

## THERMODYNAMIQUE

Examen de janvier 2006

Le but de ce problème est de calculer l'efficacité (ou coefficient de performance thermique COP) d'un cycle réfrigérant utilisant le changement d'état liquide-vapeur d'un fluide (l'ammoniac  $\text{NH}_3$ ). Comme il s'agit d'un écoulement dans des tuyauteries, la grandeur énergétique importante est l'enthalpie. On commence par étudier le gaz dans la partie I.A, en calculant son enthalpie et son entropie à partir de l'équation d'état. On fait la même chose pour le liquide dans la partie I.B. Dans la partie II, on étudie le changement d'état lui-même (chaleur latente et courbe  $p(T)$ ). Dans la partie III, on calcule l'efficacité maximum que l'on peut attendre d'un cycle réfrigérant. Enfin le cycle réel est introduit et étudié dans la partie IV. Les 4 parties peuvent se traiter indépendamment les unes des autres, en utilisant éventuellement les résultats donnés dans l'énoncé. De nombreuses questions, en particulier la totalité de la partie III, sont en fait des questions de cours.

On considérera un état de référence  $p_0, T_0$  sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur. En ce point, la chaleur latente molaire est  $L_0$ , l'enthalpie molaire du liquide est  $h_0^{(\ell)}$ , celle du gaz  $h_0^{(g)}$ , l'entropie molaire du liquide est  $s_0^{(\ell)}$ , celle du gaz  $s_0^{(g)}$ .

### I.A Étude d'un corps pur à l'état gazeux.

On considère dans un premier temps l'ammoniac  $\text{NH}_3$  sous forme gazeuse. On suppose que l'équation d'état est de la forme :

$$p(v - b) = RT \quad (1)$$

où  $p$  est la pression,  $v$  le volume molaire,  $T$  la température,  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits et  $b$  une constante ayant la dimension d'un volume. Le but de cette partie est de calculer l'entropie molaire  $s(T, p)$  et l'enthalpie molaire  $h(T, p)$  de ce gaz en fonction de  $p$  et  $T$ .

I.A.1 En utilisant la différentielle de  $g$  (enthalpie libre molaire), montrer que :

$$\left. \frac{\partial s}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \quad (2)$$

I.A.2 On rappelle que :

$$c_p = T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_p \quad (3)$$

En utilisant le résultat (2), montrer que :

$$\left. \frac{\partial c_p}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right|_p \quad (4)$$

en déduire que :

$$\left. \frac{\partial c_p}{\partial p} \right|_T = 0 \quad (5)$$

On suppose dans la suite que  $c_p$  est également indépendante de la température.

I.A.3 En déduire que :

$$s^{(g)} = c_p \ln(T) - R \ln(p) + \text{Cste} = s_0^{(g)} + c_p \ln(T/T_0) - R \ln(p/p_0) \quad (6)$$

I.A.4 On s'intéresse maintenant à l'enthalpie. Écrire la différentielle de  $h$  en utilisant les variables  $s$  et  $p$ . En déduire que :

$$\left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T = v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p = c_p \quad (7)$$

I.A.5 En déduire que l'enthalpie molaire s'écrit :

$$h^{(g)} = h_0^{(g)} + c_p(T - T_0) + b(p - p_0) \quad (8)$$

## I.B Étude d'un corps pur à l'état liquide

On considère maintenant l'ammoniac  $\text{NH}_3$  sous forme liquide. On suppose que l'équation d'état est de la forme :

$$v = b = \text{Cste} \quad (9)$$

I.B.1 Montrer que  $c_p$  a la même propriété que dans le gaz :

$$\left. \frac{\partial c_p}{\partial p} \right|_T = 0 \quad (10)$$

On peut démontrer que  $c_v = c_p$  (cela n'est pas demandé ici). Cette valeur commune est notée  $c_\ell$ . On suppose là encore que  $c_\ell$  est indépendante de la température.

I.B.2 Montrer de la même manière qu'en I.A que l'enthalpie molaire s'écrit :

$$h^{(\ell)} = h_0^{(\ell)} + c_\ell(T - T_0) + b(p - p_0) \quad (11)$$

## II Étude de la transition de phase.

On rappelle que sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur on a :

$$g^{(\ell)} = g^{(g)} \quad \text{égalité des potentiels chimiques, c-à-d des enthalpies libres molaires} \quad (12)$$

$$s^{(g)} = s^{(\ell)} + \frac{L}{T} \quad \text{par définition de la chaleur latente molaire} \quad (13)$$

$$L = T(v^{(g)} - v^{(\ell)}) \frac{dp}{dT} \quad \text{relation de Clapeyron} \quad (14)$$

où  $v^{(g)}$  (resp.  $v^{(\ell)}$ ) est le volume molaire de la vapeur (resp. du liquide).

II.1 Montrer que  $L = h^{(g)} - h^{(\ell)}$ .

II.2 En déduire que l'on a, sur la courbe d'équilibre :

$$p = p_0 \exp \left( -\frac{A}{T} + B \ln T + C \right) \quad (15)$$

où l'on donnera l'expression de constantes  $A$ ,  $B$  et  $C$ .

### III. Cycle réfrigérant : efficacité maximale théorique

Un système thermodynamique constitué d'un fluide décrit un cycle en interagissant avec deux sources de chaleur et en recevant un travail  $W$ . La chaleur reçue de la source froide (frigo)  $S_1$  à température  $T_1$  est  $Q_1$ . Celle reçue de la source chaude (atmosphère extérieure)  $S_2$  à température  $T_2$  est  $Q_2$ .

III.1 Quels sont les signes de  $W$ ,  $Q_1$  et  $Q_2$  ?

III.2 Donner l'expression de l'efficacité  $e$  du cycle réfrigérant, en fonction des diverses énergies échangées.

III.3 En appliquant les principes de la thermodynamique, calculer l'efficacité maximale théorique. Application numérique :  $T_1 = -15^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 25^\circ\text{C}$ .

### IV. Cycle réel d'un réfrigérateur

Le réfrigérateur réel fonctionne suivant un cycle irréversible (l'irréversibilité vient de choix technologiques, en particulier sur la transformation 3–4 ci-dessous). Le fluide utilisé est l'ammoniac, et l'on donne les divers paramètres importants dans le tableau 1. On pourra remarquer que  $c_p$  dépend fortement de la pression, ce qui prouve que l'équation d'état utilisée en I.A était insuffisante. Toutefois, *on admettra que  $c_p$  est indépendant de la température à pression constante, ce qui permet d'utiliser I.A.5 pour calculer l'enthalpie des états qui ne sont pas donnés dans le tableau.* Le fluide décrit le

$p(10^5\text{Pa})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$h^{(\ell)}(\text{kJ mol}^{-1})$	$h^{(g)}(\text{kJ mol}^{-1})$	$c_p(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
2,35	-15	6,31	28,5	26,9
10	25	9,18	29,2	47,6

TAB. 1 – Données thermodynamiques du cycle.

circuit fermé représenté sur la figure 1 à la fin du texte. Le fluide sort du séparateur dans l'état 1 (pression  $p_1 = 2,35 \times 10^5$  Pa, température  $T_1$ ) sous forme de vapeur saturée. Il passe alors dans le compresseur  $C$  où il subit une compression adiabatique. Il sort du compresseur (à l'état de vapeur sèche) dans l'état 2' (pression  $p_2 = 10^6$  Pa, température  $T_2' = 122^\circ\text{C}$ ). L'ammoniac pénètre alors dans le condenseur, en contact avec l'atmosphère ambiante à  $T_2 = 25^\circ\text{C}$ . Dans ce condenseur, il se refroidit d'abord à l'état gazeux jusqu'à la température  $T_2$ , puis se liquéfie, le tout de manière isobare à  $p_2$ . À la sortie du condenseur en 3, le fluide est complètement liquéfié, à pression  $p_3 = p_2$  et  $T_3 = T_2$ . Le liquide pénètre alors dans le détendeur  $D$ . De 3 à 4, il subit une détente de Joule isenthalpique au cours de laquelle une partie du liquide se vaporise. Ainsi, à son entrée en 4 dans l'évaporateur, l'ammoniac est un mélange liquide–gaz à température  $T_4 = T_1$  et pression  $p_1$ . La fraction molaire de fluide sous forme liquide est  $x_\ell$ , celle de vapeur  $x_g$ . La vaporisation du liquide restant va se terminer dans l'évaporateur à pression  $p_1$  et température  $T_1$ , en échangeant la quantité de chaleur  $Q_1$  avec la chambre froide.

IV.1. Calculer la variation d'enthalpie molaire dans l'étape 1–2. En déduire le travail (dit *utile*) fourni par le compresseur pour compresser une mole de gaz.

IV.2. Calculer la variation d'enthalpie molaire dans l'étape 2–3.

IV.3. On rappelle que l'étape 3–4 est isenthalpique. En déduire qu'au point 4, la fraction molaire de vapeur est :

$$x_g = \frac{h_2^{(\ell)} - h_1^{(\ell)}}{L_1} \quad (16)$$

où  $h_1^{(\ell)}$  (resp.  $h_2^{(\ell)}$ ) est l'enthalpie molaire du liquide dans l'état  $(p_1, T_1)$  (resp.  $(p_2, T_2)$ ), et  $L_1$  la chaleur latente molaire de vaporisation à pression  $p_1$  et température  $T_1$ .

IV.4. Calculer la chaleur  $Q_1$  reçue au cours de l'étape 4–1.

IV.5. En déduire l'efficacité du cycle. Comparaison avec la partie III. Pourquoi une telle différence ?

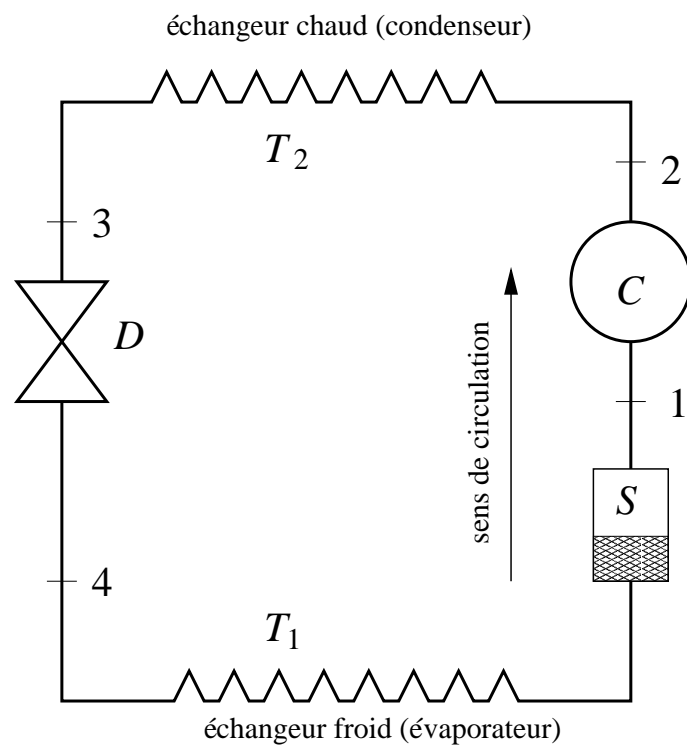


FIG. 1 – Schéma du cycle de refroidissement.  $C$  : compresseur ;  $D$  : détendeur ;  $S$  : séparateur.