

# Chapitre 7-Changement d'état des corps purs.

## Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur

### Application aux machines diphasées

On s'intéressera tout particulièrement aux équilibres biphasés en ne mentionnant que très rapidement les systèmes triphasés

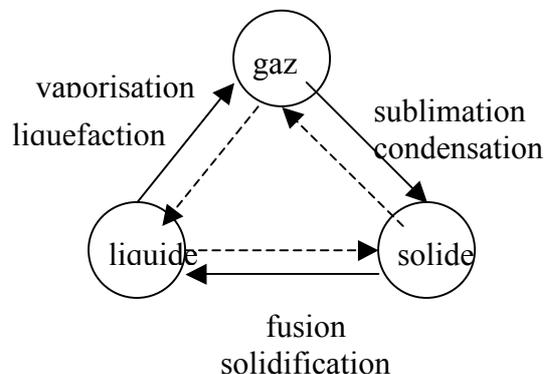
## I. Etude générale

### 1. Définition qualitative:

Lorsqu'un corps pur évolue d'un état d'équilibre à un autre, on assiste dans certaines conditions à une modification importante et soudaine de ces propriétés optiques, mécaniques, électriques...

On dit alors qu'il subit un *changement (transition) d'état (de phase)*. Ces phénomènes sont couramment observés, qu'il s'agisse du changement de l'eau liquide en vapeur ou en glace, mais cette définition englobe également d'autres phénomènes comme le passage du fer  $\alpha$  (réseau métallique cubique centré) au fer  $\gamma$  (réseau métallique cubique à faces centrées) à une température de 1176K sous pression atmosphérique, c'est alors une variation allotropique.

Le schéma suivant résume les changements de phase possibles d'un corps pur et leur nom respectifs :

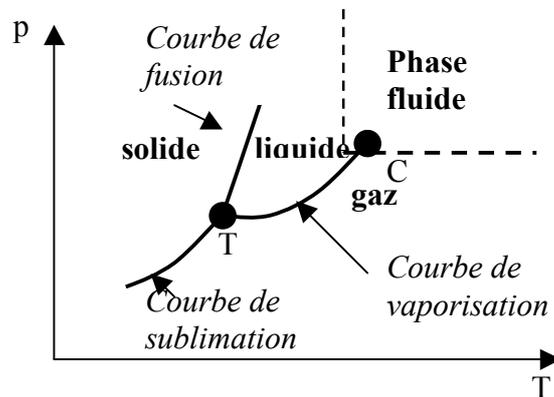


Un fluide est un liquide ou un gaz, la différence est parfois floue (au dessus du point critique, voir 2.)

Un changement d'état liquide-vapeur s'explique qualitativement par une agitation ou une vibration de plus en plus grande des molécules qui finissent par vaincre les forces de liaison, si la pression environnante est forte sur le liquide il faudra plus d'agitation donc une température plus forte. L'entropie croît dans une transition liquide-vapeur

### 2. Zone d'existence des différentes phases dans un diagramme $p, T$

2 paramètres influencent l'état du corps pur : la température  $T$  et la pression  $p$ . On analysera donc un diagramme  $p, T$ .



Le diagramme  $p, T$  est divisé en différentes régions par des courbes dites d'équilibre. Les trois courbes se rejoignent au point triple ( $T$ ). Dans le cadre de ce cours nous nous restreindrons à la transition liquide-gaz et donc nous travaillerons au delà du point  $T$ . La courbe de vaporisation est limitée par le point critique  $C$  au-delà duquel la différence entre liquide et gaz n'est plus possible, on parle alors de fluide super-critique.

Un liquide peut toujours être vaporisé en réduisant  $p$ .

Un gaz peut toujours être condensé ou liquéfié en augmentant  $p$ .

Coordonnées du point triple de l'eau :  $T=273,6\text{K}$   $p=0.6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$   
 du gaz carbonique :  $T=216.6\text{K}$   $p=5.11 \cdot 10^3 \text{ Pa}$   
 de l'ammoniac :  $T=195.4\text{K}$   $p=6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

Coordonnées du point critique de l'eau  $T=647\text{K}$   $p=221 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   
 du gaz carbonique  $T=304.2\text{K}$   $p=74 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   
 de l'ammoniac  $T=405.4\text{K}$   $p=113 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

### 3. Définition du changement d'état

**On appelle changement d'état ou transition de phase** la traversée d'une courbe d'équilibre du diagramme  $p, T$

Durant le changement de phase, les deux états coexistent : l'état est diphasé

#### **Propriété fondamentale :**

Un changement d'état isobare est également isotherme et réciproquement

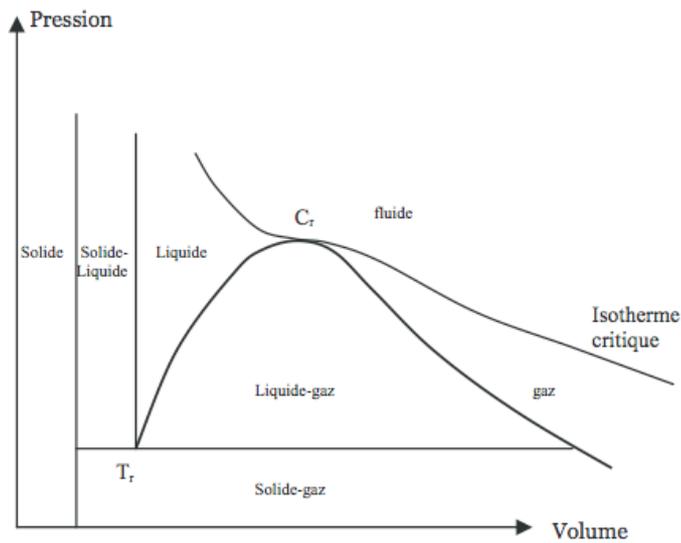
Ainsi le diagramme  $p, T$  ne sera pas utile pour suivre le changement d'état  
 Un changement d'état réversible est une succession d'équilibres diphasiques.

### 4. le diagramme $p, V$ de changement d'état

On a vu que le diagramme  $p,T$  ne permet pas de décrire la succession d'état qui décrit le changement d'état, on étudie donc le diagramme  $p,V$ .

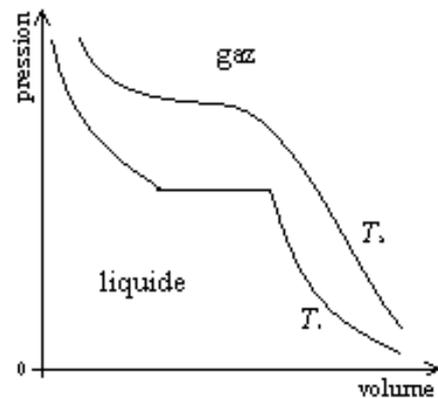
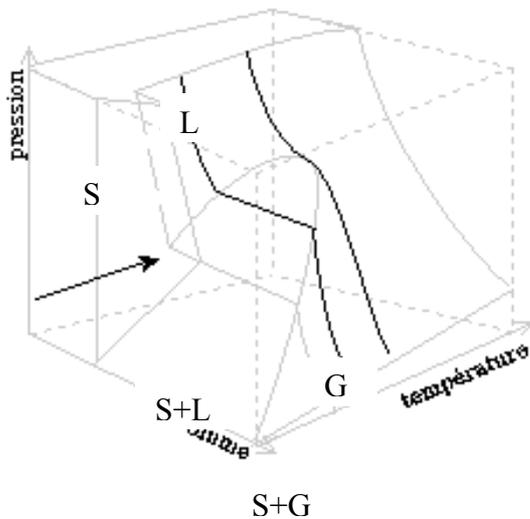
Il est aisé de se rendre compte que le volume va varier lors d'un changement d'état. En effet, pour un  $p,T$  donné, lors d'un changement d'état la répartition de la masse de la substance entre les deux phases change. Or, comme les volumes massiques des phases sont différents, le volume total occupé par la substance va aussi varier.

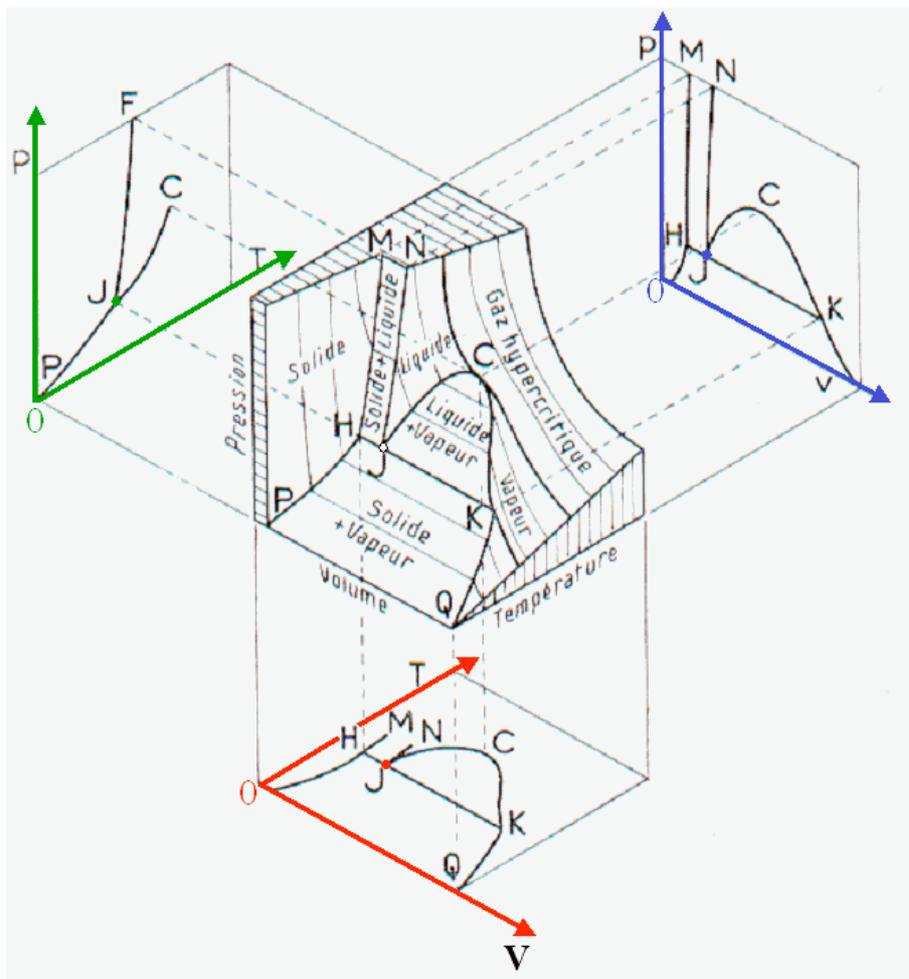
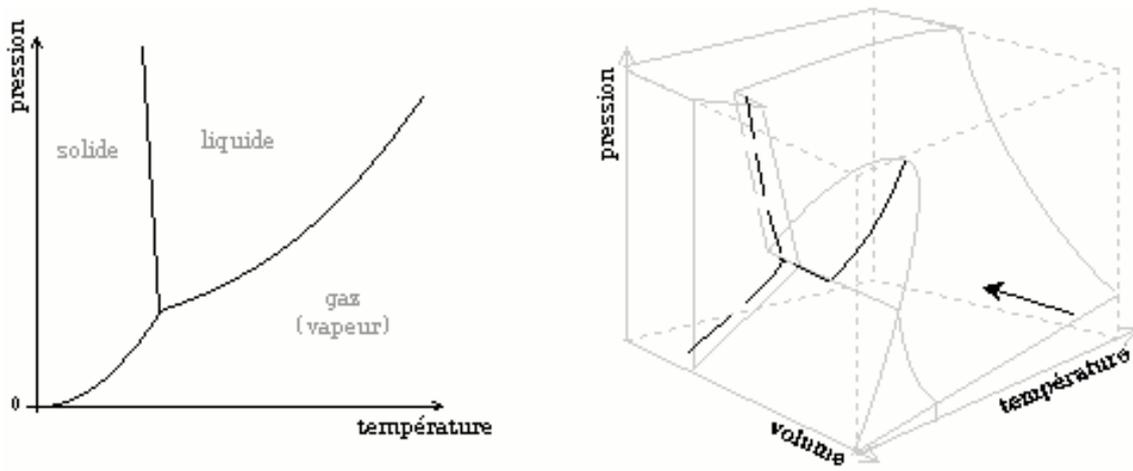
Voici un exemple de diagramme  $p,V$  typique :



### 5. Diagramme $p,V,T$

Les diagrammes  $p,V$  et  $p,T$  sont en fait les projections de la surface  $p(V,T)$





## II. Equilibre d'un corps pur sous deux phases

### 1. Condition et courbe d'équilibre

Considérons une masse  $m$  d'un corps pur, subissant une évolution réversible à  $T$  et  $p$  constantes (isotherme et isobare) :

Introduisons l'enthalpie libre  $G = U + pV - TS$   
 $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$   
 soit  $dG = Vdp - SdT$ , donc  $G(T, p)$

On va utiliser cette fonction pour un système présentant deux phases 1 et 2

L'enthalpie libre totale du système est une fonction extensive donc:

$$G = m x g_2 + m (1-x) g_1$$

$g_1$  et  $g_2$  les enthalpies libres massiques des phases 1 et 2 à la température et à la pression de l'équilibre,  $m$  la masse totale et  $x$  la fraction massique en phase 2

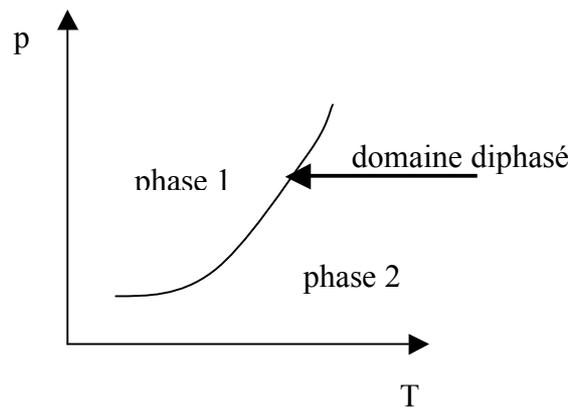
Pour que la coexistence des deux phases soit un état d'équilibre à  $T$  et  $p$ ,  $G$  doit atteindre un état d'équilibre, et ne plus varier en fonction de  $x$  :

$$\text{on doit donc avoir } \left( \frac{\partial G}{\partial x} \right)_{p,T} = 0, \text{ soit } \boxed{g_1(T,p) = g_2(T,p)}$$

La coexistence de deux phases en équilibre induit donc une égalité des deux enthalpies massiques des deux phases et  $G$  ne dépend plus de  $x$  mais uniquement de la température et de la pression, il en résulte une relation entre la température et la pression :  $p = f(T)$

La relation entre  $p$  et  $T$  ne peut en général être obtenue analytiquement. On établit donc cette courbe de manière expérimentale en mesurant à quelle pression se fait le changement d'état, par exemple, pour une température donnée. Cependant, on essaie parfois au vu des résultats expérimentaux de leur attribuer des expressions analytiques.

Suivant les cas le graphe de  $p = f(T)$  dans le plan  $p,T$  est appelé courbe de fusion, de vaporisation ou de sublimation



## 2. Variation d'enthalpie et chaleur latente de changement d'état

### a. Définition

Le changement d'état s'accompagne d'un échange de chaleur.

Considérons une transformation qui amène une masse donnée d'un corps pur de la phase 1 à la phase 2 de manière réversible, cette transformation se faisant sur la courbe de changement d'état de manière isobare (et donc isotherme puisque  $p = f(T)$ ). Entre les états d'équilibre, on a, le long d'un chemin réversible:  $Q = \Delta H = T \Delta S$

On appelle chaleur latente de changement d'état (de fusion, de vaporisation ou de sublimation) la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse de la phase 1 pour la transformer en phase 2, de manière réversible ( $T$ ,  $p$  constants).

$$L_{1,2} = \Delta h = T \Delta s \text{ avec } \Delta h \text{ et } \Delta s \text{ mesurés par unité de masse.}$$

Cette expression montre que les chaleurs latentes de vaporisation, de fusion et de sublimation sont positives, puisque ces trois transformations conduisent à une augmentation d'entropie.

### b. Formule de Clapeyron:

Considérons un corps pur sous deux phases en équilibre. On a égalité des enthalpies massiques  $g_1(T,p) = g_2(T,p)$ . Si on prend un autre état d'équilibre à  $T + dT$  et à  $p + dp$ , on a:

$$g_1(T + dT, p + dp) = g_2(T + dT, p + dp),$$

or on a montré que  $dG = V dp - S dT$

soit par unité de masse

$$dg_1 = dg_2 \text{ ou } -s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

$$\text{et } \Delta s = s_2 - s_1 = (v_2 - v_1) dp/dT$$

$v_2, v_1$  et  $\Delta s$  sont des grandeurs massiques

$$\Delta h_{1,2} = L_{1,2} = T(v_2 - v_1) dp/dT$$

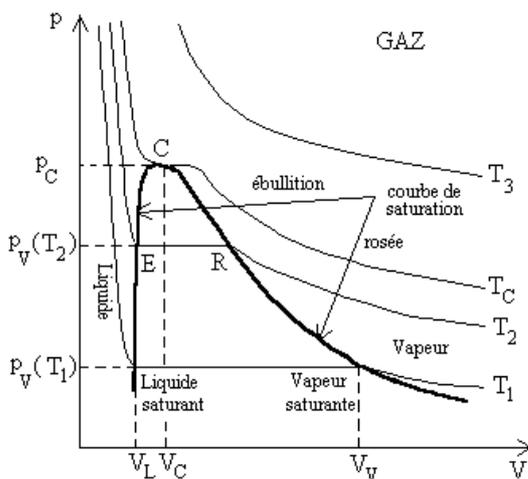
$v_2, v_1$  et  $p$  ne dépendent que de  $T$ , la chaleur latente est donc fonction de  $T$ .  
 $dp/dT$  est calculé le long de la courbe d'équilibre

*Remarque :*  $L_{1,2}$  et  $\Delta s$  ont même signe,  $L_{1,2}$  est donc positif quand le désordre croît (par exemple pour une vaporisation)

## III. Etude de l'équilibre liquide-vapeur (gaz) d'un corps pur

### A. Diagramme p,V et diagramme T,S

On reprend le diagramme p,V déjà présenté et on introduit aussi le diagramme entropique T,S très communément utilisé.

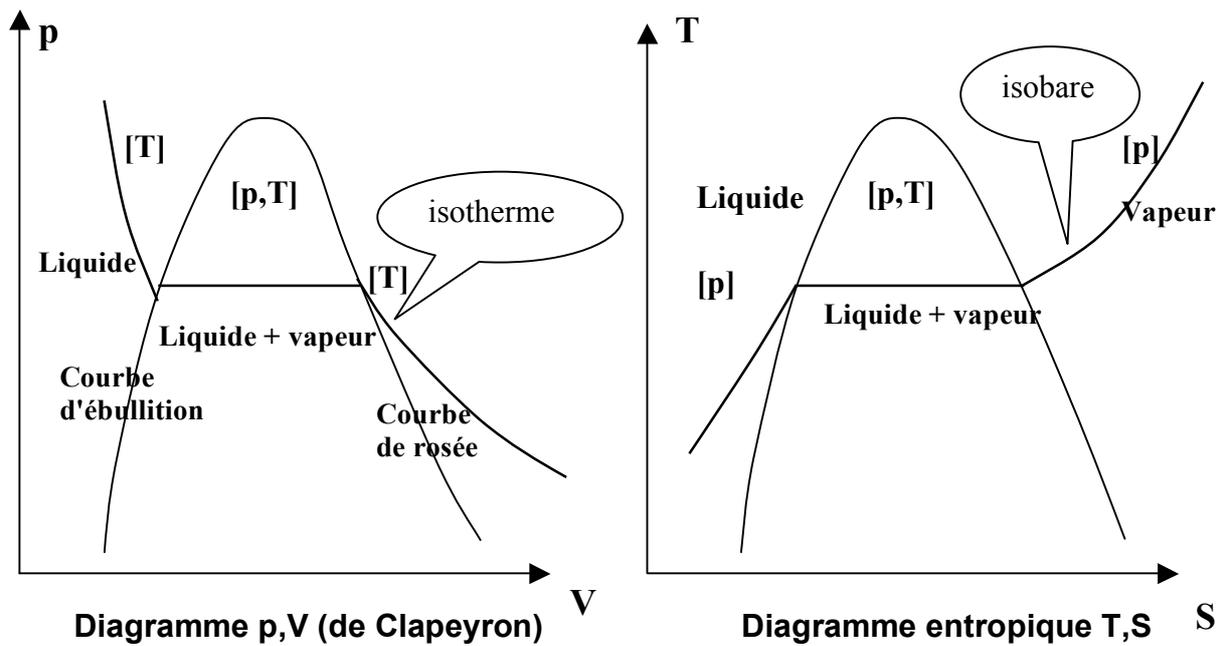


L'ensemble des points E forme la courbe d'ébullition

- L'ensemble des points R la courbe de rosée
- Les courbes de rosée et d'ébullition forment la courbe de saturation
- Le point C est le point critique

La courbe de pression isotherme à  $T_c$  présente au point critique C un point d'inflexion, la tangente dans le diagramme p,V est horizontale.

$$(\partial p / \partial V)_{T_c} = 0 \text{ et } (\partial^2 p / \partial V^2)_{T_c} = 0$$



*Terminologie communément employée :*

**La zone de saturation** est la zone d'équilibre diphasique liquide-vapeur

**La vapeur saturante** (ou parfois **vapeur humide**) est définie lorsqu'elle est en contact avec la phase liquide. On parle parfois aussi de liquide saturant

**La vapeur pure** est aussi appelée **vapeur sèche** ou **vapeur surchauffée**

## B. Expression des fonctions d'état lors du changement de phase

### *1. Titre de la vapeur humide*

Lorsqu'on est en présence du mélange liquide-vapeur, la pression étant fonction de T les variables d'état à utiliser sont T ou p et x la proportion en masse de vapeur dans le mélange, ou encore titre en vapeur

**Notation usuelle** : il est d'usage d'utiliser des lettres primées une fois pour les grandeurs relatives au liquide saturant et des lettres primées deux fois pour celles de la vapeur saturante. Les lettres minuscules sont souvent réservées aux grandeurs massiques

Soit m la masse total du corps sous deux phases :

$$m = m' + m''$$

le **titre en vapeur** est alors  $x = m''/m$

Remarque importante :

x s'exprimera en fonction des variables extensives utiles, pratiquement le volume, l'enthalpie et l'entropie.

Raisonnons par exemple avec le volume :

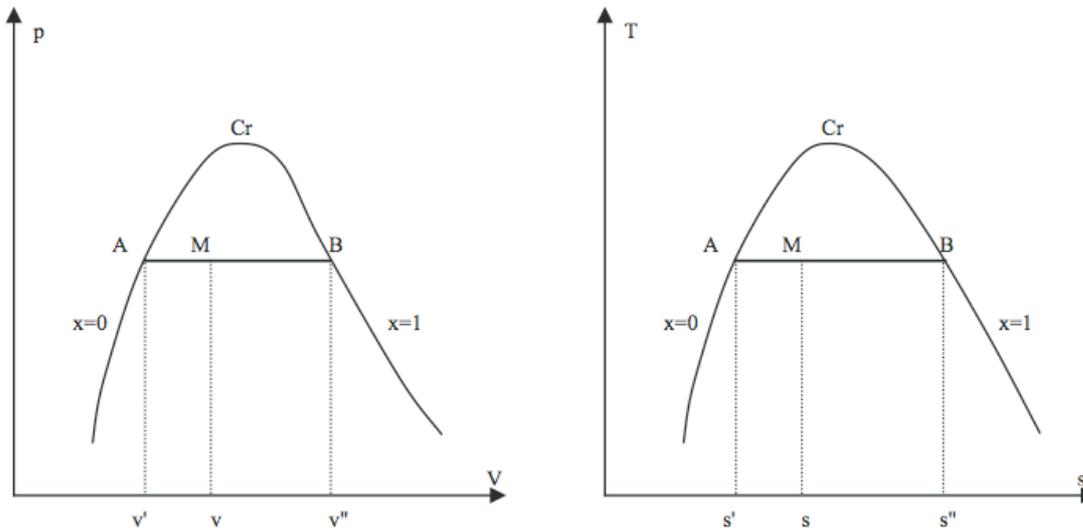
$V = V' + V''$ , ou les volumes sont totaux

En grandeurs massiques  $V = mv = m'v' + m''v''$

En introduisant  $x$  on obtient  $v = x v'' + (1-x) v'$

De même avec  $h$  ou  $s$

On déduit donc que  $x = \frac{v - v'}{v'' - v'} = \frac{h - h'}{h'' - h'} = \frac{s - s'}{s'' - s'}$



Pratiquement  $x = AM/AB$

## 2. Les coefficients calorimétriques le long de la courbe de saturation

Ces transformations se déroulent sur la courbe de saturation elle-même où  $x=0$  ou  $x=1$ . On définit alors des chaleurs spécifiques, qu'on dénomme parfois « orthobares » pour le liquide de saturation ( $x=0$ ) ou pour la vapeur saturante ( $x=1$ ).

Le long de la courbe d'ébullition, on est en présence d'un liquide et  $C_{liq}$  est approximativement égal à  $C_p$ , le coefficient calorimétrique à pression constante.  $C_{liq} = \delta Q/dT$ .

Le long de la courbe de rosée, on est en présence de vapeur et  $C_{vap}$  varie avec la température approximativement comme  $C_{vap} = C_{liq} - A/T$ . On écrira de même

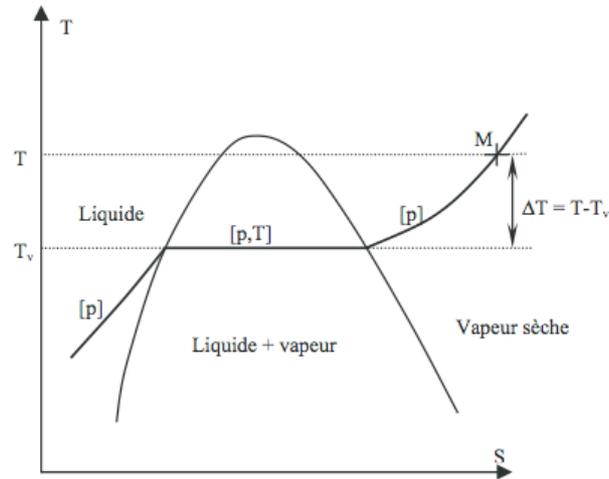
$C_{vap} = \delta Q/dT$ .

Ces relations sont utiles dans les applications, les valeurs des coefficients seront données

## 3. La surchauffe de la vapeur

La surchauffe  $\Delta T$  est définie comme la différence entre la température d'une vapeur surchauffée et celle de cette même vapeur à la pression de saturation

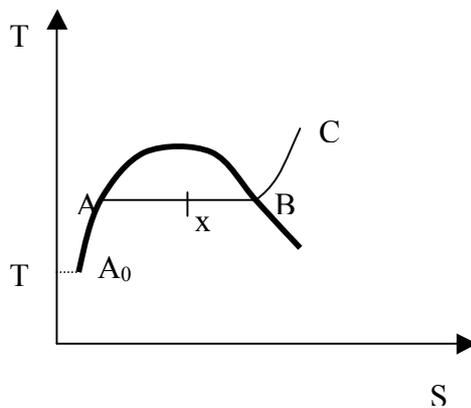
La surchauffe industrielle est isobare, donc avec un coefficient calorimétrique égal à  $C_p$



#### 4. Calcul de la variation de l'entropie

Les calculs des variations d'entropie seront particulièrement utiles dans les applications. En effet on aura fréquemment des transformations ou des cycles faisant intervenir des changements de phase et il faudra savoir calculer la variation de fonction d'état comme l'entropie au cours de ces transformations.

On se place dans un diagramme T,S. On prendra nulle l'entropie au point  $A_0$  de température  $T_0$ . On travaille par unité de masse



La courbe représentée en gras est la courbe de saturation dans un diagramme (T,S).  
On considère les transformations successives  $A_0 \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C$  :

$$s(A) = \int_{T_0}^T C_{liq} dT/T = C_{liq} \ln(T/T_0) \text{ car } C_{liq} \text{ est considéré comme constante en général}$$

$$s(B) = s(A) + L/T \text{ sur le palier de vaporisation à } T \text{ constante}$$

### Remarque importante

Si on s'arrête en un point X du palier correspondant à une proportion x de vapeur alors  $s(X) = s(A) + xL/T$

On écrit également:  $s(X) = (1-x) s' + x s'' = s' + x(s'' - s')$

Il arrive fréquemment qu'on surchauffe la vapeur formée dans des cycles : dans ce cas on se déplace jusqu'à C en général par une transformation isobare et on écrit

$$s(C) - s(B) = \int_T^{T_C} C_{p,vap} dT/T$$

$$s(C) - s(A_0) = \int_{T_0}^T C_{liq} dT/T + L/T + \int_T^{T_C} C_{p,vap} dT/T$$

### **5. Calcul de la variation d'enthalpie**

La variation d'enthalpie est une grandeur qui apparaît très naturellement dans les changements de phase, L étant la mesure de la variation d'enthalpie entre la phase liquide et la phase vapeur. De plus les transformations de chauffage du liquide et de la transformation de phase se font à pression constante. Seule la surchauffe peut se faire avec variation de pression.

Ainsi lors du passage du point A au point x ou B sur les diagrammes précédents, on écrira avec  $h(B)=h''$  et  $h(A)=h'$

$h''-h'=L$  et  $h(x) - h' = x L$  ou

$h(x) = h' + x.(h''-h') = x h'' + (1-x) h'$

### **6. Exercice d'application**

Pratiquement on utilise des tables donnant en fonction de la température et de la pression les entropies et enthalpies massiques des liquides et vapeurs des différents corps ainsi que leurs volumes massiques. On applique les formules précédentes pour caractériser le mélange proposé à l'étude.

A titre d'exemple, considérons un ballon de 10 m<sup>3</sup> d'eau sous 10 bars et contenant 169 kg. Quel est l'état de l'eau ? On précisera sa pression et sa température, son titre si c'est une vapeur saturante, sa surchauffe si c'est une vapeur surchauffée et son enthalpie totale.

On lit dans une table pour une vapeur saturante d'eau :

$P=10$  bars  $t=179.86$  °C  $v'=1.1273 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>  $v''=0.1947$  m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>  $h'=182.1$  et  $h''=663.2$  kcal kg<sup>-1</sup>

On doit déterminer si on a une vapeur saturante : déterminons le volume massique :  $v = 10/169 = 59 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>. Ce volume est intermédiaire entre  $v_l$ , le volume massique de l'état liquide et  $v_v$  le volume de la vapeur pour une pression de 10 bars. Ainsi on est forcément sur le palier (dans le diagramme pV). On peut alors évaluer le titre de la vapeur  $x = (v-v_l)/(v_p-v_l)=0.3$  donc 30% de vapeur et 70% de liquide.

Calculons son enthalpie massique  $h(x) = x h'' + (1-x) h' = 0.3 \cdot 663.2 + 0.7 \cdot 182.1 = 326.4 \text{ kcal kg}^{-1}$

Remarque : la calorie est l'ancienne unité énergétique maintenant remplacée par le Joule 1 Joule correspond à 4.18 calorie. Les tables thermodynamiques sont souvent exprimées en calories

### III Les machines diphasées

#### A. Les cycles moteurs à vapeur

Le fluide est l'eau. Les domaines d'utilisation sont la production d'électricité, la propulsion (sous-marins, navires de gros tonnage, porte-avions). Les combustibles sont variés, allant du fuel, au gaz en passant par le nucléaire et le charbon dans le passé, ils servent à chauffer le fluide pour le vaporiser. Aujourd'hui la géothermie et le solaire sont aussi des sources d'énergie possible aujourd'hui. On utilise parfois aussi les gaz d'échappement chauds d'une turbine à gaz. La puissance peut atteindre jusqu'à 1500 MW

Quels sont les avantages des machines diphasées ?

■ Les transformations se font par un changement de phase liquide-vapeur isobare et isotherme, on se rapproche ainsi d'un cycle de Carnot.

■ Le travail utile s'exprime comme  $\delta w_u = v dp$  ainsi si  $v$  est plus ou moins grand une compression identique nécessitera plus ou moins de travail.

La compression d'un liquide est plus économique que celle d'un gaz car  $v'' \approx 1000 v'$ ). Pour un cycle vapeur le travail de compression représentera une fraction négligeable du travail de détente (environ 1%) contre plus de 50% pour un cycle à gaz. Le rendement d'un cycle vapeur sera ainsi supérieur à celui d'un cycle à gaz.

#### 1. *Le cycle de Carnot appliqué aux vapeurs condensables.*

Le principe des cycles à vapeur condensable est basé sur celui de Carnot :

A un fluide qui est diphasé (liquide et vapeur) initialement dans l'état A, on fait subir :

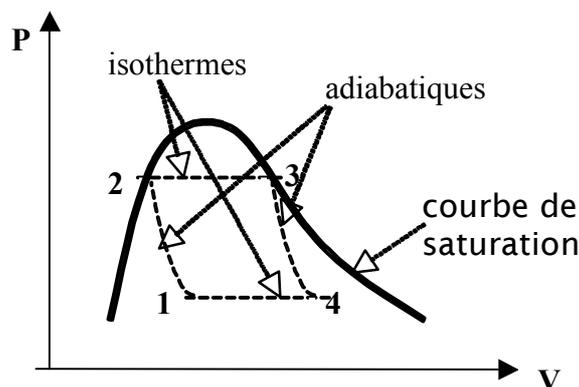
-une compression isentropique  $1 \rightarrow 2$  par une pompe, l'état 2 correspond à un état de liquide saturant

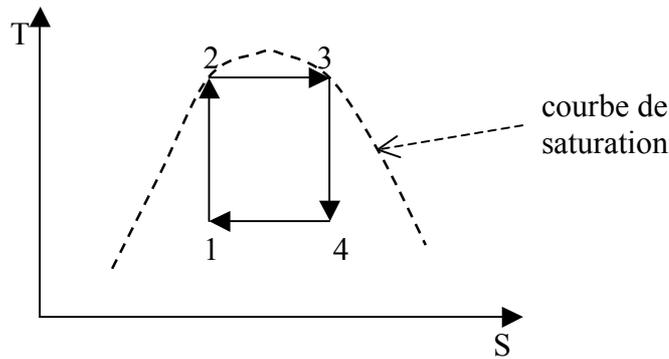
-une transformation isotherme  $2 \rightarrow 3$ , sur une isotherme de vaporisation, le fluide reçoit de la chaleur dans un générateur de vapeur

-une détente isentropique  $3 \rightarrow 4$  dans une turbine amenant la vapeur dans un état diphasique (mélange liquide-vapeur)

-une transformation isotherme ramenant le fluide dans l'état 1 dans un condenseur

Pratiquement et pour des raisons évidentes de simplicité on préfère travailler dans un diagramme T,S





On calcule le rendement en écrivant  $\Delta h=0$  et  $\Delta s=0$  soit  $w_u+q_c+q_f=0$  et  $q_c/T_c+q_f/T_f=0$   
 $\rho=-w_u/q_c=(q_c+q_f)/q_c=1-T_f/T_c$

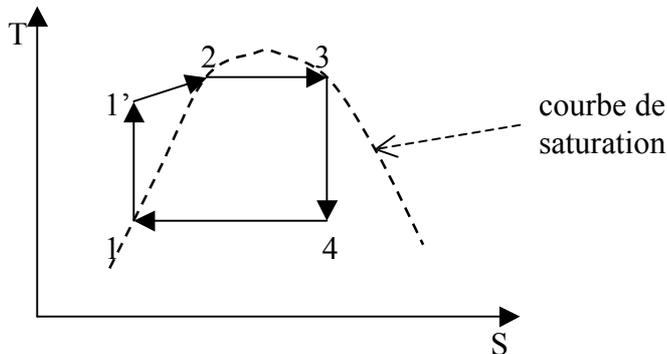
Technologiquement ce cycle est très difficilement réalisable :

- une compression isentropique d'un mélange diphasique est très difficile à réaliser
- le contrôle de l'état 1 est difficile
- les gouttelettes sur les ailettes de la turbine la détérioreraient
- l'aire du cycle est limitée par la courbe de saturation, augmenter le rendement se traduirait par diminuer le travail fourni.
- les différences de températures à mettre en jeu sont considérables et source d'irréversibilités

Pour éviter ces difficultés, des modifications ont été proposées à ces cycles

## 2. Cycles de Rankine et de Hirn

### a. Cycle de Rankine



Le liquide est pompé de 1 à 1', puis chauffé de 1' à 2 à pression constante, le générateur de vapeur transforme alors le liquide en vapeur saturante, la vapeur subit une détente isentropique jusqu'en 4, à ce point on a un mélange liquide-vapeur qui est liquéfié complètement dans un condenseur jusqu'au point de départ 1.

On calcule le rendement en faisant intervenir directement les travaux utiles et les variations d'enthalpies

Rappel : 1er principe :  $dh = \delta w_u + \delta q$  (si pas de variation d'énergie cinétique ou potentielle)

Le travail utile est la somme du travail de compression et de détente soit :

$$w_u = (h_1' - h_1) + (h_4 - h_3) \text{ et la chaleur absorbée est encore } q_{\text{abs}} = h_3 - h_1'$$

$$\text{soit } \rho = -w_u / q_{\text{abs}} = -((h_1' - h_1) + (h_4 - h_3)) / (h_3 - h_1') \text{ et } \boxed{\rho = 1 - (h_4 - h_1) / (h_3 - h_1')}$$

#### Remarque

On aurait pu calculer le rendement du cycle pour un cycle fermé:

$$\rho = -W / Q_{\text{abs}} = -w / q_{\text{abs}} \text{ en grandeurs massiques}$$

La chaleur reçue l'est pendant la phase de chauffage : 1'-2 et la phase de vaporisation 2-3.

L'ensemble des transformations de 1' à 3 sont isobares donc la variation de chaleur est donnée par la variation d'enthalpie :  $q_{\text{abs}} = h_3 - h_1'$

La chaleur rendue par le fluide est dans la phase de condensation 4-1 soit  $q_{\text{evac}} = h_1 - h_4$

Puisqu'on a un cycle  $w + q_{\text{abs}} + q_{\text{evac}} = 0$  et  $w = -(h_3 - h_1') - (h_1 - h_4)$

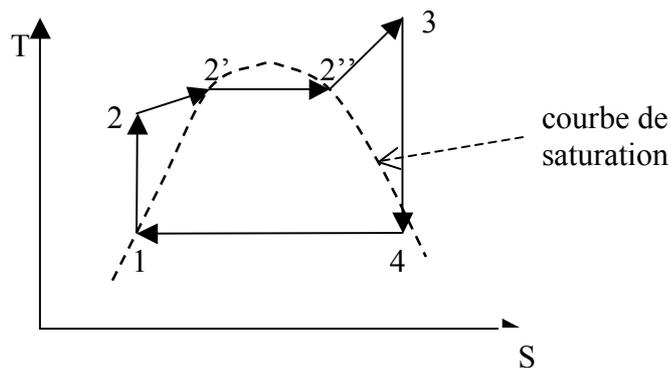
$$\text{et } \rho = ((h_3 - h_1') + (h_1 - h_4)) / (h_3 - h_1')$$

$$\text{soit } \boxed{\rho = 1 - (h_4 - h_1) / (h_3 - h_1')}$$

#### b. Cycle de Hirn (appelé parfois aussi cycle de Rankine)

Dans la pratique on évite aussi la condensation sur les parois de la machine lors de la détente isentropique, on surchauffe donc la vapeur de 2'' en 3 selon une isobare

- 1-2 : compression isentropique du liquide saturé par une *pompe*
- 2-3 : échange de chaleur isobare dans un *générateur de vapeur*  
réchauffage du liquide 2-2'  
vaporisation 2'-2''  
surchauffe de la vapeur 2''-3
- 3-4 : détente isentropique de la vapeur dans une *turbine*
- 4-1 : Mise au contact avec une source froide (air ou eau) dans le *condenseur*



Ici aussi calculons le rendement en utilisant directement les enthalpies massiques :

$$w_u \text{ (compression)} = h_2 - h_1$$

$$w_u \text{ (détente)} = h_4 - h_3$$

$$q \text{ (apportée au fluide)} = q_C = h_3 - h_2$$

$$q \text{ (récupérée dans le condenseur)} = q_F = h_1 - h_4$$

Et le rendement s'exprime :

$$\eta_{th} = \frac{-w_u}{q_c} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2}$$

Remarques :

- on peut refaire le calcul avec la conservation de l'énergie interne sur un cycle fermé
- Il faudra détailler les diverses phases de chauffage de 2 à 3

## B. Les cycles frigorifiques

### 1. *Quelques généralités*

Pour la production du froid on utilise fréquemment des fluides dits frigorigènes qui vont subir des changements de phase (d'autres systèmes utilisent des fluides monophasés et fonctionnent selon un cycle de Joule).

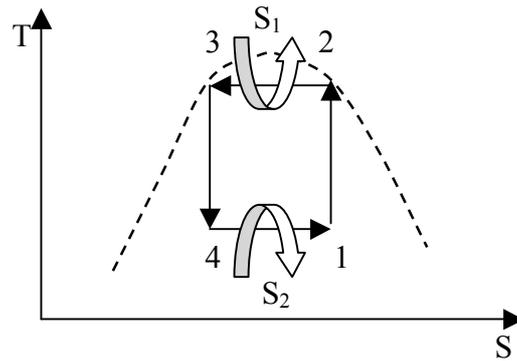
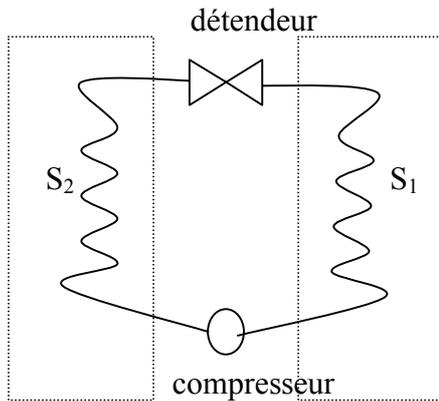
On rappelle que le principe des machines frigorifiques est d'ôter de la chaleur à une source froide pour la transférer vers une source chaude, ce sont des cycles récepteurs (qui nécessitent un apport de travail)

On utilise donc un fluide dans ses deux phases : liquide et vapeur. Le choix du fluide est délicat, les hydrochlorofluorocarbures (CFC) sont très efficaces mais destructeurs de la couche d'ozone et contribuent à l'effet de serre, ils sont peu à peu supprimés au profit d'autres fluides comme les hydrofluorocarbures (HFC) encore autorisés bien que pas neutres pour l'effet de serre. On utilise parfois l'ammoniac, dangereux, et des études sont en cours pour le dioxyde de carbone. Les cycles utilisés sont ceux introduits précédemment mais utilisés en récepteurs (c'est à dire parcourus en sens inverse des aiguilles d'une montre).

Le principe de base est le cycle de Carnot inversé, on mesure la performance du système en calculant un COP (COefficient de Performance).

Le choix du fluide n'est pas quelconque puisqu'il doit être capable de subir un changement d'état liquide-vapeur dans le domaine de température approprié : entre les températures  $T_2$  et  $T_1$  des deux sources de chaleur.

Le fluide est comprimé (1-2 passe dans un compresseur) puis liquéfié (2-3) dans un serpentin  $S_1$  à travers les parois duquel il cède de la chaleur (due au processus de liquéfaction).  $S_1$  est dans le local à chauffer s'il s'agit d'un chauffage,  $S_1$  étant à l'extérieur dans le cas d'un réfrigérateur. Puis on crée une forte différence de pression (détente adiabatique 3-4) et le fluide à l'état de liquide saturant se vaporise en partie (on obtient un mélange liquide-vapeur) puis le liquide continue à se vaporiser en passant dans  $S_2$  en empruntant de la chaleur au milieu ambiant autour de  $S_2$  (4-1) puis le fluide est à nouveau aspiré par le compresseur et liquéfié...etc... $S_2$  est dans le local à climatiser ou dans le congélateur s'il s'agit d'une machine réfrigérante,  $S_2$  est à l'extérieur dans le cas d'un chauffage.



## 2. Calcul des COP (ou efficacité) dans le cas du cycle de Carnot

### a. Machine frigorifique

Dans le cas d'un réfrigérateur, l'évaporateur  $S_2$  est dans la chambre froide et

On retire de la chaleur à la source froide :  $q_f > 0$  donc  $\eta_{\text{frig}} = q_f/w_u$

Le travail utile est celui qu'on doit fournir pour assurer la compression nécessaire.

On se place uniquement dans le cas réversible et on écrit sur le cycle de Carnot :

$$\Delta h = 0 \text{ et } \Delta s = 0$$

Avec deux isentropiques et deux isobares on obtient :

$\Delta h = w_u + q_c + q_f = 0$ ,  $w_u$  est la somme des travaux utiles,  $q_c$  la chaleur apportée par la source chaude  $S_1$  et  $q_f$  est donnée par la source froide  $S_2$

et  $\Delta s = q_c/T_c + q_f/T_f = 0$

$$\eta_{\text{frig}} = q_f/w_u \text{ soit } \eta_{\text{frig}} = \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1}$$

### b. Pompe à chaleur

Dans le cas de la pompe à chaleur, on veut réchauffer la source chaude soit  $\eta_{\text{pc}} = -q_c/w_u$

En appliquant le même raisonnement on obtient

$$\eta_{\text{cp}} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}}$$

Remarques :

- une climatisation fonctionne alternativement en pompe à chaleur et appareil frigorifique
- les COP sont d'autant plus élevés que les températures sont proches
- Quand  $T_f$  tend vers 0 le COP du réfrigérateur tend vers 0 : il est difficile d'atteindre le 0 absolu
- Pour la pompe à chaleur, puisque  $T_f < T_c$  le COP est toujours plus grand que 1, on récupère plus de chaleur que d'énergie apportée

## 3. Cycles réels

En pratique, et pour des raisons identiques à celle des cycles moteurs à vapeur, on ne met pas en œuvre des cycles de Carnot mais des cycles de Rankine-Hirn. Dans le cas des cycles

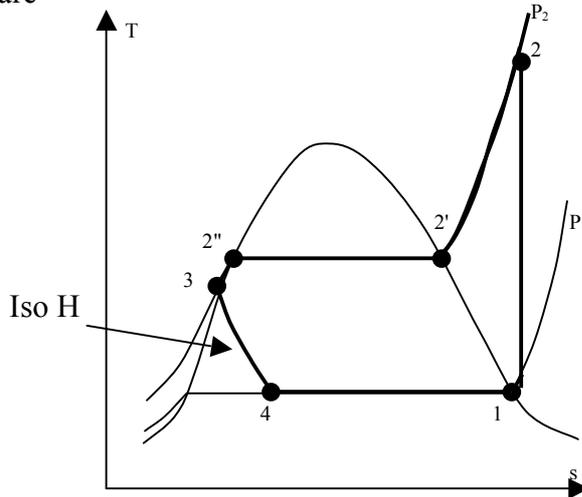
frigorifiques on préfère une détente isenthalpique ou une détente isentropique plus onéreuse : un tube capillaire ou un matériau poreux suffit pour produire une détente isenthalpique tandis qu'une turbine est nécessaire pour une détente isentropique

1-2 : compression d'une vapeur sèche

2-3 : échange thermique dans le liquéfacteur : désurchauffe+condensation+sous-refroidissement, échange isobare

3-4 : détente isenthalpique (adiabatique, i.e. sans échange de chaleur)

4-1 : évaporation avec éventuellement une petite surchauffe à la fin pour éviter les gouttelettes, échange isobare



Le calcul des COP peut se faire à partir des enthalpies massiques:

• Dans le cas d'une pompe à chaleur :  $\eta_{pc} = -q_c/w_u$ ,

$w_u$  sera ici le travail fourni au compresseur soit :  $h_2-h_1$

$q_c$  est la chaleur apportée à la source chaude, ici la chaleur est récupérée lors de la liquéfaction, de 2 à 3 soit  $h_3-h_2$  et  $\eta_{ch} = (h_3-h_2)/(h_2-h_1)$

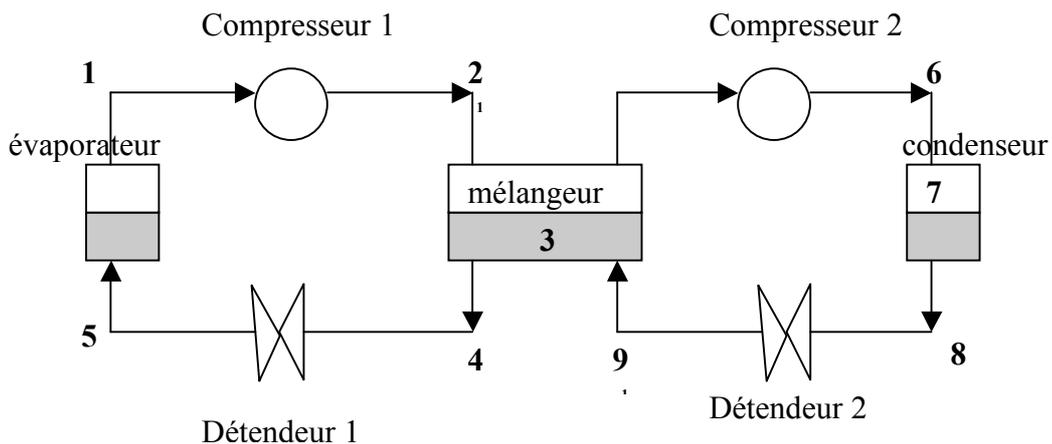
• Dans le cas d'un réfrigérateur,  $\eta_{frig} = q_f/w_u$

$q_f$  est la chaleur prise à la source froide donc lors de la vaporisation de 4 à 1 et  $\eta_{frig} = (h_1-h_4)/(h_2-h_1)$

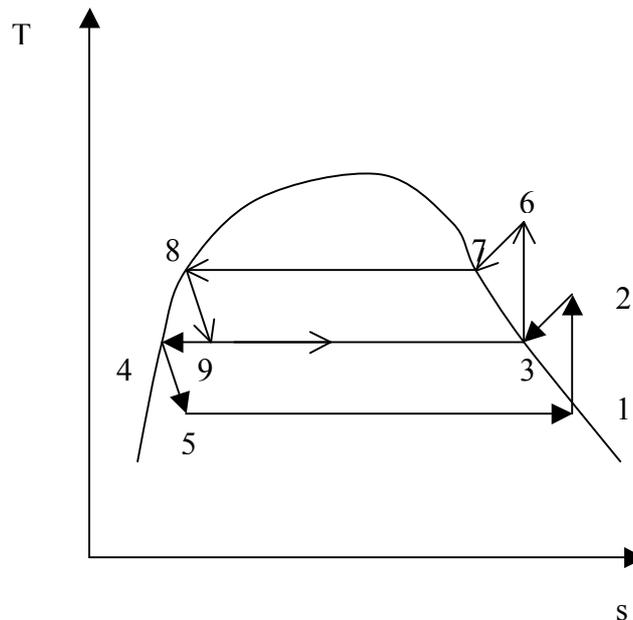
#### 4. Cycle de réfrigération à plusieurs étages.

Afin d'augmenter l'efficacité du cycle, en limitant les irréversibilités on a recours à des systèmes à plusieurs étages.

Nous illustrons ici cette technologie (aussi appliquée aux moteurs à vapeur) par un système de deux étages, liés par un mélangeur.



Représentons le cycle correspondant dans un diagramme T,s  
 évaporateur, mélangeur et condenseur contiennent les deux phases du fluide, séparées par gravité. La compresseur 1 (basse pression) aspire une vapeur juste saturante dans l'évaporateur, le compresseur 2 (haute pression) une vapeur juste saturante du mélangeur. Chaque détendeur reçoit un liquide juste saturant. Le mélangeur est supposé avoir le moins de pertes possible: le bilan enthalpique y est nul c'est à dire que les chaleurs échangées entre 2 et 4 et entre 3 et 9 sont égales en valeur absolue. On augmente ainsi l'aire du cycle donc les échanges thermiques et on réduit l'irrégularité d'une seule isenthalpique en la fractionnant. On peut ainsi empiler des étages.



### 5. Réfrigérateur absorbeur de gaz

Ce réfrigérateur utilise deux fluides au lieu d'un seul : le fluide réfrigérant (par exemple l'ammoniac) et un fluide appelé absorbeur qui fait office de compresseur à l'échelle moléculaire (par exemple l'eau, ou plutôt de l'ammoniaque, solution d'ammoniac dans l'eau à une concentration variable selon les étapes)

- \* l'ammoniaque (liquide) est vaporisé du côté froid, en absorbant la chaleur ; il se transforme en ammoniac (gazeux), comme pour toute machine frigorifique

- \* l'ammoniac est absorbé par l'ammoniaque à basse concentration, formant une solution concentrée d'ammoniaque

- \* cette solution est chauffée dans un bouilleur : l'ammoniac s'évapore, sa pression et sa température augmentent, tandis que la solution s'appauvrit et régénère l'ammoniac à basse concentration.

- \* la solution (chaude) est refroidie dans un radiateur puis retourne dans le compartiment d'absorption

- \* parallèlement, l'ammoniac gazeux à haute pression et haute température passe dans un autre radiateur pour y être refroidi (évacuant au passage les calories du système), ce qui suffit à le faire retourner l'état liquide, pour un nouveau cycle

Remarques :

\* il existe des variantes utilisant d'autres fluides : de l'eau (fluide réfrigérant) et une solution salée (absorbeur), entre deux compartiment (l'eau sous vide partiel pour l'évaporation de l'eau, l'autre à plus haute pression où on fait bouillir la solution pour récupérer la vapeur d'eau avant de la recondenser pour un nouveau cycle)

\* la chaleur apportée pour faire bouillir la solution est entièrement perdue, ce qui nuit beaucoup au rendement thermique global de la machine, mais si ce chauffage est écologique ou peu coûteux (par exemple solaire), le système est très compétitif. De même il permet de ne pas avoir besoin d'une prise électrique et de fonctionner avec une bouteille de gaz par exemple ou du pétrole.

\* le fluide frigorigère, outre les qualités usuelles demandées pour cette fonction doit en plus présenter une affinité suffisante avec l'absorbeur, ce qui réduit encore plus le choix. L'ammoniac est un gaz dangereux, qui a été supplanté par le fréon (ou variantes autorisées aujourd'hui) dans les réfrigérateurs à compression mais pas dans les réfrigérateurs à absorption.

