



HAL
open science

Propriétés thermodynamiques des systèmes réactifs solide/gaz

Pierre Neveu

► **To cite this version:**

| Pierre Neveu. Propriétés thermodynamiques des systèmes réactifs solide/gaz. 2012. hal-00995584

HAL Id: hal-00995584

<https://hal.science/hal-00995584>

Submitted on 23 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Projet ANR-08-STOCK-E--04

ESSI



LABORATOIRE
PROCÉDÉS, MATÉRIAUX
et ENERGIE SOLAIRE
.UPR 8521 du CNRS.
conventionnée avec
l'université de Perpignan
PROCESSES, MATERIALS
and SOLAR ENERGY
LABORATORY



Propriétés thermodynamiques des systèmes réactifs solide/gaz

Site Félix Trombe d'Odeillo :
PROMES-CNRS
7 rue du Four Solaire
66120 Odeillo-Font-Romeu,
France
Tel. 33 (0) 468 307 700
Fax. 33 (0) 468 302 940

Site Tecnosud :
PROMES-CNRS
Tecnosud
Rambla de la
Thermodynamique
66100 Perpignan, France
Tel. 33 (0) 468 682 222
Fax. 33 (0) 468 682 213

Site campus UPVD :
PROMES-CNRS
Université de Perpignan via
Domitia
Bat. B, ELIAUS
52, avenue Paul Alduy
66860 Perpignan Cedex,
France
Tel. 33 (0) 468 662 064
Fax. 33 (0) 468 662 287

Pierre Neveu
18 janvier 2012

Propriétés thermodynamiques des systèmes réactifs solide/gaz

Considérons un système constitué de N_0 moles de solide S_0 , de N_1 moles de solide S_1 , de N_2 moles de gaz réactif G et de N_3 moles de gaz inerte (air par exemple). Les solide S_0 , S_1 et le gaz G réagissent selon la réaction exothermique suivante :



Hypothèses

- Le volume spécifique (v_0 and v_1) et la capacités thermique (c_0 and c_1) des deux phases solides sont constants
- La phase gaz est constituée d'un mélange de gaz parfaits dont les capacités thermiques à pression constante sont supposées constantes.
- La chaleur de réaction est constante ($\Delta h_r = \text{cste}$) et le volume spécifique du gaz réactif est très grand devant celui des solides : $v_2 \gg v_1 > v_0$

1 Rappels thermodynamiques

Nous utiliserons certaines propriétés thermodynamiques relatives aux fonctions d'état qui sont rappelées ici.

1.1 Energie interne, enthalpie, entropie et potentiels chimiques des constituants.

Rappelons que l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie d'un corps pur peuvent s'exprimer par :

$$du = c_v dT - \left[p - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v T \right] dv \quad (2)$$

$$dh = c_p dT + \left[v - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p T \right] dp \quad (3)$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (4)$$

Solides

Pour les solides S_0 et S_1 , nous auront donc ($v = \text{constante}$)¹

$$du = c_v dT \Rightarrow u = u^0 + c_v (T - T^0) \quad (5)$$

$$dh = c_p dT + v dp \Rightarrow h = h^0 + c_p (T - T^0) + v(p - p^0) \quad (6)$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} \Rightarrow s = s^0 + c_p \ln(T/T^0) \quad (7)$$

où l'exposant 0 est relatif à un état de référence quelconque T^0 , p^0 . Le potentiel chimique s'écrit :

¹ Concernant l'énergie interne, certains auteurs estiment, à juste titre, que l'expression $\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v T \right] dv$ est indéterminée, puisque la dérivée partielle tend vers l'infini pour les corps équivolumiques. Cependant, il est généralement accepté que ce terme soit négligeable pour des variations de pressions modérées. Par suite, puisque $dh = du + v \cdot dp + p dv$, on a, d'après (4) et (5) $c_v \approx c_p$ pour les solides S_0 et S_1 . Par les solides, l'indice v ou p ne sera donc pas repris dans la suite.

$$\mu(T, p) = \underbrace{h^0 - T s^0 + c_p \left[T - T^0 - T \ln\left(\frac{T}{T^0}\right) \right]}_{\eta(T)} + v(p - p^0) = \eta(T) + v(p - p^0) \quad (8)$$

Gaz

Pour les gaz purs, considérés comme des gaz parfaits, on obtient:

$$du = c_v dT \quad \Rightarrow \quad u = u^0 + c_v (T - T^0) \quad (9)$$

$$dh = c_p dT \quad \Rightarrow \quad h = h^0 + c_p (T - T^0) \quad (10)$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad \Rightarrow \quad s = s^0 + c_p \ln(T/T^0) - R \ln(p/p^0) \quad (11)$$

Le potentiel chimique d'un gaz parfait s'exprime donc par :

$$\mu(T, p) = \underbrace{h^0 - T s^0 + c_p \left[T - T^0 - T \ln\left(\frac{T}{T^0}\right) \right]}_{\eta(T)} - R T \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \eta(T) + R T \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (12)$$

La phase gaz étant considéré comme un mélange de gaz parfait, l'expression du potentiel chimique comporte un terme additionnel dit de mélange, dépendant du titre molaire y du gaz dans le mélange :

$$\mu^*(T, p, y) = \mu(T, p) + R T \ln(y) \quad (13)$$

où l'exposant * est relatif à l'état du gaz dans le mélange supposé idéal. L'enthalpie, l'entropie et le volume spécifique molaire du gaz s'exprime alors par :

$$h^* = -T^2 \left(\frac{\partial(\mu^*/T)}{\partial T} \right)_{p, N_k} = -T^2 \left(\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T} \right)_{p, N_k} = h \quad (14)$$

$$s^* = - \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_{p, N_k} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p, N_k} - R \ln(y) = s - R \ln(y) \quad (15)$$

$$v^* = \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_{T, N_k} = T \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T, N_k} = v \quad (16)$$

L'énergie interne spécifique molaire peut être déduite de (14) et (16)

$$u^* = h^* - p v^* = h - p v = u \quad (17)$$

Pour un mélange de gaz parfaits, les énergies internes, les enthalpies et les volumes spécifiques molaires sont égaux à ceux du constituant pur. Seuls l'entropie et le potentiel chimique comportent un terme additionnel de mélange. Dans la suite, nous omettrons l'exposant * pour les propriétés des gaz dans le mélange.

1.2 L'affinité de réaction

Pour les systèmes thermochimiques solide/gaz, les réactifs et les produits de réaction ne sont présents que dans une seule phase. L'affinité de la réaction peut donc s'écrire :

$$A = - \sum_k \nu_k \mu_k \quad (18)$$

Avec μ_k : potentiel chimique du constituant k (J/mole)

v_k : coefficient stœchiométrique de constituants k , négatifs pour les réactifs, positifs pour les produits.

A partir de (1) et des propriétés du potentiel chimique $\mu_k = h_k - T s_k$, on en déduit :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p, N_k} = -\sum_k v_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T}\right)_{p, N_k} = \sum_k v_k s_k \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T, N_k} = -\sum_k v_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p}\right)_{T, N_k} = -\sum_k v_k v_k \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{p, T} = -\sum_k v_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial N_i}\right)_{T, p} \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_{p, N_k} = -\sum_k v_k \left(\frac{\partial(\mu_k/T)}{\partial T}\right)_{p, N_k} = \frac{1}{T^2} \sum_k v_k h_k \quad (22)$$

Où s_k , v_k , h_k , sont respectivement l'entropie, le volume et l'enthalpie spécifique molaire du constituant k .
On pose :

$$\Delta h_{p, T} = \sum_k v_k h_k \quad : \text{variation d'enthalpie à } p \text{ et } T \text{ constant (J/mole)}$$

$$\Delta v_{p, T} = \sum_k v_k v_k \quad : \text{dilatation spécifique à } p, T \text{ constant (m}^3\text{/mole)}$$

$$\Delta s_{p, T} = \sum_k v_k s_k \quad : \text{variation d'entropie à } p \text{ et } T \text{ constant (J/mole.K)}$$

En remarquant que

$$\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_{p, N_j} = -\frac{A}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p, N_j} \quad (23)$$

On déduit de (19) et (22) :

$$\Delta h_{p, T} = T \Delta s_{p, T} - A \quad (24)$$

2 Equilibre thermodynamique en présence d'inerte

2.1 Variance

Nous avons $c=4$ constituants, $\phi = 3$ phases, $r = 1$ réaction chimique. La variance de Gibbs est donc égale à :

$$v = c + 2 - \phi - r = 2$$

Nous pouvons donc choisir deux variables intensives pour définir l'état intensif du système, par exemple la température T et la fraction molaire y_2 , ou la pression partielle $p_2 = y_2 p$.

2.2 Conditions d'équilibre

Considérons un système S , en équilibre, défini par les nombres de moles N_k , ($k=0..3$), la pression p et la température T . Considérons un autre système S' , également en équilibre, mais défini par les nombres de moles $N'_k = N_k + dN_k$, $T' = T + dT$, $p' = p + dp$.

L'affinité de réaction du système S' s'écrit:

$$A_{S'} = A_S + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p, N_k} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T, N_k} dp + \sum_{i=0}^3 \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T, p} dN_i \quad (25)$$

Comme S et S' sont dans des conditions d'équilibre : $A_S = A_{S'} = 0$.

(19) et (24) impliquent:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p, N_k} = \frac{\Delta h_{p,T}}{T} \quad (26)$$

Les solides constituent deux phases pures, on a donc :

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial N_i}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_i}\right)_{p,T} = 0 \quad \forall i \quad (27)$$

La phase gaz constituant une solution idéale (hypothèse (ii)), le potentiel chimique du gaz réactif s'écrit :

$$\mu_2 = \eta_2(T) + R T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + R T \ln\left(\frac{N_2}{N_2 + N_3}\right) \quad (28)$$

Le système étant fermé, $dN_3 = 0$ et $dN_2 = dN$, N étant le nombre total de moles dans la phase gaz. On a donc :

$$\sum_{i=0}^3 \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T,p} dN_i = -v_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{T,p} dN_2 - v_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_3}\right)_{T,p} \underbrace{dN_3}_{=0} = -v_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{T,p} dN_2 \quad (29)$$

Soit, d'après (28) :

$$\sum_{i=0}^3 \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T,p} dN_i = -v_2 R T \left(\frac{1}{N_2} - \frac{1}{N}\right) dN_2 = -v_2 R T \left(\frac{dN_2}{N_2} - \frac{dN}{N}\right) \quad (30)$$

L'équation (25) devient, en utilisant (20), (26) et (30) :

$$0 = \frac{\Delta h_{p,T}}{T} dT - \Delta v_{p,T} dp - v_2 R T \left(\frac{dN_2}{N_2} - \frac{dN}{N}\right) \quad (31)$$

Les hypothèses (ii) et (iii) impliquent :

$$\Delta v_r \approx v_2 v_2 = v_2 \frac{R T}{p} \quad (32)$$

Par suite, (31) peut s'écrire :

$$0 = \frac{\Delta h_r}{T} dT - v_2 R T \left(\frac{dp}{p} + \frac{dN_2}{N_2} - \frac{dN}{N}\right) \quad (33)$$

soit

$$\frac{\Delta h_r}{v_2 R T^2} = d \left[\ln\left(\frac{N_2 p}{N}\right) \right] = d \ln(y_2 p) \quad (34)$$

Avec y_2 : fraction molaire du gaz réactif dans la phase gaz.

(34) est l'équation de Clapeyron pour les systèmes solide/gaz en présence d'un gaz inerte. La chaleur de réaction étant supposée constante, on peut intégrer (34) pour obtenir l'expression explicite de la pression partielle d'équilibre $p_2^{eq} = y_2^{eq} p$:

$$\ln\left(\frac{p_{2,eq}}{p_{2,eq}^0}\right) = \frac{-\Delta h_{p,T}}{v_2 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) \quad (35)$$

Où $p_{2,eq}^0$, T^0 est un état de référence vérifiant des conditions d'équilibre.

2.2.1 Affinité de réaction

Considérons maintenant le système S' dans des conditions (T,p,N_k) hors équilibre, et le système S dans les conditions d'équilibre (T,p,N_{k,eq}). (25) s'écrit, en utilisant (30)

$$A_{s'}(T, p, N_2) = A_s(T, p, y_{2,eq}) - \nu_2 R T \int_{N_{2,eq}}^{N_2} \left(\frac{1}{N_2} - \frac{1}{N_2 + N_3} \right) dN_2 \quad (36)$$

S étant à l'équilibre, A_s est évidemment nulle. Par suite, l'affinité de réaction s'écrit :

$$A_{s'}(T, p, N_2) = -\nu_2 R T \left[\text{Ln} \left(\frac{N_2}{N_2 + N_3} \right) \right]_{N_{2,eq}}^{N_2} = -\nu_2 R T \text{Ln} \left(\frac{N_2}{N_{2,eq}} \right) \quad (37)$$

En introduisant les pressions partielles p₂ et p_{2,eq}, on obtient :

$$A_{s'}(T, p_2) = -\nu_2 R T \text{Ln} \left(\frac{p_2}{p_{2,eq}(T)} \right) \quad (38)$$

3 Energie interne, enthalpie et entropie du milieu réactif

L'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie et le volume du milieu réactif sont égaux à la somme de ces mêmes grandeurs relatives aux deux solides S₀ et S₁ :

$$U = N_0 u_0 + N_1 u_1 \quad (39)$$

$$H = N_0 h_0 + N_1 h_1 \quad (40)$$

$$S = N_0 s_0 + N_1 s_1 \quad (41)$$

$$V = N_0 v_0 + N_1 v_1 \quad (42)$$

3.1 Enthalpie

Exprimons la différentielle de H

$$dH = dN_0 h_0 + N_0 dh_0 + dN_1 h_1 + N_1 dh_1 \quad (43)$$

Pour les réacteurs à lit fixe, les nombres de moles N₀ et N₁ s'expriment en fonction du degré d'avancement dX, défini d'après l'équation stœchiométrique, par :

$$d_i N_1 = -d_i N_0 = d_i N_2 / \nu_2 = N_s \cdot dX \quad (44)$$

$$N_1 = N_s X, \quad N_0 = N_s (1-X) \quad (45)$$

avec N_s : nombre total de mole de sel réactif.

On a donc :

$$dH = N_s [(1-X)dh_0 + Xdh_1 + (h_1 - h_0)dX] \quad (46)$$

Soit, en utilisant (6) :

$$dH = N_s [(c_0 + X \Delta c_s)dT + (v_0 + X \Delta v_s)dp + \Delta h_s dX] \quad (47)$$

$$\text{Avec } \Delta c_s = c_1 - c_0$$

$$\Delta v_s = v_1 - v_0$$

$$\Delta h_s = h_1 - h_0$$

$$\text{Or, } \Delta h_s = \Delta h_{p,T} - \nu_2 h_2(T)$$

d'où

$$dH = N_s [(c_0 + X \Delta c_s)dT + (v_0 + X \Delta v_s)dp + (\Delta h_{p,T} - \nu_2 h_2)dX] \quad (48)$$

Puisque dH est une différentielle totale exacte, toutes les dérivées croisées doivent être égales :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial X} &= \left(\frac{\partial \Delta h_{p,T}}{\partial T} \right)_{p,X} - v_2 c_2 & \frac{\partial^2 H}{\partial X \partial T} &= \Delta c_s \\
\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} &= 0 & \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} &= 0 \\
\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial X} &= \left(\frac{\partial \Delta h_{p,T}}{\partial p} \right)_{T,X} & \frac{\partial^2 H}{\partial X \partial p} &= \Delta v_s
\end{aligned}
\Rightarrow
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \Delta h_{p,T}}{\partial T} \right)_{p,X} &= \Delta c_s + v_2 c_2 \\
\left(\frac{\partial \Delta h_{p,T}}{\partial p} \right)_{T,X} &= \Delta v_s
\end{aligned}
\quad (49)$$

Les équations (49) sont les équations de Clausius-De Donder appliquées au milieu réactif. L'hypothèse de chaleur de réaction constante impose donc:

$$\Delta c_s = -v_2 c_{p2} = |v_2| c_{p2}, \quad \text{et} \quad \Delta v_s = 0 \quad (50)$$

et (48)^o devient :

$$dH = N_s \left[(c_0 - X v_2 c_{p2}) dT + v_0 dp + (\Delta h_{p,T} - v_2 h_2) dX \right] \quad (51)$$

dont l'intégration entre (T^0, p^0, X^0) amène et (T, p, X) :

$$H = H^0 + N_s \left[(c_0 - X_0 v_2 c_{p2})(T - T^0) + v_0 (p - p^0) + (\Delta h_{p,T} - v_2 h_2(T, p))(X - X^0) \right] \quad (52)$$

Soit encore, en exprimant h_2 en fonction de T (Eq. 10) :

$$H = H^0 + N_s \left[(c_0 - X v_2 c_{p2})(T - T^0) + v_0 (p - p^0) + (\Delta h_{p,T} - v_2 h_2^0)(X - X^0) \right] \quad (53)$$

3.2 Entropie

En procédant de la même manière, on obtient :

$$dS = N_s \left[(1 - X) ds_0 + X ds_1 + (s_1 - s_0) dX \right] \quad (54)$$

Soit en utilisant (7)

$$dS = N_s \left[(c_0 + X \Delta c_s) \frac{dT}{T} + \Delta s_s dX \right] \quad (55)$$

Or, $\Delta s_s = \Delta s_{p,T} - v_2 s_2(T)$, d'où, en utilisant (24) :

$$dS = N_s \left[(c_0 + X \Delta c_s) \frac{dT}{T} + \left(\frac{\Delta h_{p,T} + A}{T} - v_2 s_2 \right) dX \right] \quad (56)$$

Or, d'après (38), et (35), on a :

$$\frac{A(T, p_2)}{T} = -\Delta h_{p,T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) + v_2 R \ln \left(\frac{P_{2,eq}^0}{p_2} \right) \quad (57)$$

D'autre part, l'entropie spécifique du gaz s'écrit, d'après (15) et (11) :

$$s_2(T, p_2) = s_2^0 + c_{p2} \ln \frac{T}{T^0} - R \ln \left(\frac{p_2}{p^0} \right) \quad (58)$$

En intégrant (57)-(58) dans (56), on obtient :

$$dS = N_s \left[(c_0 + X \Delta c_s) \frac{dT}{T} + \left(\frac{\Delta h_{p,T}}{T^0} - v_2 \left(s_2^0 + c_{p2} \ln \frac{T}{T^0} - R \ln \left(\frac{p_{2,eq}^0}{p^0} \right) \right) \right) dX \right] \quad (59)$$

soit :

$$dS = N_s \left[(c_0 + X \Delta c_s) \frac{dT}{T} + \left(\frac{\Delta h_{p,T}}{T^0} - v_2 \left(s_2(T^0, p_{2,eq}^0) + c_{p2} \ln \frac{T}{T^0} \right) \right) dX \right] \quad (60)$$

On peut vérifier que (60) est bien une différentielle totale exacte :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial X} &= \frac{1}{T^0} \left(\frac{\partial \Delta h_{p,T}}{\partial T} \right)_{p,X} - v_2 \frac{c_{p2}}{T} & \frac{\partial^2 H}{\partial X \partial T} &= \frac{\Delta c_s}{T} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} &= \frac{\partial(0)}{\partial T} = 0 & \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial p} (c_0 + X \Delta c_s) \right)_{p,T} = 0 \\ \frac{\partial^2 S}{\partial X \partial p} &= \frac{\partial(0)}{\partial T} = 0 & \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial X} &= \frac{1}{T^0} \left(\frac{\partial \Delta h_{p,T}}{\partial p} \right)_{p,X} \end{aligned} \quad (61)$$

qui amène :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta h_{p,T}}{\partial T} \right)_{p,X} &= \Delta c_s + v_2 c_{p2} \\ \left(\frac{\partial \Delta h_{p,T}}{\partial p} \right)_{p,X} &= 0 \end{aligned} \quad (62)$$

On retrouve donc l'une des conditions (50) : $\Delta c_s + v_2 c_2 = 0$

Remarquons que (60) reste valide dans des conditions hors équilibre ($A \neq 0$). L'intégration de (60) entre (T^0, p^0, X^0) et (T, p, X) amène:

$$S = S_0 + N_s \left[(c_0 + X^0 \Delta c_s) \ln \frac{T}{T^0} + \left(\frac{\Delta h_{p,T}}{T^0} - v_2 \left(s_2(T^0, p_{2,eq}^0) + c_{p2} \ln \frac{T}{T^0} \right) \right) (X - X^0) \right] \quad (63)$$

soit, d'après (50) :

$$S = S_0 + N_s \left[(c_0 - v_2 c_{p2} X) \ln \frac{T}{T^0} + \left(\frac{\Delta h_{p,T}}{T^0} - v_2 s_2(T^0, p_{2,eq}^0) \right) (X - X^0) \right] \quad (64)$$

3.3 Energie interne

L'énergie interne de milieu réactif peut se déduire de l'expression obtenue pour l'enthalpie H . On a :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - (pV - p_0 V_0) \quad (65)$$

Soit, d'après (42) et (45)

$$\Delta U = \Delta H - N_s [p(v_0 + \Delta v_s X) - p^0(v_0 + \Delta v_s X^0)] \quad (66)$$

La condition (50) implique :

$$\Delta U = \Delta H - N_s v_0 (p - p^0) \quad (67)$$

On obtient finalement, d'après (53) :

$$U = U^0 + N_s [(c_0 - X v_2 c_{p2})(T - T^0) + (\Delta h_{p,T} - v_2 h_2^0)(X - X^0)] \quad (68)$$

3.4 Autre formulation

Les expressions précédentes ont été dérivées avec les conventions de signes habituellement utilisée en thermochimie : les coefficients stœchiométriques sont des valeurs algébriques, positives pour les produits, négatives pour les réactifs. En conséquence, la variation d'enthalpie $\Delta h_{p,T}$ s'écrit, pour la réaction [1] :

$$\Delta h_{p,T} = \sum_k v_k h_k = h_1 - h_0 + v_2 h_2, \text{ avec } v_2 < 0 \quad (69)$$

Dans le domaine des systèmes thermochimiques solide/gaz, il est plus habituel d'exprimer la chaleur de réaction et les coefficients phénoménologiques par des valeurs positives. De plus, la chaleur de réaction est ramenée au nombre de moles de gaz réagissant avec le solide. Ainsi, la chaleur de réaction est définie par :

$$\Delta H_R = h_2 + h_0/|v_2| - h_1/|v_2| > 0, \text{ avec } |v_2| = -v_2 > 0 \quad (70)$$

On a donc :

$$\Delta h_{p,T} = h_1 - h_0 - |v_2| h_2 = -|v_2| \Delta H_R = v_2 \Delta H_R < 0 \quad (71)$$

D'autre part, l'expression (35) donnant la pression d'équilibre est généralement mise sous la forme :

$$\text{Ln}\left(\frac{p_{2,\text{eq}}}{p^0}\right) = \frac{-\Delta H_R}{RT} + \frac{\Delta S_R}{R} \quad (72)$$

où l'on a posé :

$$\Delta S_R = \frac{\Delta H_R}{T^0} + R \text{Ln}\left(\frac{p_{2,\text{eq}}^0}{p^0}\right) \quad (73)$$

Les expressions (53), (64) et (68) deviennent :

$$H = H^0 + N_s \left[(c_0 + X|v_2|c_{p2})(T - T^0) + v_0(p - p^0) - |v_2|(\Delta H_R - h_2^0)(X - X^0) \right] \quad (74)$$

$$S = S^0 + N_s \left[(c_0 + X|v_2|c_{p2}) \text{Ln}\left(\frac{T}{T^0}\right) - |v_2|(\Delta S_R^0 - s_2^0)(X - X^0) \right] \quad (75)$$

$$U = U^0 + N_s \left[(c_0 + X|v_2|c_{p2})(T - T^0) - |v_2|(\Delta H_R - h_2^0)(X - X^0) \right] \quad (76)$$

et les différentielles dH, dS et dU s'écrivent finalement :

$$dH = N_s \left[(c_0 + X|v_2|c_{p2})dT + v_0 dp - |v_2| \left[\Delta H_R - h_2^0 - c_{p2}(T - T^0) \right] dX \right] \quad (77)$$

$$dS = N_s \left[(c_0 + X|v_2|c_{p2}) \frac{dT}{T} - |v_2| \left(\Delta S_R - s_2^0 - c_{p2} \text{Ln} \frac{T}{T^0} \right) dX \right] \quad (78)$$

$$dU = N_s \left[(c_0 + X|v_2|c_{p2})dT - |v_2| \left[\Delta H_R - h_2^0 - c_{p2}(T - T^0) \right] dX \right] \quad (79)$$

Ces expressions sont valables pour toutes conditions (T,p,X), à l'équilibre chimique ou non.

3.5 Choix des références

Le choix des références T^0 , p^0 , X^0 est arbitraire. Par contre, $p_{2,\text{eq}}^0$ est la pression partielle d'équilibre du système solide/gaz à T^0 (cf. Eq. 35) : $p_{2,\text{eq}}^0 = p_{2,\text{eq}}(T^0)$

3.5.1 Analyse exergetique

Pour l'analyse exergetique du système fonctionnant sous air humide, il est intéressant de choisir comme référence :

- i) Pour le milieu réactif, $X^0 = 0$, $U^0 = 0$, $S^0 = 0$ à la température T^0

Le milieu réactif a alors une énergie interne et une exergie interne ($U^0 - T_0 S^0$) nulles lorsque $T = T_0$ et $X = 0$. Son enthalpie est quand à elle égale à $H^0 = N_s p^0 v_0$

- ii) Pour la phase gaz, l'air humide a une enthalpie et une entropie nulle pour les conditions extérieures T^0, p^0, y_2^0 . Par suite, l'exergie du mélange gazeux sera également nulle dans les conditions extérieures

L'enthalpie et l'entropie du mélange gazeux s'écrivent:

$$\begin{aligned} h_g &= y_2 h_2^0 + (1 - y_2) h_3^0 + (y_2 c_{p2} + (1 - y_2) c_{p3}) (T - T^0) \\ s_g &= y_2 s_2^0 + (1 - y_2) s_3^0 + (y_2 c_{p2} + (1 - y_2) c_{p3}) \ln\left(\frac{T}{T^0}\right) - R \ln\left(\frac{p}{p^0} y_2^{y_2} (1 - y_2)^{(1 - y_2)}\right) \end{aligned} \quad (80)$$

Le choix de la référence (ii) implique :

$$\begin{aligned} 0 &= y_2^0 h_2^0 + (1 - y_2^0) h_3^0 \\ 0 &= y_2^0 s_2^0 + (1 - y_2^0) s_3^0 - R \ln\left(y_2^{y_2^0} (1 - y_2^0)^{(1 - y_2^0)}\right) \end{aligned} \quad (81)$$

On peut choisir par exemple :

$$h_2^0 = 0 \quad h_3^0 = 0 \quad (82)$$

$$s_2^0 = \frac{R \ln\left(y_2^{y_2^0}\right)}{y_2^0} = R \ln\left(y_2^0\right), \quad s_3^0 = \frac{R \ln\left((1 - y_2^0)^{(1 - y_2^0)}\right)}{1 - y_2^0} = R \ln(1 - y_2^0) \quad (83)$$

Les expressions (74)-(76) et (80) se simplifient alors en :

$$H = N_s \left[(c_0 + X |v_2| c_{p2}) (T - T^0) + p v_0 - \Delta H_R |v_2| X \right] \quad (84)$$

$$S = N_s \left[(c_0 + X |v_2| c_{p2}) \ln\left(\frac{T}{T^0}\right) - \Delta S_R |v_2| X \right] \quad (85)$$

$$U = N_s \left[(c_0 + X |v_2| c_{p2}) (T - T^0) - \Delta H_R |v_2| X \right] \quad (86)$$

$$\begin{aligned} h_g &= (y_2 c_{p2} + (1 - y_2) c_{p3}) (T - T^0) \\ s_g &= (y_2 c_{p2} + (1 - y_2) c_{p3}) \ln\left(\frac{T}{T^0}\right) - R \ln\left(\frac{p}{p^0} \left(\frac{y_2}{y_2^0}\right)^{y_2} \left(\frac{1 - y_2}{1 - y_2^0}\right)^{(1 - y_2)}\right) \end{aligned} \quad (87)$$

3.5.2 Diagramme psychométrique

Il est également intéressant de représenter l'évolution de l'air humide dans un diagramme psychométrique. Dans ce cas, les références relatives à l'air sec et la vapeur d'eau sont fixées : à $T^0 = 0^\circ\text{C}$, $p^0 = 1 \text{ bar}$, l'enthalpie et l'entropie de l'air sec et de l'eau liquide saturée sont nulles. On en déduit :

$$h_2^0 = L_v \quad h_3^0 = 0 \quad (88)$$

$$s_2^0 = L_v / T^0 \quad s_3^0 = 0 \quad (89)$$

où L_v est la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

Les expressions (74)-(76) et (80) s'écrivent alors:

$$H = N_s \left[(c_0 + X |v_2| c_{p2}) (T - T^0) + p v_0 - |v_2| (\Delta H_R - L_v) X \right] \quad (90)$$

$$S = N_s \left[(c_0 + X|v_2|c_{p2}) \text{Ln} \left(\frac{T}{T^0} \right) - |v_2| \left[\Delta S_R - \frac{L_v}{T^0} \right] X \right] \quad (91)$$

$$U = N_s \left[(c_0 + X|v_2|c_{p2})(T - T^0) - |v_2| (\Delta H_R - L_v) X \right] \quad (92)$$

$$\begin{aligned} h_g &= y_2 L_v + (y_2 c_{p2} + (1 - y_2) c_{p3})(T - T^0) \\ s_g &= y_2 \frac{L_v}{T^0} + (y_2 c_{p2} + (1 - y_2) c_{p3}) \text{Ln} \left(\frac{T}{T^0} \right) - R \text{Ln} \left(\frac{p}{p^0} y_2^{y_2} (1 - y_2)^{(1 - y_2)} \right) \end{aligned} \quad (93)$$

L'enthalpie et l'entropie du mélange rapportées au nombre de mole d'air sec s'exprime par :

$$\begin{aligned} \bar{h}_g &= \left(c_{p3} + \frac{y_2}{1 - y_2} c_{p2} \right) (T - T^0) + \frac{y_2}{1 - y_2} L_v \\ \bar{s}_g &= \left(c_{p3} + \frac{y_2}{1 - y_2} c_{p2} \right) \text{Ln} \left(\frac{T}{T^0} \right) + \frac{y_2}{1 - y_2} \frac{L_v}{T^0} - \frac{R}{1 - y_2} \text{Ln} \left(\frac{p}{p^0} y_2^{y_2} (1 - y_2)^{(1 - y_2)} \right) \end{aligned} \quad (94)$$

3.5.3 Modélisation 2D

On choisit en général :

$$h_2^0 = 0 \quad h_3^0 = 0 \quad (95)$$

$$s_2^0 = 0 \quad s_3^0 = 0 \quad (96)$$

Les équations (77-79) s'écrivent alors :

$$dH = N_s \left[(c_0 + X|v_2|c_{p2}) dT + v_0 dp - |v_2| (\Delta H_R - c_{p2}(T - T^0)) dX \right] \quad (97)$$

$$dS = N_s \left[(c_0 + X|v_2|c_{p2}) \frac{dT}{T} - |v_2| \left(\Delta S_R - c_{p2} \text{Ln} \left(\frac{T}{T^0} \right) \right) dX \right] \quad (98)$$

$$dU = N_s \left[(c_0 + X|v_2|c_{p2}) dT - |v_2| (\Delta H_R - c_{p2}(T - T^0)) dX \right] \quad (99)$$

L'enthalpie et l'entropie spécifiques du mélange gazeux s'écrivent:

$$\begin{aligned} h_g &= (y_2 c_{p2} + (1 - y_2) c_{p3})(T - T^0) \\ s_g &= (y_2 c_{p2} + (1 - y_2) c_{p3}) \text{Ln} \left(\frac{T}{T^0} \right) - R \text{Ln} \left(\frac{p}{p^0} y_2^{y_2} (1 - y_2)^{(1 - y_2)} \right) \end{aligned} \quad (100)$$