

Echangeurs de chaleurs et récupération de la chaleur fatale

Nicolas Rimbert

Professeur, ENSEM Ecole de l'énergie, Université de Lorraine

Bureau 016 Rouge

LEMTA Laboratoire des Energies et de la Mécanique Théorique
et Appliquée

Cours n° 4

Rappel de thermodynamique des changements d'états

Enthalpie de changement d'état

Diagrammes de phase

Stabilité et nucléation

Thermodynamique: premier principe

- Pour un système fermé au repos, il existe une **fonction d'état U , extensive** telle que :

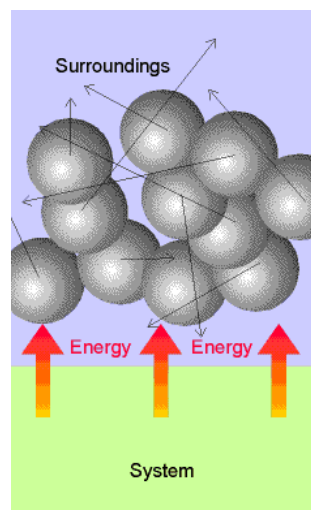
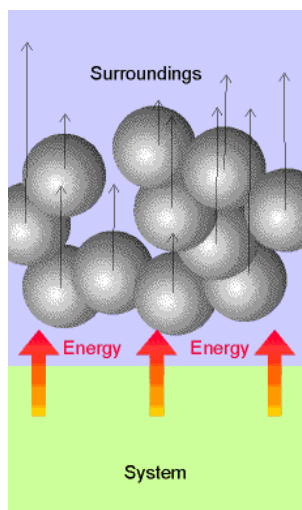
$$\Delta U = Q + W$$

- U : énergie interne du système
- Q : La chaleur échangée et
- W : le travail fournit.

État thermodynamique: $(T, P, V, \text{composition})$

Extensive: sa valeur est proportionnelle à la quantité de matière dans le système.

Chaleur et travail



Thermodynamique: deuxième principe

- Formulation de Prigogine
 - Pour un système fermé, il existe une **fonction d'état S, extensive** telle que :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

$$\delta_e S = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\delta_i S \geq 0$$

- Pour une transformation réversible :

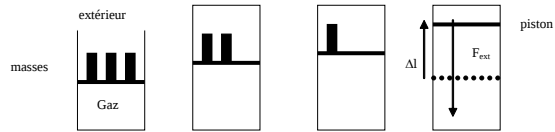
$$dU_{rev} = TdS + \delta W = TdS - pdV$$

Fonction d'état

- Intérêt :
 - une variation entre l'état (1) et l'état (2) peut s'exprimer en introduisant un état intermédiaire (1')
$$\begin{aligned} \Delta U &= U(2) - U(1) \\ &= U(2) - U(1') + U(1') - U(1) \\ &= \Delta U(1 \rightarrow 1') + \Delta U(1' \rightarrow 2) \end{aligned}$$
- Cet état intermédiaire n'a pas besoin d'être un état réellement atteint par le système
 - intermédiaire de calcul
- Convention « égoïste » :
 - En thermodynamique, on compte toujours
 - positivement ce qui est gagné par le système
 - négativement ce qui est perdu

Transformations quasi-statiques

- Succession d'états d'équilibre



$$\Delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \Delta \vec{l} = -F_{ext} \Delta l = -P_{ext} S \Delta l = -P_{ext} \Delta V$$

- $P = F/S$
- Dans le cas particulier d'une succession d'états d'équilibre
 $P = P_{ext}$

$$\Delta W = -P \Delta V$$

$$\Delta U_{quasistatique} = Q - P \Delta V$$

N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

7

Chaleur à pression et volume constant

- **A volume constant**

$$Q = \Delta U + P \Delta V$$

- $\Delta V = 0, Q_V = \Delta U$

- **A pression constante**

$$Q_P = \Delta U + P \Delta V = \Delta(U + PV) = \Delta H$$

- $H = U + PV$ l'enthalpie (en J) du système.

$$Q_P = \Delta H$$

N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

8

Enthalpies standards

- *États standards à la température T*
 - Définition :
 - Un gaz est dans son état standard à la température T
 - si sa pression partielle est de 1 bar
 - Une phase condensée (liquide, solide) sera dans son état standard
 - si la pression qu'elle supporte vaut 1 bar
- *Exemple: enthalpies standard de formation*
 - Énergie nécessaire former une mole du constituant
 - dans son état standard à la température donnée
 - à partir des corps purs simples qui le composent
 - corps pur initiaux dans leur état standard sous la forme la plus stable à T
 - On la note $\Delta_f H^0(T)$
 - Exemple : $\text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $\Delta_f H^0(298) = -241,8 \text{ kJ/mol}$

N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

9

Enthalpies standard de changement d'état

- Soit les phases
 - φ_1 et φ_2 d'un corps pur à l'équilibre à T, P données
- état 1, phase $\varphi_1 \rightarrow$ état 2, phase φ_2
 - le premier principe permet d'écrire :

$$U_2 - U_1 = W + Q$$
- pression est constante (isobare)
 - V_1 et V_2 étant les volumes molaires des deux phases

$$Q_p = U_2 - U_1 - W = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = U_2 + PV_2 - (U_1 + PV_1)$$

$$= H_2 - H_1$$
 - H_1 et H_2 : enthalpies molaires du corps pur sous les états φ_1 et φ_2 .
- *chaleur latente molaire de changement d'état L_m*
 - $L_m = Q_p$

$$L_m^0 = H_2^0 - H_1^0$$
 - Enthalpie standard de changement d'état ($P = P^\circ = 1 \text{ bar}$)

N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

10

Exemples

- Enthalpie standard de **fusion** $S \rightleftharpoons L$

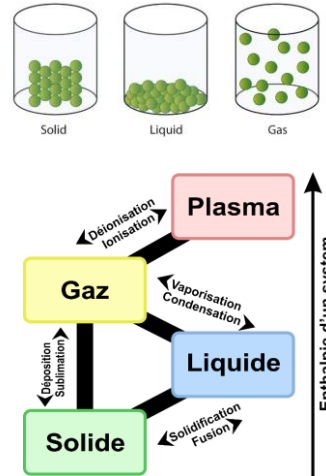
$$L_F = \Delta H_{fus}^0 = H_L^0 - H_S^0$$

- chaleur molaire de fusion: L_F
- enthalpie standard de fusion: ΔH_{fus}^0
- enthalpies molaires standard du liquide et du solide: H_L^0 H_S^0
- Enthalpie standard d'**ébullition** (ou de vaporisation) $L \rightleftharpoons V$

$$L_E = \Delta H_{ebu}^0 = H_V^0 - H_L^0$$

- Enthalpie standard de **sublimation** $S \rightleftharpoons V$

$$L_S = \Delta H_{sub}^0 = H_V^0 - H_S^0$$



N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

11

Entropie de Changement d'état

- Pendant le changement d'état, P et T sont fixés

$$dG = VdP - SdT = 0$$

$$\Delta G = G^2 - G^1 = 0$$

$$\Delta G = (H^2 - TS^2) - (H^1 - TS^1) = \Delta H - T\Delta S = 0$$

- On en déduit

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T_{1 \rightarrow 2}} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T_{1 \rightarrow 2}}$$

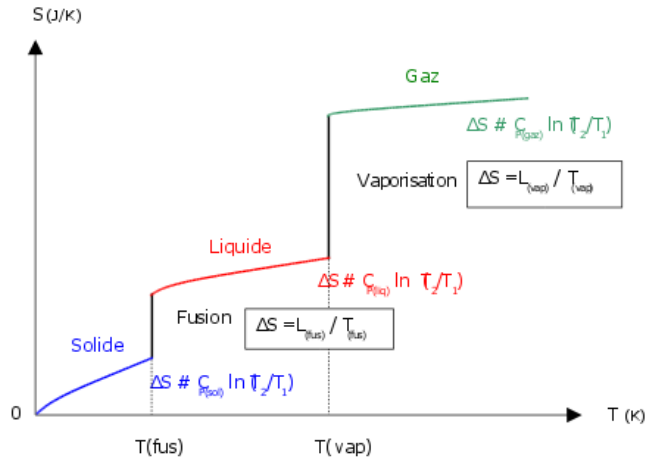
- Saut d'entropie
 - Transition de phase du premier ordre

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

12

Variation d'entropie



Variation de l'entropie molaire d'un corps pur en fonction de T

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

13

Règle des phases

• Variance

- Dans un système à l'équilibre thermodynamique
- Le **nombre de variables d'état intensives indépendantes** est

$$v = c - r - k + n - \varphi$$

- c : nombre de corps purs
- r : nombre de réaction chimique
- k : nombre de relations imposées par l'expérimentateur
- n : nombre de variables intensives dont dépend le système
 - (P, T) : $n=2$
- φ : nombre de phases
- En général

$$v = c + 2 - \varphi$$

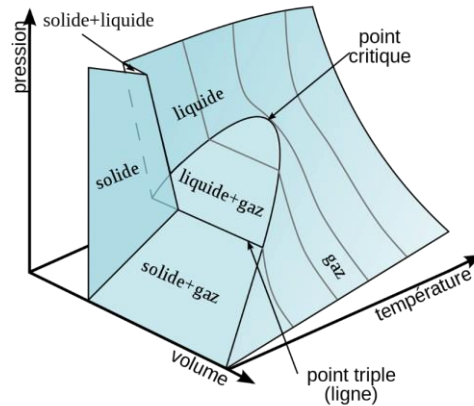
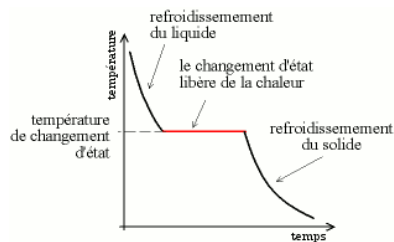
N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

14

Diagrammes de changement d'état

- Pendant un changement d'état
 - $v = 1$
 - Température pendant la solidification de l'étain

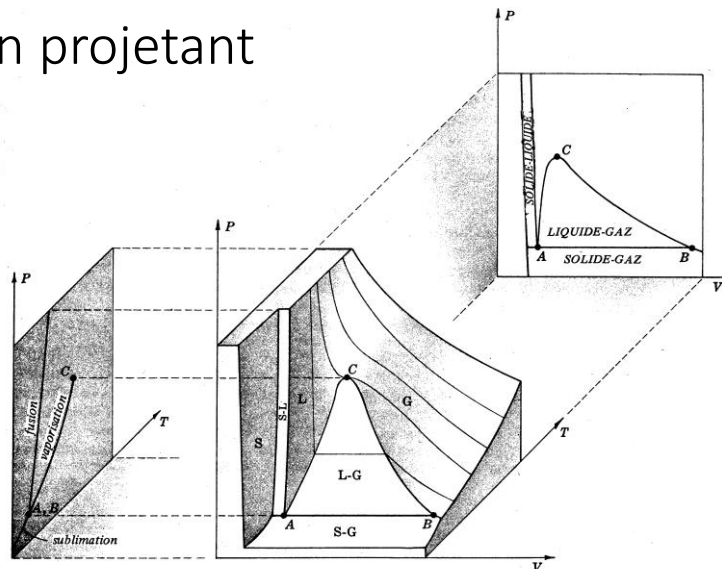


N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

15

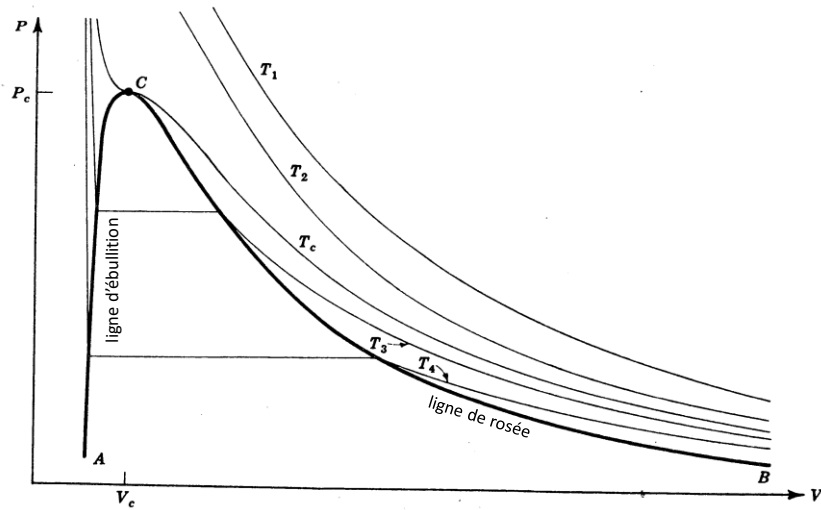
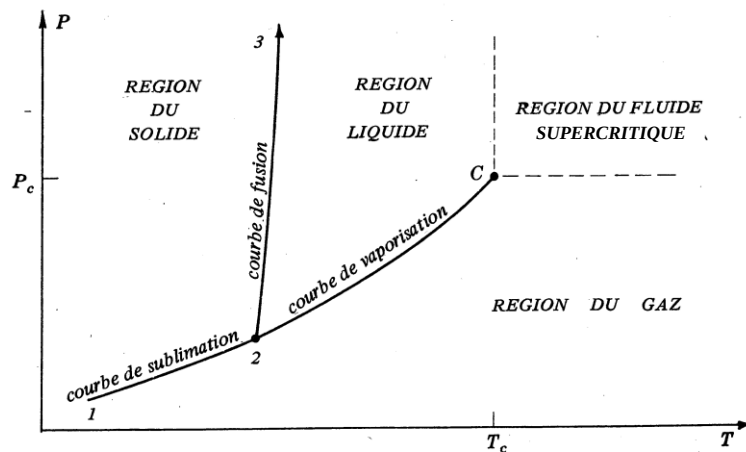
En projetant



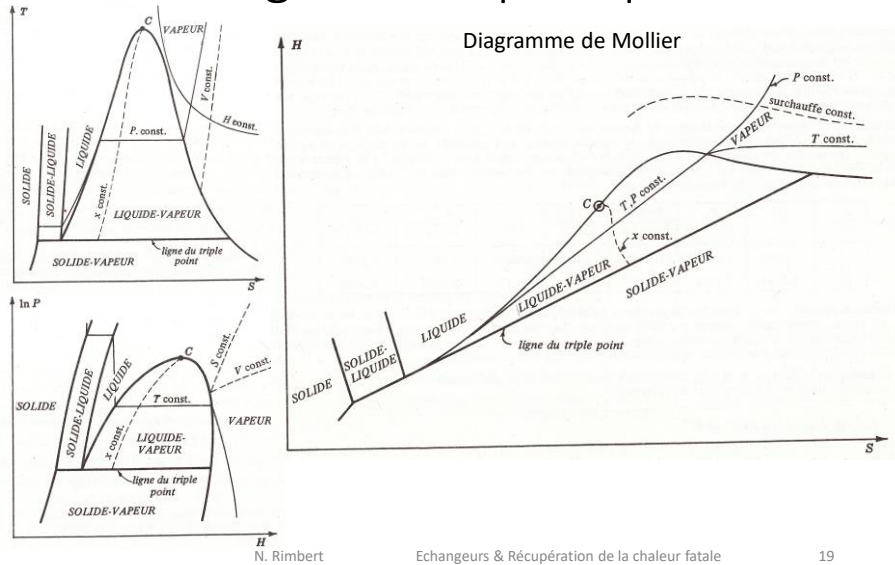
N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

16

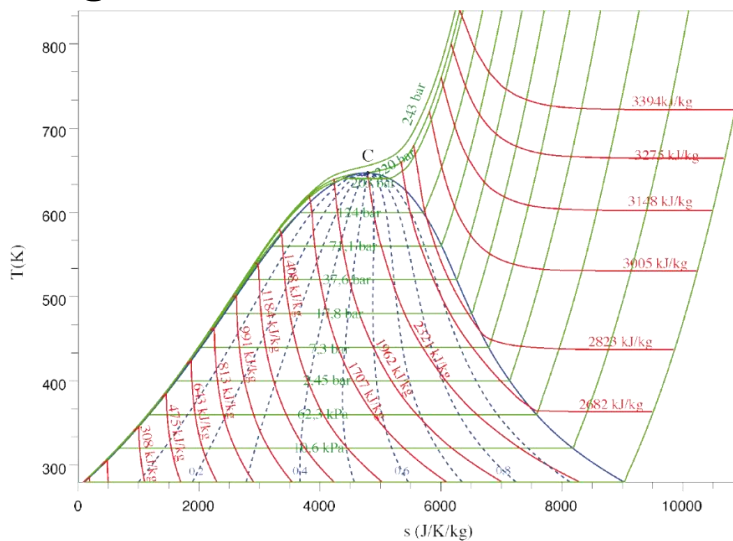
Diagramme P, V de ClapeyronDiagramme P, T 

Autres diagrammes pratiques



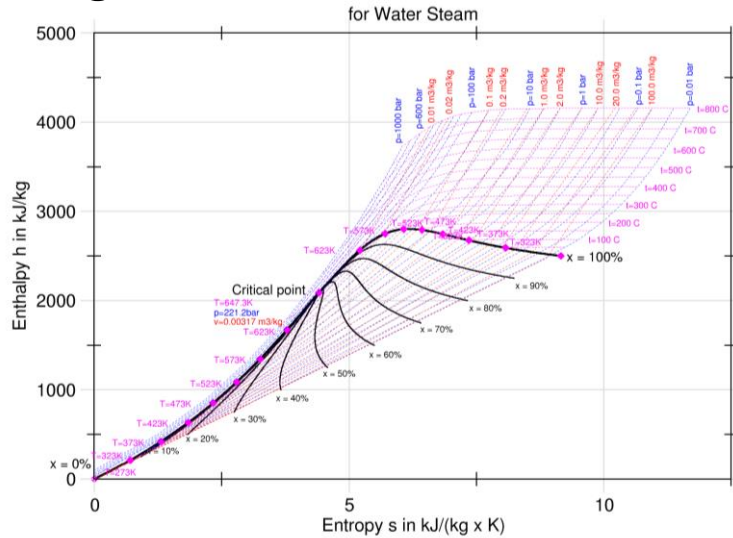
19

Diagramme T,s de l'eau



20

Diagramme de Mollier de l'eau



N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

21

Diagramme P - H de l'eau

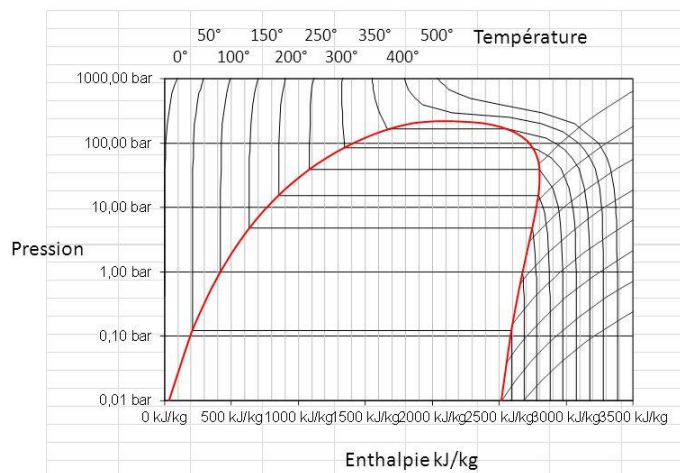


Diagramme de Mollier (ou d'Enthalpie) de l'eau

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

22

Cohésion de la matière

- Au quotidien...
 - Matière observable inerte
 - électriquement neutre en moyenne
 - Sauf plasma (lampe néon)
 - Hors équilibre sinon
 - Réactions chimiques
 - Phénomènes électriques
 - Égale quantité de charge + et –
 - Cohésion de la matière?
- Solides métalliques
 - Mer d'électrons libres
- Solides ioniques
 - « Charges » + et – séparées
 - Sels
 - NaCl
 - Solubles (dans l'eau: solvant polaire protique)
 - Force de Coulomb
- Solides covalents
 - Neutres en moyenne
 - Interaction Dipolaires
 - Force de Van Der Waals

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

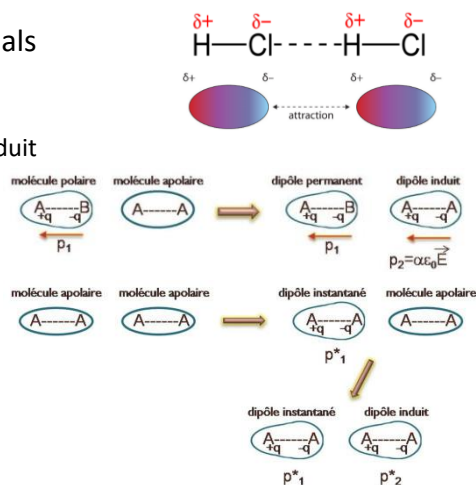
23

Forces d'attraction moléculaires

- Interactions de Van Der Waals
 - Dipôle-dipôle
 - Keesom (1912)
 - Dipôle permanent-dipôle induit
 - Debye
 - Dipôle induit – dipôle induit
 - London

$$\mathbf{F} = -\frac{B}{r^7} \mathbf{e}_r$$

$$E_p = -\frac{C}{r^6}$$



N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

24

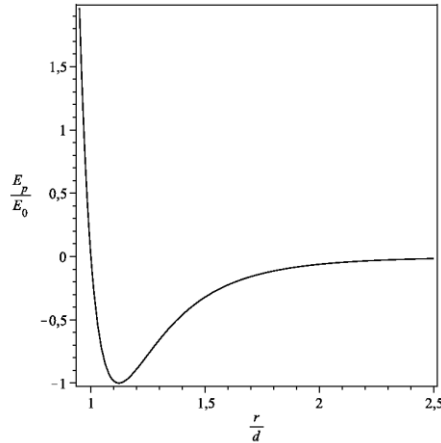
Potentiel de Lennard-Jones

- Répulsion à courte distance
 - Électrons ne peuvent se retrouver au même endroit (mécanique quantique)
 - Du type $\mathbf{F} = -\frac{B'}{r^n} \mathbf{e}_r$

$$E_p = -\frac{C}{r^{n-1}}$$

- Exemple (Lennard-Jones)

$$E_p(r) = 4E_0 \left(\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right)$$



N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

25

Ordre de grandeur de la chaleur de vaporisation

- Ordre de grandeur
 - Liaison chimique
 - Qq 100 kJ/mol
 - Liaison hydrogène
 - Qq 10 kJ/mol
 - Forces de Van Der Waals
 - Qq kJ/mol

Corps pur	T_f (K)	L_f (kJ/mol)	T_v (K)	L_v (kJ/mol)
Ag	1234	11,30	2436	250,6
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
I ₂	386,8	15,52	41,80	41,80
Na	371	2,601	1156	98,01
K	336,4	2,35	1031	80,23
H ₂ O	273,15	6,008	373	40,656
CO ₂	217,0	8,33	194,6	25,23
NH ₃	195,4	5,652	239,7	23,35
CH ₄	90,68	0,941	111,7	8,18

N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

26

Ordre de grandeur de la chaleur de fusion

• Interprétation statistique de l'entropie

$$S = k_B \ln \Omega$$

- k_B : constante de Boltzmann
- Ω : nombre de complexion
 - Nombre de micro-état correspondant à un macro-état

$$\Delta H_f = T_f \Delta S_f \sim N_A k_B T_f (N / N_A) \ln N \sim n R T_f$$

• Lors de la fusion

- L'interaction moléculaire change peu
- Mais les molécules peuvent bouger
- On peut donc toutes les permuer
 $\Omega_L = \Omega_S N!$

$$N! \sim \sqrt{2\pi N} (N/e)^N$$

$$\Delta S_f = S_L - S_S \sim k_B N \ln N$$

N. Rimbart

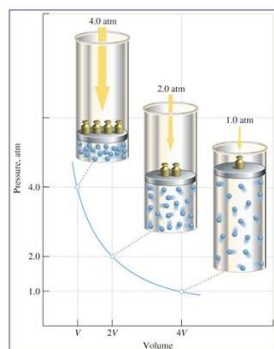
Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

27

Rappel sur le gaz parfait

• Equation d'état

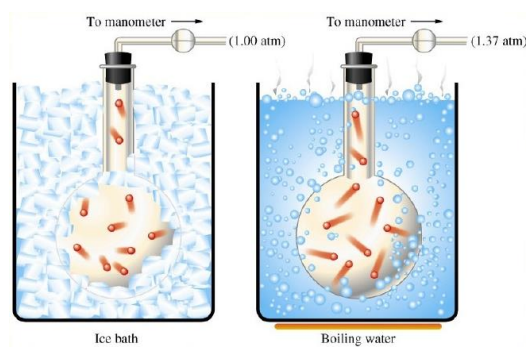
- $PV = nRT$
- Boyle-Mariotte
 - À T , $PV = cste$



N. Rimbart

• Gay-Lussac

- À V , $P/T = cste$

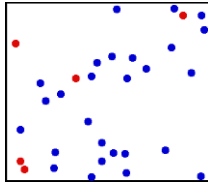


Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

28

Interprétation cinétique de T et P

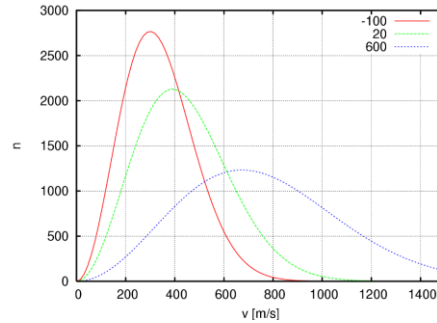
- Chaos moléculaire de Maxwell
 - Résultant des collisions entre molécules



$$\langle \|\mathbf{v}\| \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{m}} \quad \langle v^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

N. Rimbart

Distribution maxwellienne des vitesses



$$G(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T} \right)$$

$$f(\|\mathbf{v}\|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

29

Calcul de P

$$P = dF/dS$$

$$dF = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{[v_x > 0]} dn(\mathbf{v}) dS v_x 2m v_x$$

$$dF = m dS \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2}{2} v_x^2 dn(\mathbf{v}) = m dS \langle v_x^2 \rangle n^*$$

$$P = \frac{dF}{dS} = mn^* \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

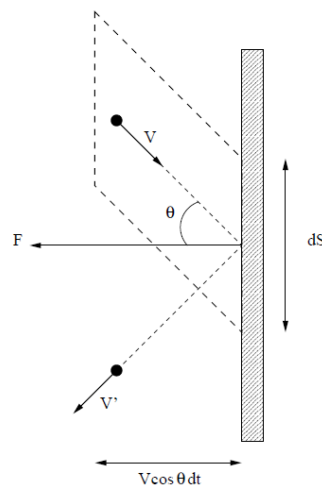
$$P = \frac{dF}{dS} = \frac{N}{V} \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle$$

$$PV = nN_A \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle$$

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

30



Théorème d'équipartition de l'énergie

• Enoncé

- à l'équilibre thermodynamique
- l'énergie moyenne d'un système

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} n_{ddl} k_B T$$

- n_{ddl} : nombre de degrés de liberté (quadratique dans l'expression de l'énergie)

• Pour un gaz parfait,

• Monoatomique

$$\begin{aligned} n_{ddl} &= 3 & \langle H \rangle &= \frac{3}{2} k_B T \\ U &= \frac{3}{2} nRT \end{aligned}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} nR$$

$$C_p^* = C_V^* + R = 5/2 R \approx 20,8 J / mol / K$$

• Biatomique

$$\begin{aligned} n_{ddl} &= 5 \\ \langle H \rangle &= \frac{5}{2} k_B T \end{aligned}$$

$$C_V = \frac{5}{2} nR$$

$$C_p^* = 3,5 R \approx 29,12 J / mol / K$$

• Solide

$$n_{ddl} = 6$$

$$\langle H \rangle = 3 k_B T$$

$$C_p^* \approx C_V^* = 3R \approx 24,96 J / mol / K$$

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

31

Equation d'état de Van der Waals

• Gaz parfait

- Collisions assurent l'équilibre thermodynamique
- Mais n'influent pas sur la pression!
 - Quelque soit le volume occupé!!
- Irréaliste si forte compression!!!

• Modification

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) \left(V - nb \right) = nRT$$

interaction
entre molécules
de Van der Waals

co-volume

Energie d'interaction d'une particule
avec le reste du gaz

$$\Phi = \int_d^\infty E_p(r) \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr \approx -8E_0 \frac{2\pi d^3}{3} \frac{N}{V}$$

Densité volumique d'énergie: $\Phi \frac{N}{V}$

Corps pur

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \qquad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

32

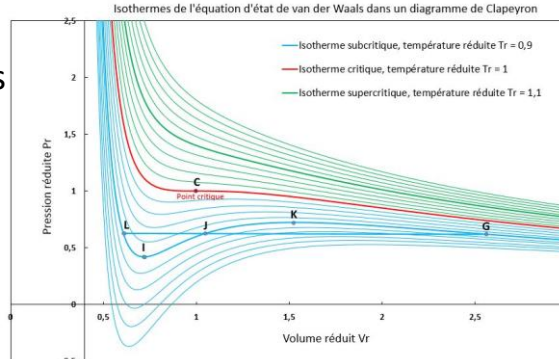
Continuité de l'état liquide et gazeux

- Coordonnées critiques

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,n} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T,n} = 0$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}; T_c = \frac{8a}{27bR}; V_c = 3b$$



- Coordonnées réduites

$$P_r = \frac{P}{P_c}; T_r = \frac{T}{T_c}; V_r = \frac{V}{V_c}$$

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r$$

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

33

Théorème des états correspondants

- De nombreuses substances

- Possèdent le même comportement
- Coordonnées réduites

$$P_c = \frac{a}{27b^2}; T_c = \frac{8a}{27bR}; V_c = 3b$$

Substance	a ($L^2 \text{bar} \text{mol}^{-2}$)	b ($L \text{mol}^{-1}$)	P_c (bar)	T_c (K)	V_c (kg/L)
Ar	1,363	0,03219		150,85	
N ₂	1,408	0,03913	34,037	126,05	0,311
CO ₂	3,640	0,04424	73,85	304,3	0,464
H ₂ O	5,536	0,03049	221,2	647,3	
He	0,03457	0,0237	2,289	5,19	
H ₂	0,2476	0,02661	13	33,2	
CH ₄	2,283	0,04278	46	190,55	
O ₂	1,378	0,0318	50,422	154,48	0,6361

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

34

Pression de vapeur saturante

- Règle du palier de Maxwell
 - Aires égales $\int_{V_L}^{V_G} P dV = P(V_G - V_L)$
- À T fixé, via l'équation d'état de VdW

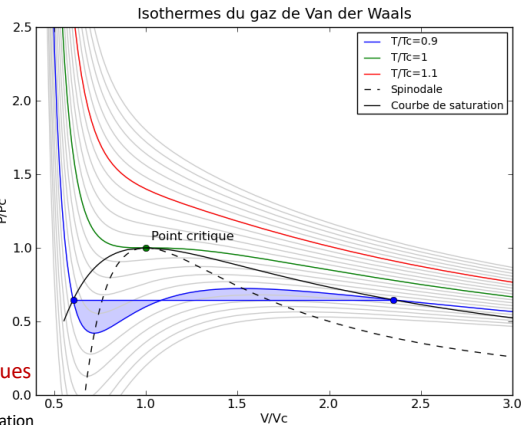
$$\int_{V_L}^{V_G} P dV = RT \int_{V_L}^{V_G} \frac{dV}{V-b} - a \int_{V_L}^{V_G} \frac{dV}{V^2}$$

$$\int_{V_L}^{V_G} P dV = RT \ln \left(\frac{V_G - b}{V_L - b} \right) + a \left[\frac{1}{V_G} - \frac{1}{V_L} \right] = P(V_G - V_L) \frac{P}{RT}$$

- En rajoutant

$$P = \frac{RT}{V_G - b} - \frac{a}{V_G^2}$$

$$P = \frac{RT}{V_L - b} - \frac{a}{V_L^2}$$
- On a un système de 3 équations à 3 inconnues
 - Solution fixe $P = P^{sat}(T)$
 - $V_L^{sat}(T)$ et $V_G^{sat}(T)$ forment la courbe de saturation
 - i.e. Ligne de rosée et d'ébullition



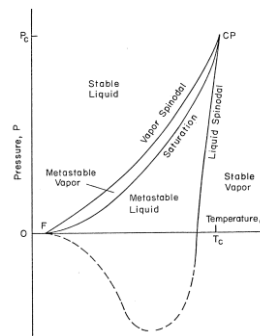
N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

35

Point de décomposition spinodale

- Stabilité de la phase liquide
 - Enthalpie libre de Gibbs minimum
 - $G(T, V)$
 - $\left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T + p = -P(V) + p = 0$
 - $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$
 - Condition de stabilité $V \downarrow \Rightarrow P \downarrow$
- Les points spinodaux
 - sont au nombre de 2 $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$
 - Entre les 2 points
 - Fluide est instable
 - Décomposition spinodale
- Entre les points spinodaux et les points de rosée ou d'ébullition
 - Le fluide est métastable
 - Retard au changement d'état



N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

36

Rappel: potentiels chimiques

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \sum_{i=1}^n \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i$$

Potentiel chimique: $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P}$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

- Propriétés : $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} dn_i$
 - Cette équation porte le nom d'*équation de Gibbs*
 - *Equation Fondamentale en TPI*

Rappel: relation de Gibbs–Duhem

- G est homogène de degré un par rapport à chaque constituant (cela vient de l'extensivité).

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i(T, P, \dots, n_{j \neq i})$$

- théorème d'Euler sur les fonctions homogènes :

$$G = \sum n_i \mu_i$$

- Ce qui conduit à la *relation de Gibbs–Duhem*

$$\sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = -SdT + VdP$$

Rappel: Activité chimique

Formule générale	$\mu = \mu^0(T) + RT \ln a$	a : activité
Gaz parfait	$\mu = \mu^0(T) + RT \ln(P/P_0)$	$P_0 = 1 \text{ bar}$
Gaz réel	$\mu = \mu^0(T) + RT \ln f$	f : fugacité $f = \gamma P/P_0$ $\gamma \rightarrow 1, P \rightarrow 0$
Corps pur condensé	$\mu = \mu^0(T)$	
Mélange idéal	$\mu = \mu_i(T)_{\text{Pur}} + RT \ln x_i$	x_i : fraction molaire
Mélange réel	$\mu = \mu_i(T)_{\text{Pur}} + RT \ln \gamma_i x_i$	γ_i : coefficient d'activité
Solution diluée	$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln C_i$	μ_i^* : $P_0 = 1 \text{ bar}$, $C_i = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
Solvant	$\mu_s = \mu_s^0(T)_{\text{Pur}}$	

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

39

Relation de Clausius-Clapeyron

- A l'équilibre

- Égalité des potentiels chimiques

$$\mu_G = \mu_L$$

$$d\mu_G = d\mu_L$$

- Or

$$n_G d\mu_G = -S_G dT + V_G dP$$

$$n_L d\mu_L = -S_L dT + V_L dP$$

- Pour aller du liquide au gaz

$$-\frac{S_G}{n_G} dT + \frac{V_G}{n_G} dP_{L \rightarrow G} = d\mu_G$$

$$-\frac{S_L}{n_L} dT + \frac{V_L}{n_L} dP_{L \rightarrow G} = d\mu_L$$

- Ce qui donne

$$\frac{dP_{L \rightarrow G}}{dT} = \frac{\bar{S}_G - \bar{S}_L}{\bar{V}_G - \bar{V}_L}$$

- En introduisant

$$\Delta H_{L \rightarrow G} = T(\bar{S}_G - \bar{S}_L)$$

- Il vient

$$\frac{dP_{L \rightarrow G}}{dT} = \frac{\Delta H_{L \rightarrow G}}{T \Delta V_{L \rightarrow G}}$$

- Et réciproquement

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

40

Détermination de L_v à partir de P^{sat}

- Cas de la vaporisation

- $V_G \gg V_L$
- Loi des Gaz Parfaits

$$V_G = RT / P^{sat}$$

- Il vient

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_{L \rightarrow G}}{RT^2 / P^{sat}}$$

$$L_v = \Delta H_{L \rightarrow G} = -R \frac{d \ln P^{sat}}{d(1/T)}$$

- Ceci n'est valable qu'à basse pression (GP) où

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T}$$

- En effet L_v s'annule au point critique

- Plus généralement on utilise

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} + DT + E \ln T$$

- Loi semi-empirique

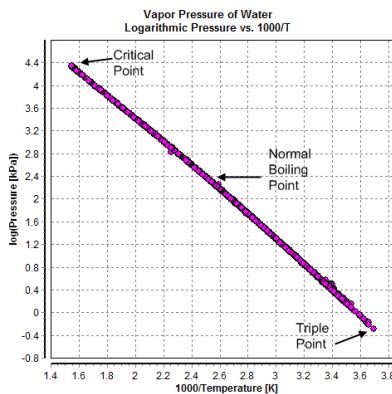
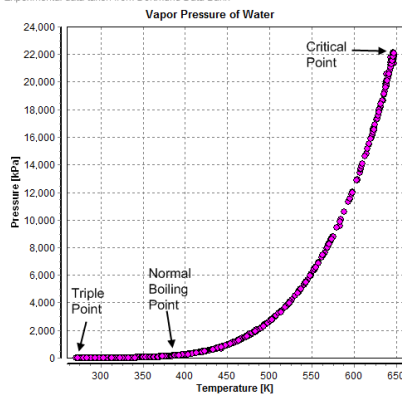
N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

41

Courbes de P^{sat} de l'eau

Experimental data taken from Dortmund Data Bank



N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

42

Table de P^{sat} de l'eau

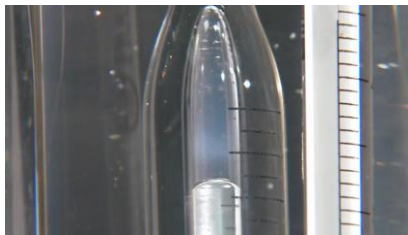
T (°C)	P^{sat} (kPa)	T (°C)	P^{sat} (kPa)	T (°C)	P^{sat} (kPa)
0	0,6	20	2,3	30	4,2
3	0,8	21	2,5	32	4,8
5	0,9	22	2,6	35	5,6
8	1,1	23	2,8	40	7,4
10	1,2	24	3,0	50	12,3
12	1,4	25	3,2	60	19,9
14	1,6	26	3,4	70	31,2
16	1,8	27	3,6	80	47,3
18	2,1	28	3,8	90	70,1
19	2,2	29	4,0	100	101,3

N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

43

Opalescence critique



- Au point critique
 - compressibilité infinie

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,n} = 0$$

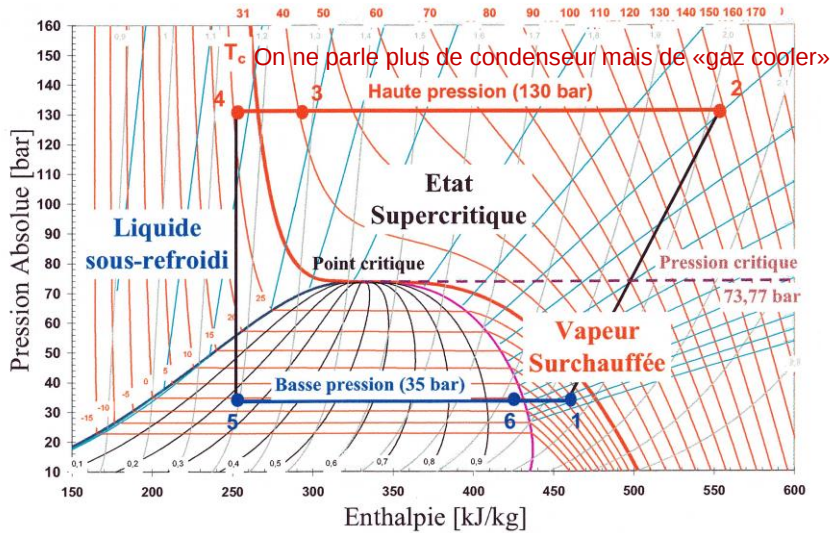
$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T,n} = 0$$
 - et grande au voisinage...
 - Faible variation de P
 - $\Rightarrow$ Forte variation de V
 - Fluctuations statistiques deviennent visibles
- On comprime le fluide
 - Piston en mercure
 - Tracer les isothermes
 - Tracer la courbe de saturation

N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

44

Cycle CO₂ supercritique



N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

45

Comparaison avec d'autres réfrigérants

Note: grande solubilité des substances organiques

Tableau 5.1 Comparaison entre les propriétés thermophysiques du CO₂ et celles des réfrigérants conventionnels

	CFC-12		HCFC-22		HFC-134a		CO ₂	
Température critique (°C)	112		96,02		101		30,98	
Pression critique (bar)	41,14		49,76		40,59		73,77	
Température de saturation (°C)	0	10	0	10	0	10	0	10
Pression de saturation (bar)	3,08	4,23	4,97	6,80	2,93	4,15	34,85	45,02
Pression réduite, p/p_c	0,07	0,10	0,10	0,14	0,07	0,10	0,47	0,61
Tension superficielle (mN/m)	11,76	10,44	11,74	10,25	11,56	10,14	4,45	2,7
Masse vol. liq. sat. (kg/m ³)	1397	1364	1285	1250	1295	1261	927,4	861,1
Masse vol. vap. sat. (kg/m ³)	18,04	24,43	21,21	28,80	14,42	20,22	97,65	135,2
Rapport de masse vol., (ρ_l/ρ_v)	77,41	55,83	60,58	43,31	89,79	62,39	9,49	6,37
Visc. dyn. liq. sat. ($\mu Pa \cdot s$)	248	231,2	232,4	220	276,1	243	104,5	86,42
Visc. Dyn. vap. sat. ($\mu Pa \cdot s$)	11,7	12,18	12,07	12,58	74,71	90,81	14,74	16
Rapport de viscosité, μ_l/μ_v	21,19	18,98	19,25	17,48	3,69	2,67	7,09	5,4
c_p liq. sat. (J/kg·K)	917	931	1160	1187	1344	1374	2539	2986
c_p vap. sat. (J/kg·K)	648	677	723	766	896	943	1825	2457
Conduct. vap. sat. (mW/m·K)	8,583	9,173	9,895	10,68	12,1	12,59	19,66	22,89
Conduct. liq. sat. (mW/m·K)	78,3	74,64	100,1	95,15	94,68	90,27	111,5	98,72
Chaleur latente (kJ/kg)	151,5	146,4	205,0	197	198,7	190,8	230,9	197,1

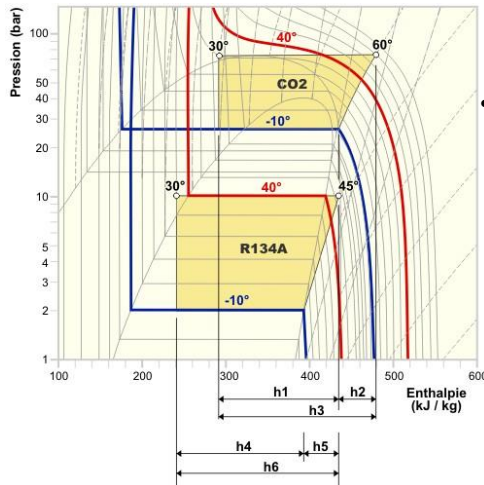
N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

46

Exemple

<https://www.energieplus-lesite.be>



- À titre d'exemple, on compare les performances théoriques de deux fluides réfrigérants comme le CO₂ et le R134a
- Les hypothèses de travail sont les suivantes :
 - la phase de refroidissement du CO₂ est dans la zone "transcritique" (refroidissement au dessus du point critique : 31°C, 73,6 bar)
 - la température d'évaporation est de -10°C dans les deux cas
 - la température de condensation pour le R134a est de 30°C
 - la température ou pression de condensation est flottante en fonction du climat externe
 - la température de fin de refroidissement pour le "gaz cooler" est de 30°C aussi

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

47

Bilan

- Pour le R744
 - Avantages
 - L'efficacité énergétique en production de froid est relativement bonne si on maîtrise la phase de refroidissement (au "gaz cooler") au niveau de la température
 - Pour une température de condensation flottante atteignant les 30°C, l'EFF du compresseur est de l'ordre de $h_1/h_2 = 3,8$
 - Les températures à l'entrée du "gaz cooler" ou d'un échangeur quelconque, peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 80°C, ce qui est intéressant pour des applications classiques de chauffage par pompe à chaleur
 - L'efficacité énergétique en production de chaleur peut être très bonne dans la mesure où l'installation puisse tenir des pressions importantes (de l'ordre de 90 bar), ce qui représente quand même une prouesse technologique, mais accessible actuellement
 - Le COP pourrait atteindre des valeurs de $h_3/h_2 = 5$
 - Inconvénients
 - Que ce soit en chaud comme en froid, les valeurs de EFF et COP restent en dessous des valeurs obtenues pour le R134A dans les mêmes conditions, soit une EFF h_4/h_5 de 5 et un COP h_6/h_5 de 6
- Pour le R134
 - Avantages
 - pour une installation bien régulée (détendeur électronique, variateur de vitesse des compresseurs, ...etc.)
 - les performances des compresseurs tant en chaud qu'en froid sont meilleures que celles pour le cycle CO₂
 - Inconvénients
 - Les températures de condensation sont plus faibles que celle du cycle CO₂
 - Ce qui signifie que ce type de fluide ne peut être utilisé pour des applications de chauffage haute température combiné au froid alimentaire

<https://www.energieplus-lesite.be>

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

48

Avantages et Inconvénients du R744

<https://www.energieplus-lesite.be>

Avantages

- pas d'action sur l'ozone (ODP = 0)
- peu d'impact direct sur l'effet de serre (GWP = 1) sachant par exemple que le R404A a un GWP de 3 800
- fluide naturel et largement disponible
- ininflammable (utilisation comme gaz dans les extincteurs)
- non corrosif, compatible avec tous les matériaux
- non toxique
- alimentaire
- production frigorifique volumétrique élevée, permettant à l'heure actuelle des compresseurs de faible cylindrée et des circuits à faible quantité de fluide
- miscible à l'huile des compresseurs
- peu descendre jusqu'à -54°C
- taux de compression faible par rapport aux autres réfrigérants (COP intéressant)

Inconvénients

- il forme des acides avec l'eau et du carbonate d'ammonium (corrosif) avec l'ammoniac
- les pressions de service sont très importantes (80, 100 bar voire plus)
- les équipements des circuits et de sécurité, dus à la pression, doivent être performants (coûts importants)
- la mise en œuvre de tels circuits n'est pas encore bien maîtrisée
- à la mise en route, la déshydratation des circuits doit être encore plus poussée
- en cas d'arrêt prolongé, des dégazages à l'atmosphère doivent être opérés, nécessitant une recharge ultérieure

N. Rimbart

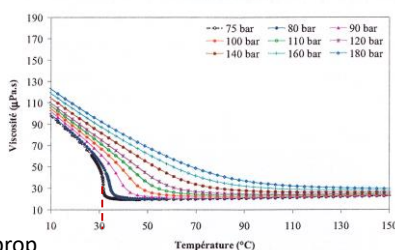
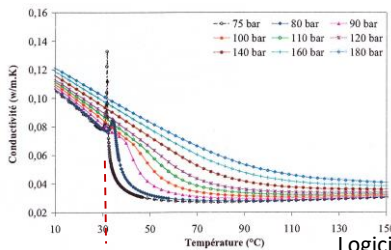
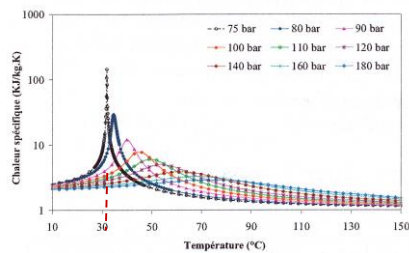
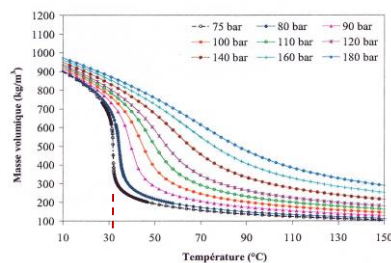
Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

49

Propriétés du CO₂

Température critique: 30,98°C

Pression critique: 73,77 bar



Logiciel Refprop

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

50

Mécanismes d'un changement d'état

- Création d'une **interface** entre les deux phases
 - En général l'une des phases est plus « ordonnée » que l'autre
 - **Interface** croît ou décroît
 - Molécules la traverse ou s'y dépose
 - Si l'**interface** n'existe pas au moment du changement d'état
 - Il faut la créer, on parle de **nucléation**
 - Si l'**interface** existe, le changement d'état est bien souvent limité par la vitesse à laquelle on apporte la chaleur (limité par la diffusion)

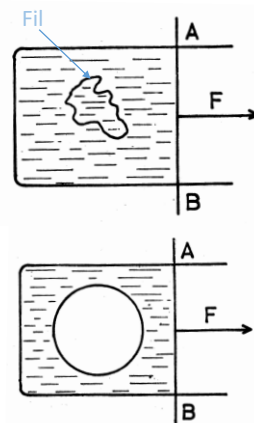
N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

51

Interface: expérience de Young

- Eau savonneuse
 - Il faut exercer une force F
 - Augmenter la surface
 - Si on perce à l'intérieur d'un fil
 - Forme circulaire
 - « *Tout se passe comme si les deux fluides homogènes étaient séparés par une membrane sans épaisseur et uniformément tendue* » (Young, 1805)



N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

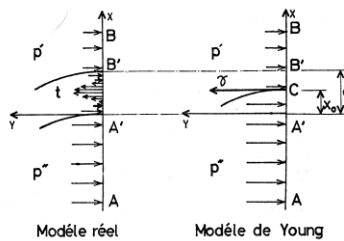
52

Energie de surface

• Travail de la force de Young

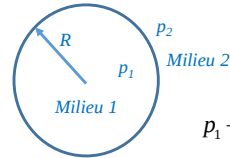
$$dW = Fdl = 2\gamma Ldl = 2\gamma dA$$

- Proportionnel à l'accroissement de surface $2dA$
- Si F est l'énergie libre $\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, P, \dots}$



N. Rimbart

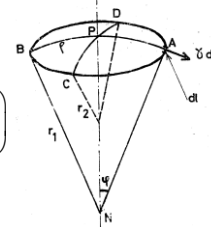
• Loi de Laplace (sphère)



$$p_1 - p_2 = 2 \frac{\gamma}{R}$$

• Loi générale de Laplace

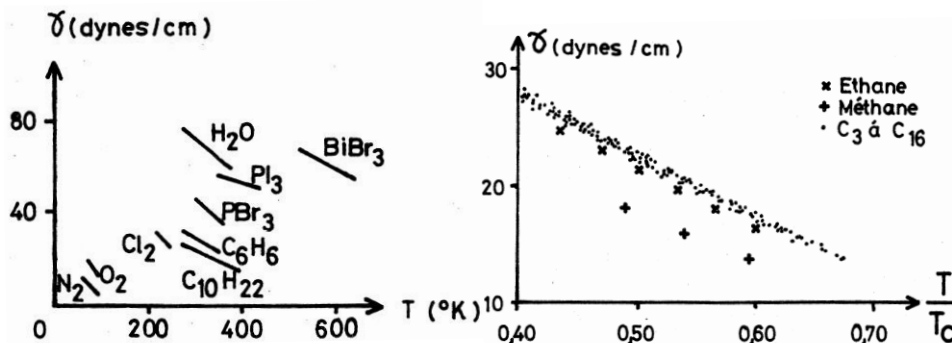
$$p_1 - p_2 = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$



Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

53

Variation avec la température



dynes/cm: système CGS (Centimètre-Gramme-Seconde)

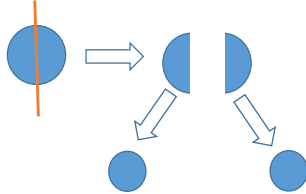
N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

54

Tension interfaciale

- Énergie libre de surface γ_i



- Énergie qu'il faut pour
 - Séparer la matière
 - i.e. créer de la surface
 - face au vide

- Loi de Good-Girifalco (1957)

- ϕ dépend du couple de phase

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi\sqrt{\gamma_1\gamma_2}$$

- ϕ varie entre 0,8 et 1,1

- Loi de Fowkes (1962)

$$\gamma_1 = \gamma_1^d + \gamma_1^h$$

London

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$$

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

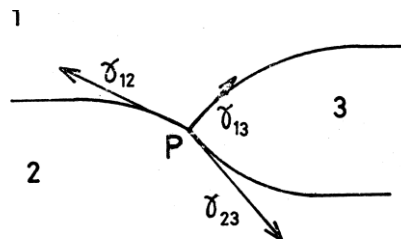
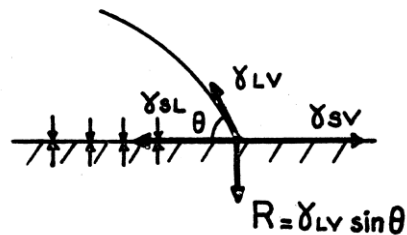
55

Mouillage-Adhérence

- Equation de Young
 - Angle de mouillage

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

- Goutte sessile
 - Contact avec une paroi solide
- Cas de 3 liquides en contact
 - ménisque

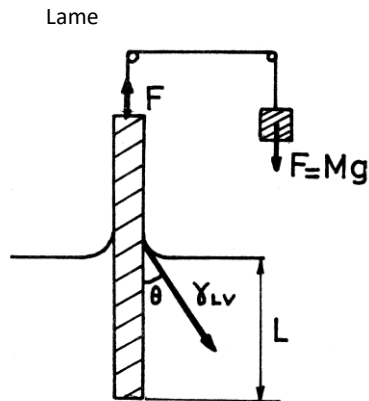


N. Rimbart

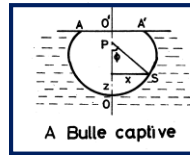
Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

56

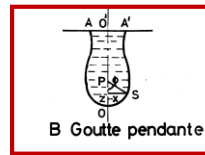
Mesures de tension de surface



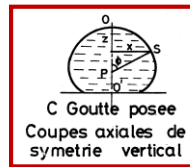
Forme de l'interface (ADSA)
Axisymmetric Drop Shape Analysis



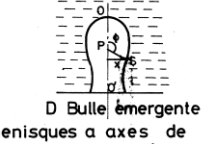
A Bulle captive



B Goutte pendante



C Goutte posée
Coupes axiales de
symétrie vertical



D Bulle émergente
menisques a axes de

Surpression créée par la cavité

N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

57

Théorie Classique de la Nucléation

• Nucléation homogène

- Enthalpie libre d'un germe

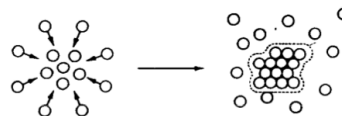
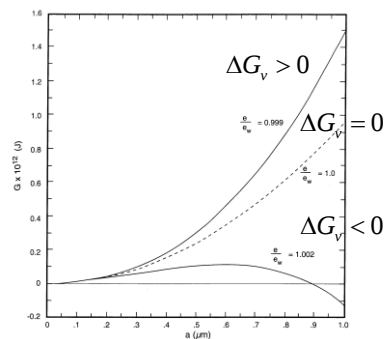
$$\Delta G(L) = \underbrace{\sigma \pi L^2}_{\text{énergie de surface}} + \underbrace{\Delta G_v \frac{\pi}{6} L^3}_{\text{énergie de volume}}$$

- Minimum de l'enthalpie libre

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2}$$

- Diamètre des nouveaux nuclei: L^*

$$L^* = -4\sigma/\Delta G_v$$



N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

58

Exemple: condensation de l'eau

• Rappel:

- Gaz $\mu = \mu^0(T) + RT \ln(P / P_0)$
- Liquide $\mu \approx \mu^0(T)$
- Table

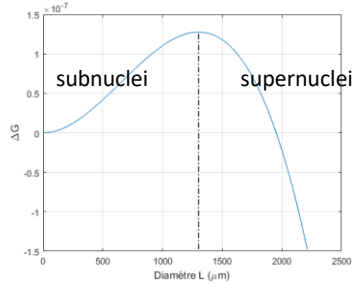
$$\Delta G_f^0(298K) = G_f^0(H_2O_{(l)}, 298K) - G_f^0(H_2O_{(g)}, 298K) \\ = -8750 \text{ J / mol}$$

$$\Delta G_m = \Delta G_f^0 - RT \ln(P / P_0)$$

$$\text{or } \Delta G_f^0(298K) = RT \ln(P^{sat}(298K) / P_0)$$

$$\Delta G_m = RT \ln(P^{sat} / P)$$

$$\Delta G_m = -RT \ln(S) \quad S : \text{sursaturation}$$



Nucléation de gouttelettes d'eau $P_{H_2O} = 3173 \text{ Pa}$

$$\sigma = 0,072 \text{ Nm}^{-1}, T = 25^\circ\text{C} \quad P_{H_2O}^{sat} = 3167 \text{ Pa}$$

$$\Delta G_v = \frac{-RT \ln(P / P^{sat})}{W_{H_2O}} \rho_{H_2O,G} = -221 \text{ J / m}^3$$

$$\Rightarrow L^* = 1,3 \text{ mm}$$

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

59

Exemple: nucléation homogène de vapeur

- Pour un gaz parfait

$$R_c = \frac{L^*}{2} = \frac{2\sigma}{\rho_G \frac{RT}{M} \ln\left(\frac{p(T)}{p_0}\right)}$$

- Si la variation de pression est faible

$$R_c = \frac{2\sigma}{\rho_G \frac{RT}{M} \frac{\Delta p}{p_0}}$$

- Via Clausius-Clapeyron

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{L_v}{T^{sat} \left(\frac{1}{\rho_G} - \frac{1}{\rho_L} \right)}$$

- Ce qui donne

$$R_c = \frac{2\sigma T^{sat}}{\rho_G L_v \Delta T}$$

- Application

$$p = p_{atm}, T_{sat} = 100^\circ\text{C}$$

$$\rho_G = 0,597 \text{ kg / m}^3$$

$$L_v = 2257 \cdot 10^3 \text{ J / kg}$$

$$\sigma = 59 \cdot 10^{-3} \text{ N / m}$$

$$R_c = \frac{32,7}{\Delta T} (\text{en } \mu\text{m})$$

$$\Delta T = 5 \text{ K} \Rightarrow R_c = 6,5 \mu\text{m}$$

$$\Delta T = 10 \text{ K} \Rightarrow R_c = 3,3 \mu\text{m}$$

$$\Delta T = 20 \text{ K} \Rightarrow R_c = 1,6 \mu\text{m}$$

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

60

Cinétique de nucléation (solidification)

- Taux de nucléation homogène

$$J = Z \beta_n N_s \underbrace{\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)}_{\text{Facteur de Boltzmann}}$$

$$Z = \frac{1}{\frac{\pi}{2}(L^*)^2} \cdot \frac{V_m}{\mathcal{N}_A} \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \quad \text{Facteur de Zeldovitch } Z$$

- Nombre de molécules ajoutées ou retirées du nucleus critique
- sans changer la valeur de l'énergie de plus de $k_B T$
- N_s : nombre de sites de nucléation par unité de volume
- β_n : facteur de fréquence

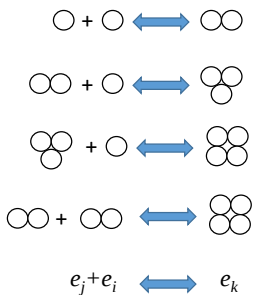
N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

61

Mécanisme de germination

- Mécanisme



- Hypothèse

- Germes suffisamment stables
- Par rapport au temps de collision

- Mécanisme différents

- Phase gazeuse
 - Théorie cinétique
 - Liquéfaction
- Phase liquide
 - solidification

N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

62

Coagulation vs. Nucléation

$$\frac{dn_k}{dt} = G_k = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i+j=k} b_{ij} n_i n_j}_{\text{Naissance}} - \underbrace{n_k \sum_{i=1}^{\infty} b_{ik} n_i}_{\text{Mort}} \quad (\text{Smoluchowski})$$

• Coagulation

- N_{ij} : nombre de collisions par unité de temps et de volume
- S_{ij} : nombre de cluster fragmenté en morceaux de taille i et j par unité de temps et de volume

$$G_k = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i+j=k} N_{ij}}_{\text{Naissance}} + \underbrace{\sum_{i=1} S_{ik}}_{\text{Mort}} - \underbrace{\sum_{i=1} N_{ik} - \frac{1}{2} \sum_{i+j=1} S_{ij}}_{\text{Mort}}$$

• Nucléation

- Milieu saturé
- Concentration importante
- Collision avec *une seule* molécule prépondérante

$$G_k = \underbrace{N_{1,k-1} + S_{1,k+1}}_{\text{Naissance}} - \underbrace{N_{1,k} - S_{1,k}}_{\text{Mort}}$$

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

63

Nucléation en phase gazeuse

• Processus de naissance et de mort

$$\frac{dn_k}{dt} = G_k = \underbrace{j_{k-1} S_{k-1} n_{k-1} + j'_{k+1} S_{k+1} n_{k+1}}_{\text{Naissance}} - \underbrace{j_k S_k n_k - j'_k S_k n_k}_{\text{Mort}}$$

- j_k : flux de molécule se condensant sur l'embryon de taille k
- j'_k : flux de molécule s'évaporant de l'embryon de taille k
- S_k : Surface de l'embryon de taille k
- n_k : nombre d'embryon de taille k par unité de volume

$$j_k = \left(\frac{(1+k^{1/3})}{k^{1/3}} \right)^2 \left(\frac{1+k}{k} \right) \frac{p_G}{(2\pi m_G kT)^{1/2}} \underset{\text{théorie cinétique des gaz}}{\underset{k \text{ grand}}{\approx}} \frac{p_G}{(2\pi m_G kT)^{1/2}}$$

- Réversibilité microscopique (« detailed balance »)

$$j_{k-1} S_{k-1} = j'_k S_k n_k^{eq} / n_{k-1}^{eq}$$

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

64

Coefficient cinétique

- Chaque équation possède sa constante de « réaction »

$$K_k = \frac{1}{k!} \int \dots \int_{\Sigma_k} \exp(-\Phi_k / k_B T) dx_{21} dy_{21} \dots dz_{k1}$$

Φ_k : énergie potentielle d'interaction de k molécules

- Il n'y a pas de solution analytique
- Cependant si

$$I_k = j_{k-1} S_{k-1} n_{k-1} - j'_k S_k n_k$$

- Alors (Volmer et Weber)

$$I_{eq}^* = \frac{\alpha_c p}{(2\pi m_G k_B T)} 4\pi R^{*2} n_G \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$$

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

65

Coefficient de Zeldovitch Z (gaz)

- (Becker & Doring, Zeldovitch)

$$I_{eq}^* = \frac{\alpha_c p}{(2\pi m_G k_B T)} Z (4\pi R^{*2}) n_G \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$$

- Facteur de Zeldovitch

$$Z = \left(\frac{\Delta G^*}{3\pi k_B T n_G^2} \right) = \frac{(k_B T)^2 \ln^2 S}{8\pi\sigma(\sigma k T)^{1/2}}$$

- Différence avec Volmer et Weber
 - Volmer et Weber ne considère que la croissance
 - pas d'équilibre détaillé
 - le coefficient de Zeldovitch ralentit le processus

N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

66

Sources de nucléations hétérogènes

- Facilite la nucléation
- Il existe différentes sources
 - Ions
 - crée un puit de potentiel
 - On gagne sur l'enthalpie libre de formation
 - Germes
 - On gagne sur le volume (enthalpie libre)
 - Il faut payer de l'énergie de surface
 - Parois
 - On gagne sur l'énergie de surface
- En ce qui nous concerne
 - Principalement les parois



N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

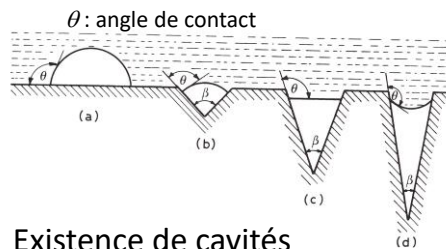
67

Nucléation hétérogène en paroi

- (a) L'énergie libre de formation ΔG^*

$$\varphi = \frac{(2 + 2 \cos \theta + \cos^2 \theta \sin^2 \theta)}{4}$$

- Si non mouillant
 - $\theta = 0^\circ$
 - $\varphi = 1$
 - Pas de réduction
- Si mouillage parfait
 - $\theta = 180^\circ$
 - $\varphi = 0 \quad \Delta G^* = 0$
 - Pas de barrière de potentiel!
- En pratique
 - $0 < \theta < 90^\circ$
 - $0,5 < \varphi < 1$
 - Insuffisant par rapport aux expériences



- Existence de cavités
 - Angle de contact effectif θ'

$$\theta' = \theta + \frac{(180^\circ - \beta)}{2}$$

- (b): gain important
- (c): $\theta' = 0$ mouillage parfait
- (d): $\Delta G^* < 0$
 - bulle existe pour $p < p^{sat}$

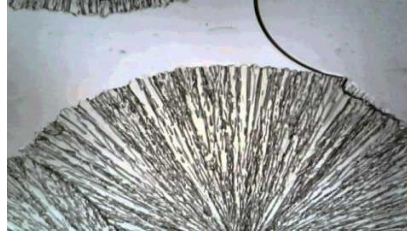
N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

68

Exemple: solidification

- Phenyl Salicylate
 - Fort retard à la solidification
 - Variation de volume
 - +33%
 - À la solidification
- Nucléation homogène difficile
 - Ajout d'un germe



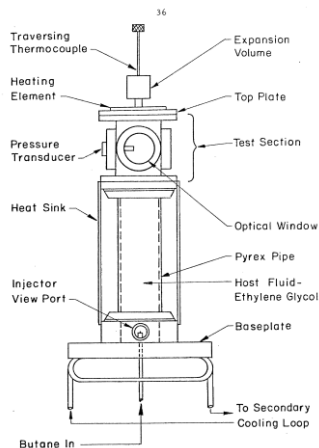
N. Rimbert

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

69

Exemple: évaporation rapide

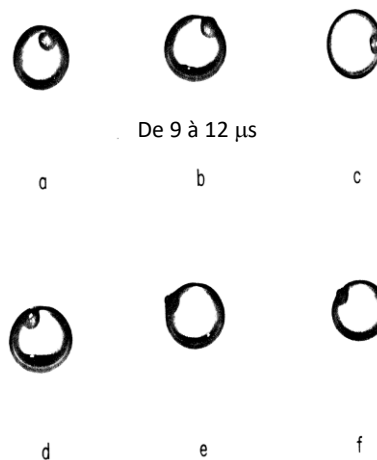
Goutte de butane d'un mm dans un gradient de température



N. Rimbert

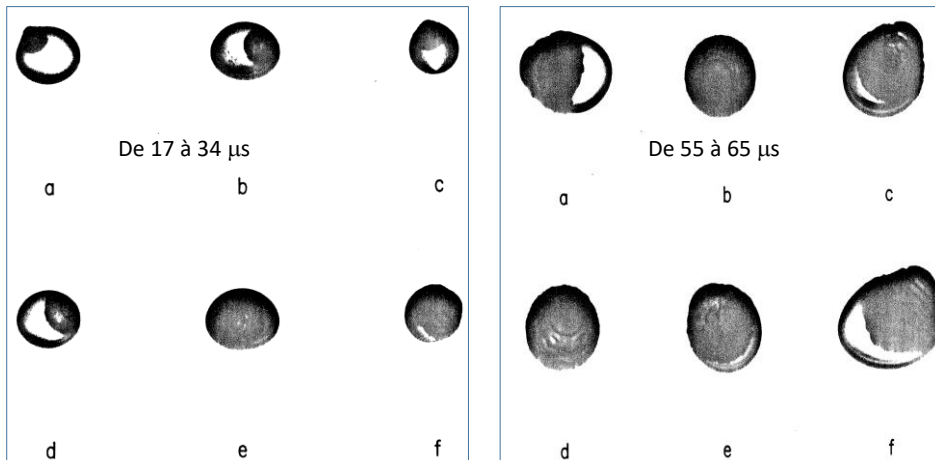
Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

70



Thèse de Joseph Shepherd, Caltech, 1981

Evaporation explosive

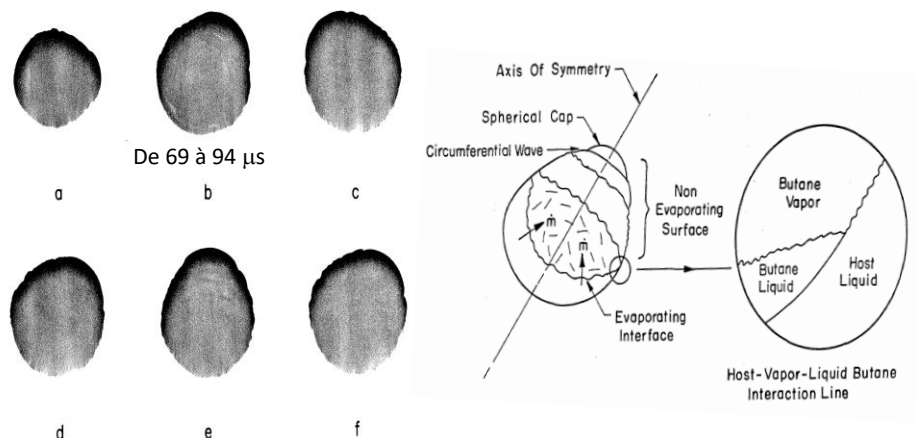


N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

71

Mécanisme

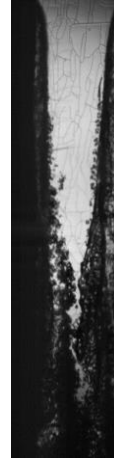
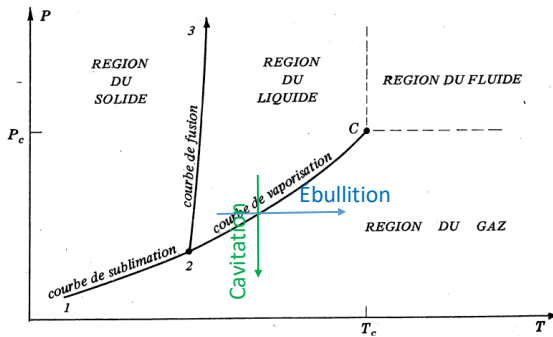


N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

72

Autre exemple: cavitation



1 Methoxy HeptaFluoroPropane,
commercial name NOVEC HFE 7000 from 3M

N. Rimbart

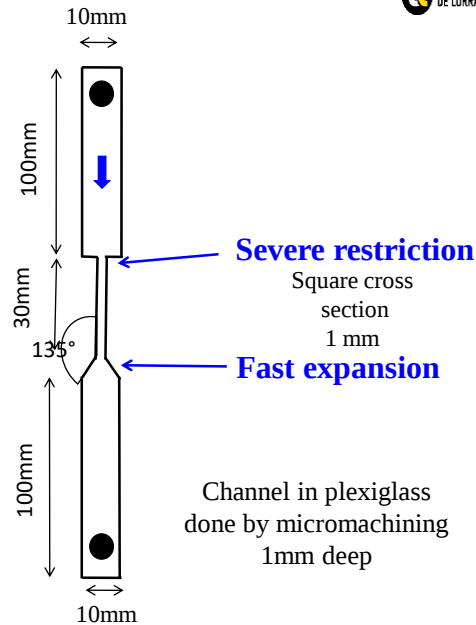
Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

73

Détails



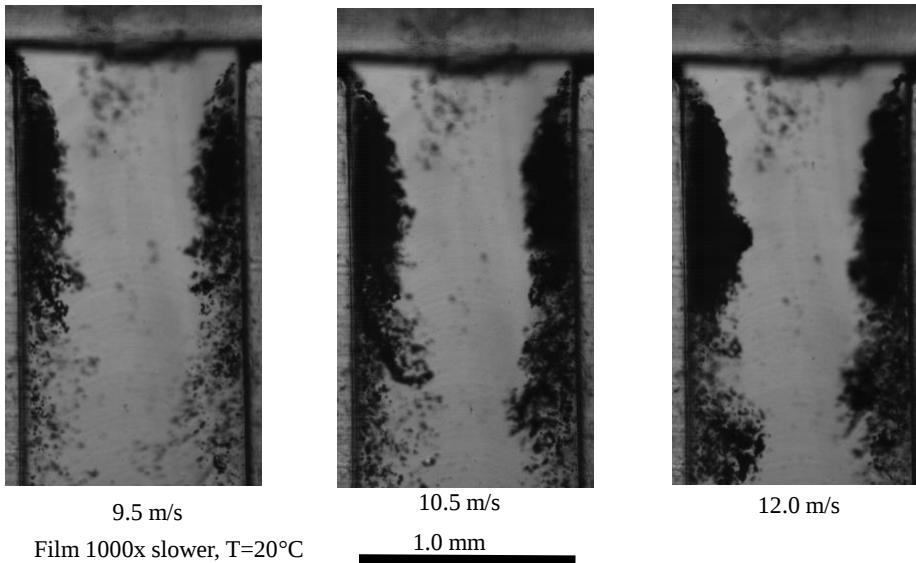
- Molecular Weight: 200 g/mol
- Liquid density: 1400 kg/m³
- Viscosity at 25°C: 0.32x10⁻³ Pa.s
- Surface tension: 12.4x10⁻³ N/m
- Freezing point: -122°C
- Boiling point at 1 atm: 34°C
- Critical density: 553 kg/m³
- Critical pressure: 28.4 atm
- Critical temperature: 165°C
- Specific heat: 13.0 kJ.kg⁻¹.K⁻¹
- Latent heat of vaporization: 142 kJ/kg
- Thermal conductivity: 0.075 W.m⁻¹.K⁻¹
- Vapor pressure at 25°C: 64.5 kPa



N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

74



N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

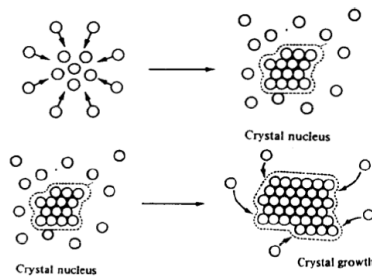
75

Conclusion

- On a vu et revu
 - Thermodynamique des changements d'états
 - Stabilité Métastabilité
 - Nucléation
 - Approche microscopique



- On verra
 - Approche macroscopique
 - Croissance des interfaces établies
 - Evaporation
 - Condensation
 - Solidification
 - Fusion



N. Rimbart

Echangeurs & Récupération de la chaleur fatale

76