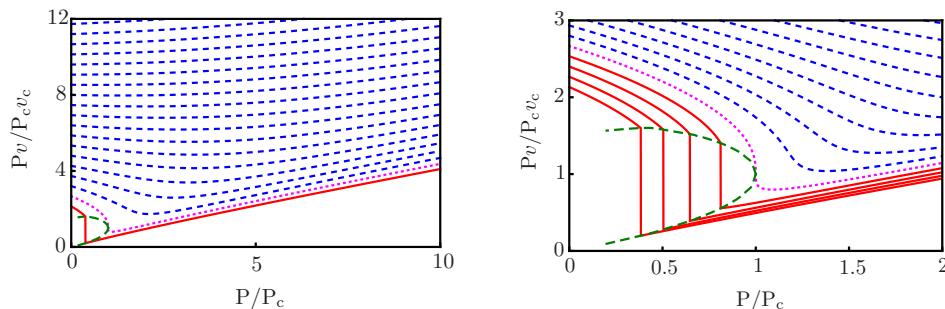
1) Diagramme de phases et diagramme de CLAPEYRON



Gauche : diagramme de phases. Droite : les isothermes d'ANDREWS du gaz de VAN DER WAALS sont représentées sur le diagramme de CLAPEYRON $P - v$, où $v = 1/\mu$ est le volume massique (et non la vitesse!). En chimie on utilise plutôt V_m .

L'ensemble de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée forme la courbe de saturation (à indiquer sur le diagramme, ainsi que les domaines L, L + G et G).

Remarque : un diagramme d'AMAGAT, i.e. $PV = f(P)$, permet de comparer le comportement d'un gaz réel à celui d'un G.P., pour lequel les isothermes sont des droites horizontales. Le comportement G.P. est observé à $P \rightarrow 0$, loin du point critique ($V \gg V_c$). Quand $P \rightarrow 0$, on constate que PV/T tend vers une constante, égale à nR .

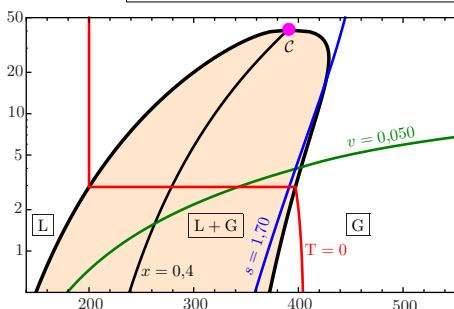
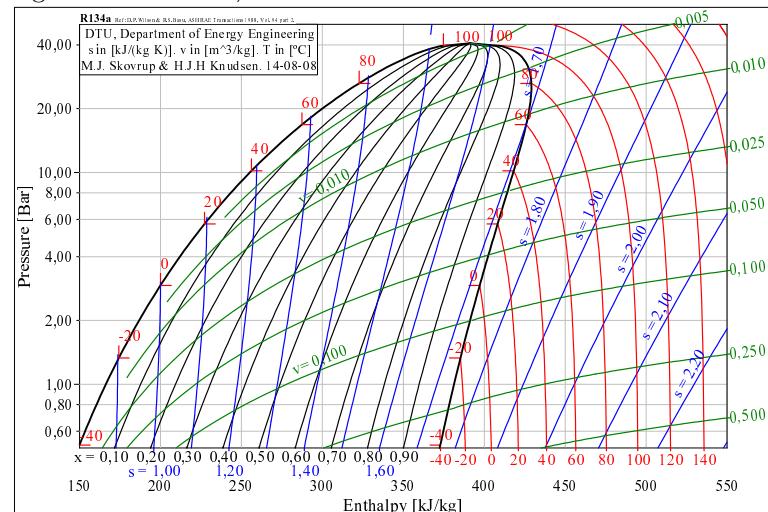


C'est ce qu'on voit sur les diagrammes d'AMAGAT du gaz de VAN DER WAALS tracées précédemment, car pour $P \rightarrow 0$, les isothermes tracées avec un écart de température ΔT fixe entre deux isothermes, sont espacées d'une même valeur.

Quand liquide et vapeur coexistent, la vapeur est dite saturante, alors qu'elle est dite sèche s'il n'y a que de la vapeur. Pour une température T donnée, quand liquide et vapeur coexistent, l'équilibre vis-à-vis de l'échange de matière entre les deux phases implique que la pression est imposée (le système est monovariant, cf χ_4) et est appelée pression de vapeur saturante. Cf les paliers sur les isothermes à $T < T_c$.

2) Diagramme des frigoristes

Nous avons vu en Θ_1 que l'enthalpie massique h intervient dans la formulation du premier principe des systèmes ouverts. Les diagrammes des frigoristes aussi appelés diagrammes $P - h$ sont des représentations de P en fonction de h , avec une échelle logarithmique pour la pression, i.e. des diagrammes $\ln P - h$. Un tel diagramme pour le fluide réfrigérant (ou frigorigène) R134a ($\text{CH}_2\text{F} - \text{CF}_3$, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane) couramment utilisé dans les réfrigérateurs et les congélateurs est représenté ci-dessous (grâce au logiciel COOLPACK).



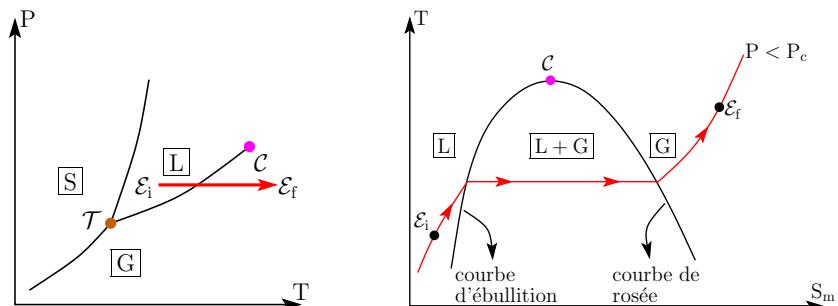
Pour voir clair dans le réseau de courbes ci-dessus, une isotherme, une isentrope, une isochore et une isotrite ont été isolées ci-contre. Les parties horizontales et (quasi-mént) verticales (non représentées ci-dessus) ont été ajoutées pour l'isotherme ci-contre.

Il existe aussi des parties (quasiment) verticales non représentées pour les isentropes, dans la phase liquide, car les propriétés de la matière condensée sont (quasiment) indépendantes de la pression.

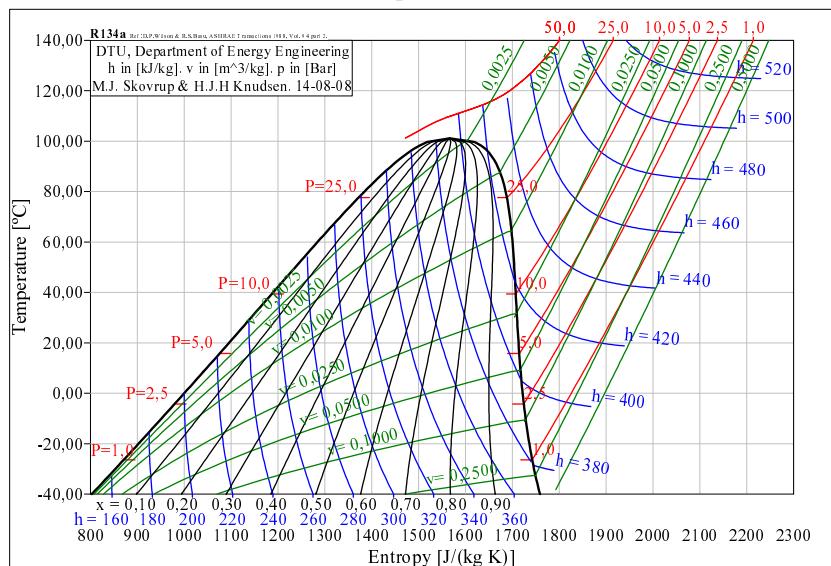
3) Diagramme de phases et diagramme entropique (HP)

On appelle diagramme entropique le diagramme T – S_m ou T – s (plus utilisé en physique). Ces diagrammes sont aussi utiles car les variables T et S sont des variables conjuguées, comme P et V, cf dU = TdS – PdV.

Les isobares ont l'allure ci-dessous.



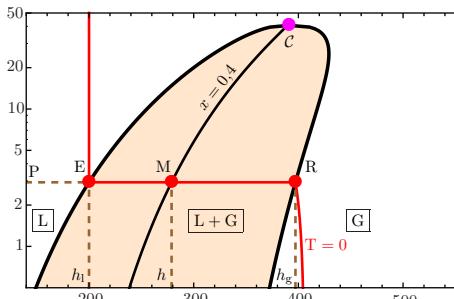
Pour le fluide frigorigène R134a, ce diagramme T – s est représenté ci-dessous, avec un faisceau de courbes isobares, isenthalpes, isotrites et isochores.



Notons qu'il existe encore d'autres diagrammes : les diagrammes polytropiques qui sont les diagrammes T – s en échelle logarithmique pour la température, i.e. ln T – s, et les diagrammes de MOLLIER qui sont les diagrammes h – s.

4) Règle des moments

Dans les diagrammes de CLAPEYRON, des frigoristes ou entropiques, le liquide se situe à chaque fois à gauche (à faible v, h ou s) et le gaz à droite. Notons g = v, h ou s la grandeur massique en abscisse, et considérons un système diphasé repéré par un point M sous la courbe de saturation, comme représenté ci-après dans le cas du diagramme des frigoristes vu précédemment.



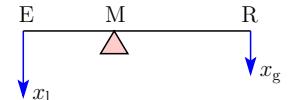
Par additivité, la masse totale s'écrit $m = m_l + m_g$ et on a $mg = m_l g_l + m_g g_g$. En posant $x_g = \frac{m_g}{m}$ et $x_l = \frac{m_l}{m} = 1 - x_g$ les titres massiques en gaz et en liquide, il vient $g = x_l g_l + x_g g_g$, soit encore $g = (1 - x_g)g_l + x_g g_g$.

Ceci donne $x_g = \frac{g - g_l}{g_g - g_l} = \frac{\overline{EM}}{\overline{ER}}$ et $x_l = \frac{g_g - g}{g_g - g_l} = \frac{\overline{MR}}{\overline{ER}}$. C'est simplement une règle de trois. Pour le diagramme des frigoristes ci-dessus, on trouve :

$$\frac{\overline{EM}}{\overline{ER}} = \frac{h - h_l}{h_g - h_l} \simeq \frac{280 - 200}{400 - 200} = \frac{4}{10} = 0,4$$

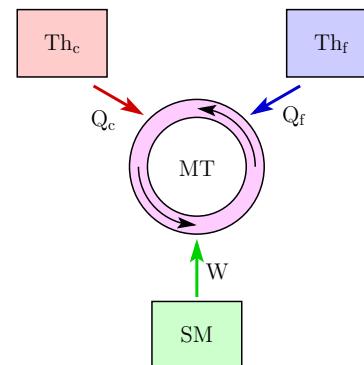
titre massique en vapeur (ce qu'on peut voir intuitivement car M est plus proche de E que de R, donc le système est plus riche en liquide qu'en gaz).

Le nom "règle des moments" vient du fait qu'on peut aussi écrire : $x_l \overline{ME} + x_g \overline{MR} = 0$, ce qui a une interprétation "mécanique" simple.



II/ Machines thermiques dithermes

1) Principes de la thermodynamique



Une machine thermique (MT) ditherme, fonctionne avec deux thermostats, l'un Th_c chaud à température T_c, l'autre Th_f froid à température T_f < T_c. On note W le travail reçu algébriquement par la machine d'un système mécanique (SM) et Q_c et Q_f les transferts thermiques reçus algébriquement des thermostats. La machine thermique fonctionne de manière cyclique. Les variations ΔU et ΔS des fonctions d'état U et S sont donc nulles.

Les premier et deuxième principes appliqués à la machine thermique donnent

$$\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{cr} = 0 \quad (\text{on suppose } \Delta E_c = 0).$$

2) Résumé des résultats

	Moteur thermique	Machine frigorifique	Pompe à chaleur
sgn(W, Q _c , Q _f)	(-, +, -)	(+, -, +)	(+, -, +)
Utile	W = -W	Q _f	Q _c = -Q _f
Coûteux	Q _c	W	W
Efficacité	$\rho = -\frac{W}{Q_c}$	$e = \frac{Q_f}{W}$	$e = -\frac{Q_c}{W}$
Efficacité réversible	$\rho_{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$	$e_{rev} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$	$e_{rev} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$
Efficacité "réelle"	$\rho = \rho_{rev}(1 - \gamma_{ir})$ $\gamma_{ir} = \frac{\mathcal{E}_{ir}}{Q_c}$	$e = \frac{e_{rev}}{1 + \gamma_{ir}}$ $\gamma_{ir} = \frac{\mathcal{E}_{ir}}{Q_f}$	$e = \frac{e_{rev}}{1 + \gamma_{ir}}$ $\gamma_{ir} = -\frac{\mathcal{E}_{ir}}{Q_c}$

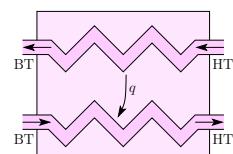
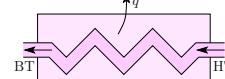
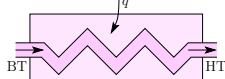
où on a posé $\mathcal{E}_{ir} = \frac{T_c T_f}{T_c - T_f} S_{cr}$. L'efficacité, rapport de la grandeur utile sur la grandeur coûteuse, s'appelle parfois aussi coefficient de performance (COP). L'efficacité d'un moteur s'appelle rendement et se note ρ . L'efficacité "réelle" (tenant en compte l'irréversibilité) est toujours plus faible que l'efficacité d'une machine fonctionnant de manière réversible. Le cycle de CARNOT a une efficacité maximale. Il est composé de deux isothermes réversibles, ainsi que de deux adiabatiques réversibles, qui sont donc aussi isentropiques. Un tel cycle est un simple rectangle dans un diagramme T – s ce qui explique l'intérêt des diagrammes entropiques.

Notons que les transferts thermiques se font dans le sens naturel pour un moteur, et dans le sens contraire pour les autres machines (d'où la nécessité de fournir un travail pour une machine frigorifique ou une pompe à chaleur).

3) "Briques élémentaires"

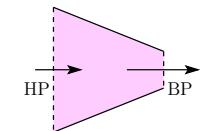
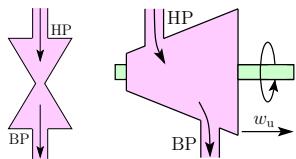
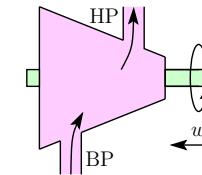
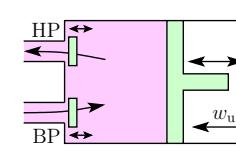
Il existe une multitude de cycles, monophasiques ou diphasiques, utilisant des "briques élémentaires".

- Les échangeurs thermiques, qui peuvent être à simple flux ou à flux croisés. Citons les évaporateurs et les condenseurs qui servent dans les cycles diphasiques.



Remarque : pour les évaporateurs et les condenseurs fonctionnant avec un système diphasique de l'entrée à la sortie, la température ne change pas si la pression reste la même tout au long de l'échange thermique.

- Les détendeurs, par exemple basés sur la détente de JOULE-THOMSON et servant souvent à abaisser la température du fluide ; ou des turbines dans lesquelles un gaz se détend en entraînant les aubes et donc l'arbre de la turbine, ce qui permet de récupérer un travail.
- Les compresseurs, qu'ils soient à piston ou qu'ils soient des turbines de compression, servant à comprimer des gaz ; ou les pompes servant à comprimer des liquides.



- Les tuyères, qui servent à accélérer l'écoulement d'un fluide. Le caractère convergent (ci-contre), divergent ou convergent-divergent de la tuyère dépend des conditions d'utilisation. La pression en sortie est plus faible qu'en entrée.

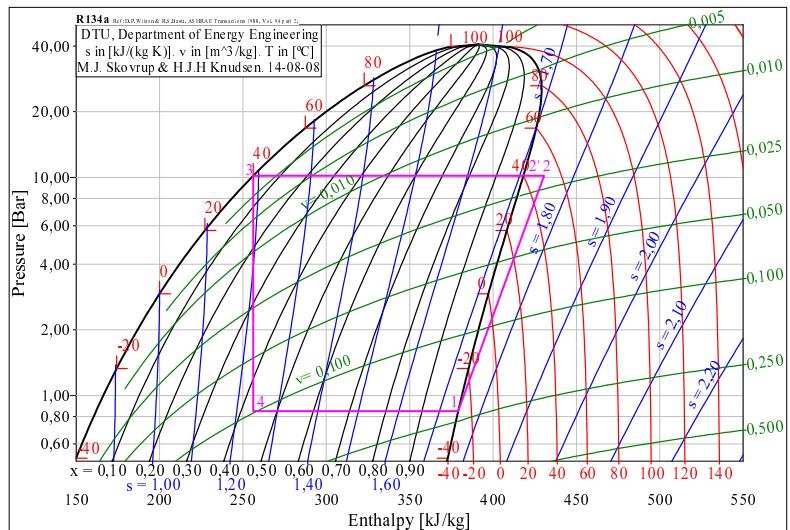
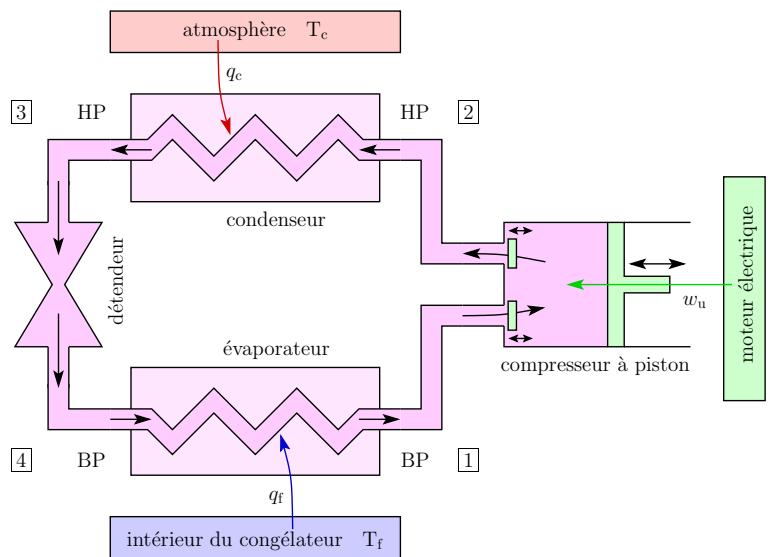
Nous ne pouvons pas les étudier tous et allons nous focaliser sur le cycle décrit par le fluide frigorigène d'un congélateur.

4) Étude d'une machine frigorifique : le congélateur

On note $T_f = -18^\circ\text{C}$ la température régnant à l'intérieur du congélateur. La température de l'atmosphère est $T_c = 20^\circ\text{C}$. Le fluide calorigène utilisé est le fluide R134a. Nous supposons pour l'instant que le cycle subit par ce fluide est composé de :

- 1 → 2 : une compression adiabatique réversible (compresseur idéal) entre une pression basse notée P_{cond} et une pression haute notée $P_{évap}$, du fluide sous forme gazeuse (qu'on suppose tout juste saturé à l'entrée du compresseur). Ceci permet d'augmenter la température du fluide, et de l'amener à une valeur T_2 supérieure à la température de l'atmosphère T_c .
- 2 → 3 : une condensation totale, isobare, en circulant à proximité de l'atmosphère (en pratique le fluide circule dans le serpentin situé à l'arrière du congélateur). On suppose que le fluide est sous forme liquide tout juste saturé en sortie du condenseur. On note $T_{cond} = 40^\circ\text{C}$ la température du fluide lors de la condensation.
- 3 → 4 : une détente adiabatique et sans travail utile fourni, donc isenthalpique. Lors du passage dans le détendeur, la température diminue et le fluide se vaporise partiellement.

- 4 → 1 : une évaporation totale, isobare, en circulant à proximité de la chambre froide (intérieur du congélateur). L'évaporation, qui se fait à la température $T_{\text{évap}} = -30^\circ\text{C}$, se termine quand le fluide est sous forme gazeuse tout juste saturée. Le cycle est ainsi complet.



Remarque : du cycle de CARNOT on n'a gardé que les transformations isothermes (celles-ci n'étant en fait pas réversibles ici, puisque $T_{\text{cond}} \neq T_c$ et $T_{\text{évap}} \neq T_f$). En effet, il n'existe pas de compresseur pouvant comprimer de manière isentropique un mélange diphasique, pas plus qu'il n'existe de détendeur pouvant détendre de manière isentropique un mélange diphasique. On pourrait éliminer ces problèmes en déplaçant

le cycle de CARNOT en phase gazeuse, mais dans ce cas, il deviendrait difficile d'effectuer les transferts thermiques de manière isotherme. Ici on considère le cycle le plus simple s'approchant du cycle de CARNOT mais s'affranchissant des impossibilités pratiques. Le logiciel COOLPACK fournit les informations suivantes (données ici à 3 chiffres significatifs), avec T en °C, P en bar, h en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, s en $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, v en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

$w_u = 51,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
$q_c = -175 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
$q_f = 123 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
$\text{COP} = 2,38$
$\tau_{\text{comp}} = 12,0$
$x_{g,4} = 0,434$

	T	P	h	s	v
1	-30,0	0,847	379	1,75	0,224
2	50,8	10,2	431	1,75	0,0214
2'	40,0	10,2	418	1,71	0,0198
3	40,0	10,2	256	1,19	0,00381
4	-30,0	0,847	256	1,24	0,102

La première chose que nous pouvons faire est de vérifier qu'on retrouve (aux arrondis près) les valeurs du tableau de gauche en exploitant les coordonnées des points du tableau de droite. Le premier principe appliqué aux transformations successives donne (dans l'ordre) : $h_2 - h_1 = w_u$, $h_3 - h_2 = q_c$, $h_4 - h_3 = 0$, $h_1 - h_4 = q_f$. Le caractère cyclique de la transformation est manifeste (toujours aux arrondis près) :

$$0 = (h_1 - h_4) + (h_4 - h_3) + (h_3 - h_2) + (h_2 - h_1) = q_f + 0 + q_c + w_u = 0.$$

L'efficacité du cycle vaut bien $e = \frac{q_f}{w_u} = \text{COP}$, le taux de compression est égal à

$$\tau_{\text{comp}} = \frac{P^{2 \rightarrow 2'} \rightarrow 3}{P^{4 \rightarrow 1}} \quad (\text{et le titre en vapeur au point 4 peut être lu sur le diagramme}).$$

Voyons maintenant quelles informations le second principe fournit.

- 1 → 2 : la compression adiabatique réversible est bien isentropique ($s_2 - s_1 = 0$).
- 2 → 3 = 2 → 2' → 3 : on sait que $h_3 - h_{2'} = T_{\text{cond}}(s_3 - s_{2'}) = q^{2' \rightarrow 3}$ (cf Sup : $\Delta H = Q_P$ et $Q_P = T_{\text{cond}}\Delta S$ pour une transformation fictive de condensation réversible). Or $s_3 - s_{2'} = s_{\text{éch}}^{2' \rightarrow 3} + s_{\text{cr}}^{2' \rightarrow 3} = \frac{q^{2' \rightarrow 3}}{T_c} + s_{\text{cr}}^{2' \rightarrow 3}$ d'après le deuxième principe. Notons qu'il faut compter les tuyaux dans le système pour pouvoir dire que l'échange se fait à la température de surface T_c , ce qui ne pose pas de problème, car les tuyaux sont en régime stationnaire et leur entropie ne varie pas. On peut donc déduire $s_{\text{cr}}^{2' \rightarrow 3} = (h_3 - h_{2'}) \left(\frac{1}{T_{\text{cond}}} - \frac{1}{T_c} \right)$. L'A.N. fournit $s_{\text{cr}}^{2' \rightarrow 3} = 0,035 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ (attention : il faut convertir les températures en Kelvin!!!).

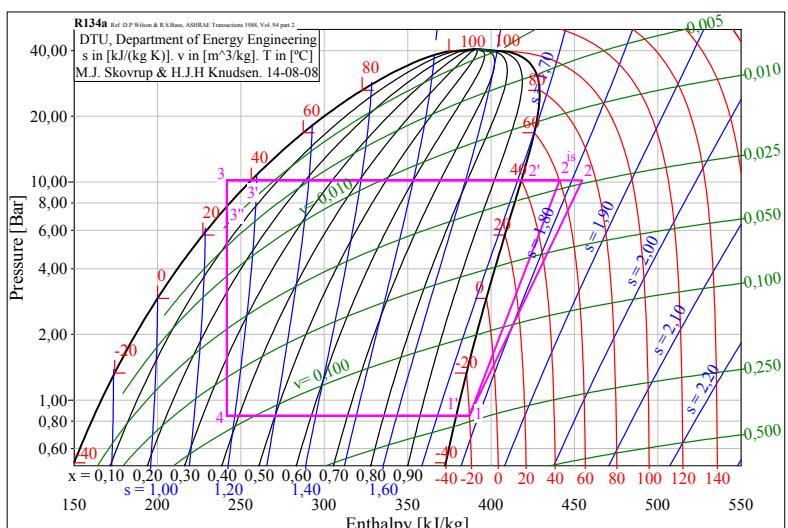
La transformation 2 → 2' est isobare donc $dH = TdS + VdP = TdS$, ce qui donne $dh = Tds$. Mais elle n'est pas isotherme donc il faudrait intégrer $dh = Tds$ numériquement. Néanmoins, on voit que les paramètres varient peu lors de cette transformation : h varie de 3%, s de 2% et T de 3% (T en Kelvin!!!). Ainsi on peut écrire $q^{2' \rightarrow 2'} = h_{2'} - h_2 \simeq \bar{T}^{2' \rightarrow 2'}(s_{2'} - s_2)$ où $\bar{T}^{2' \rightarrow 2'} = \frac{T_2 + T_{2'}}{2} = 45,4^\circ\text{C}$ (i.e. aussi 319 K). Le deuxième principe fournit comme précédemment $s_{\text{cr}}^{2' \rightarrow 2'} = (h_{2'} - h_2) \left(\frac{1}{\bar{T}^{2' \rightarrow 2'}} - \frac{1}{T_c} \right)$, puis $s_{\text{cr}}^{2' \rightarrow 2'} = 0,003 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

- $3 \rightarrow 4$: le détendeur étant adiabatique, on a $s_4 - s_3 = s_{\text{cr}}^{3 \rightarrow 4} = 0,05 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ (avec des données plus précises pour s : $0,051 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$).
- $4 \rightarrow 1$: on peut adapter ce qui a été vu ci-dessus pour la transformation $2' \rightarrow 3$: $s_{\text{cr}}^{4 \rightarrow 1} = (h_1 - h_4) \left(\frac{1}{T_{\text{évap}}} - \frac{1}{T_f} \right)$ et l'A.N. donne $s_{\text{cr}}^{4 \rightarrow 1} = 0,024 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

L'entropie massique totale créée est la somme des entropies ainsi calculées, ce qui donne : $s_{\text{cr}} = 0,11 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

L'efficacité réversible vaut ici $e_{\text{rév}} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = 6,71 > e = 2,38$. L'irréversibilité est responsable de cette inégalité. En effet, l'entropie créée permet de calculer le coefficient défini au II/2) : $\gamma_{\text{ir}} = \frac{T_c T_f}{T_c - T_f} \frac{s_{\text{cr}}}{q_f} = 1,81$, puis $e = \frac{e_{\text{rév}}}{1 + \gamma_{\text{ir}}} = 2,39$ ce qui est correct aux erreurs d'arrondis près !

Pour finir, discutons du cycle réel qui ressemble plutôt à :



- $4 \rightarrow 1$: pour être sûr de ne pas injecter de liquide dans le compresseur, le gaz subit une surchauffe $1' \rightarrow 1$ (de 10°C sur le cycle tracé ci-dessus). On s'attend à ce que l'entropie créée lors de cette transformation soit faible, tout comme l'entropie $s_{\text{cr}}^{2 \rightarrow 2'}$ du cycle précédent, qui était la plus petite des entropies créées.
- $2 \rightarrow 3$: on effectue un sur-refroidissement $3' \rightarrow 3$ du liquide (de 10°C sur le cycle tracé ci-dessus). On s'attend ici aussi à ce que les entropies créées lors des transformations $3' \rightarrow 3$ et $2' \rightarrow 2$ soit faible.
- $3 \rightarrow 4$: l'avantage d'avoir sur-refroidi le liquide est que la transformation $3 \rightarrow 4$ (qui était précédemment la plus créatrice d'entropie) a maintenant une partie $3 \rightarrow 3''$ adiabatique et isentropique (car les isentropes du liquide sont verticales), donc non créatrice d'entropie ! De l'entropie n'est créée que dans la transformation $3'' \rightarrow 4$. La mesure de l'entropie créée dans cette transformation donne

un peu moins de $0,04 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ contre un peu plus de $0,051 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ précédemment.

L'effet des trois transformations précédentes (sans prendre en compte l'irréversibilité du compresseur, cf point suivant, i.e. en prenant le cycle en pointillés) est d'augmenter l'efficacité, qui passe à la valeur $e = 2,69$ (donnée par COOLPACK), ce qui confirme l'analyse qualitative ci-dessus.

- $1 \rightarrow 2$: en réalité la compression n'est pas adiabatique réversible. Elle est donc non isentropique. En supposant le compresseur adiabatique mais non réversible, l'entropie doit augmenter et le point 2 se décale vers la droite (sur le diagramme $P - h$). En effet, le premier principe donne $w_u = h_2 - h_1$, et un compresseur irréversible doit intuitivement fournir plus d'énergie qu'un compresseur réversible, donc h_2 doit être plus grand dans le cas irréversible que réversible. Ceci est confirmé par le réseau d'isentropes dont les valeurs augmentent en se déplaçant vers la droite.

Pour quantifier l'irréversibilité du compresseur, on introduit le rendement isentropique du compresseur : c'est le rapport du travail isentropique du compresseur au travail réel du compresseur (pour une même compression), i.e. $\eta_{\text{comp}} = \frac{h_2^{\text{is}} - h_1}{h_2 - h_1}$ ici. Pour le cycle tracé ci-dessus, ce rapport a été pris égal à $\eta_{\text{comp}} = 0,8$. On peut vérifier cela numériquement : $\frac{h_2^{\text{is}} - h_1}{h_2 - h_1} \approx \frac{441 - 387}{455 - 387} = \frac{54}{68} \approx 0,79$. L'entropie créée lors de la compression adiabatique est égale à la variation d'entropie, et vaut ici $0,04 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ce qui n'est pas du tout négligeable, et fait tomber l'efficacité du cycle à 2,15 (il faudrait $\eta_{\text{comp}} \geq 0,89$ pour retrouver une efficacité de 2,38 comme pour le cycle idéalisé).

Remarquons pour finir que l'irréversibilité de la compression a augmenté T_2 , de $50,8^\circ\text{C}$ à $T_2 = 66,6^\circ\text{C}$. Si cette température est jugée excessive, on peut fractionner la compression en deux étapes, avec un refroidissement isobare intermédiaire.

Voyons un exemple d'un tel fonctionnement. Dans le cycle ci-dessous, les deux compresseurs ont un rendement isentropique de 0,8, on surchauffe le gaz du premier étage de 10°C , et on sur-refroidit le liquide du deuxième étage d'autant. La température maximale atteinte est redescendue à 50°C et l'efficacité est remontée à $e = 2,40$.

Il faut faire très attention quand on veut calculer l'efficacité d'un tel système à deux étages. Il faut raisonner sur les puissances, car les débits massiques dans les deux étages ne sont pas identiques ! En effet, le flux thermique Φ dans l'échangeur s'écrit, d'après le premier principe appliqué à la transformation $2 \rightarrow 3$: $-\Phi = D_m^I(h_3 - h_2)$. Si on applique de même le premier principe à la transformation $8 \rightarrow 5$: $\Phi = D_m^{II}(h_5 - h_8)$. Ainsi, $\frac{D_m^{II}}{D_m^I} = \frac{h_2 - h_3}{h_5 - h_8}$. L'efficacité du système complet s'écrit $e = \frac{\Phi_f}{P_u} = \frac{\Phi_f}{P_u^I + P_u^{II}} = \frac{D_m^I(h_1 - h_4)}{D_m^I(h_2 - h_1) + D_m^{II}(h_6 - h_5)}$, soit encore $e = \frac{(h_1 - h_4)(h_5 - h_8)}{(h_2 - h_1)(h_5 - h_8) + (h_2 - h_3)(h_6 - h_5)}$.

La mesure des valeurs des enthalpies massiques (en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) fournit :

h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6	h_7	h_8
387	420	200	200	397	429	241	241

On trouve que $\frac{D_m^I}{D_m^II} = 1,41$ et $e = 2,39$ ce qui est bien (aux arrondis près) la valeur de l'efficacité donnée par COOLPACK.

