

# Diagrammes thermodynamiques

On appelle diagramme thermodynamique une cartographie de l'état stable du système en fonction de deux paramètres d'état intensifs, le premier nommé étant l'ordonnée et le second l'abscisse du diagramme.

Les diagrammes thermodynamiques sont très utiles pour quantifier les performances des machines thermiques. Ces machines ne faisant intervenir que des fluides, on se limite aux états liquide et gazeux.

## Rappels et compléments de vocabulaire :

- Changement d'état liquide → vapeur : vaporisation.
- Changement d'état vapeur → liquide : liquéfaction.
- Liquide sans vapeur : liquide pur.
- Vapeur sans liquide : vapeur sèche ou vapeur surchauffée.
- Liquide en équilibre avec sa vapeur : liquide saturant ou saturé.
- Vapeur en équilibre avec son liquide : vapeur saturante ou vapeur saturée.
- Pression de coexistence liquide-vapeur : pression de vapeur saturante, qui dépend de la température
- Température de coexistence liquide-vapeur : température de saturation, qui dépend de la pression
- Liquide pur en limite de vaporisation : liquide juste saturant
- Vapeur sèche en limite de liquéfaction : vapeur saturante sèche

## 1. Titre d'un système diphasé

La description lagrangienne est celle utilisée en mécanique du point ou du solide.

On appelle titre, noté  $x$ , la proportion de la phase vapeur dans un système diphasé :

$$x = \frac{m_V}{m_L + m_V} = \frac{n_V}{n_L + n_V}$$

On distingue parfois les titres en vapeur et liquide,

$$x = x_V = \frac{m_V}{m_L + m_V} \quad \text{et} \quad x = x_L = \frac{m_L}{m_L + m_V}$$

avec  $x_v + x_l = 1$

### Théorème des moments

Les titres en vapeur et liquide d'un système diphasé sous la pression  $P$  se déduisent des caractéristiques moyennes du système et des fonctions d'état du liquide saturant et de la vapeur saturante par :

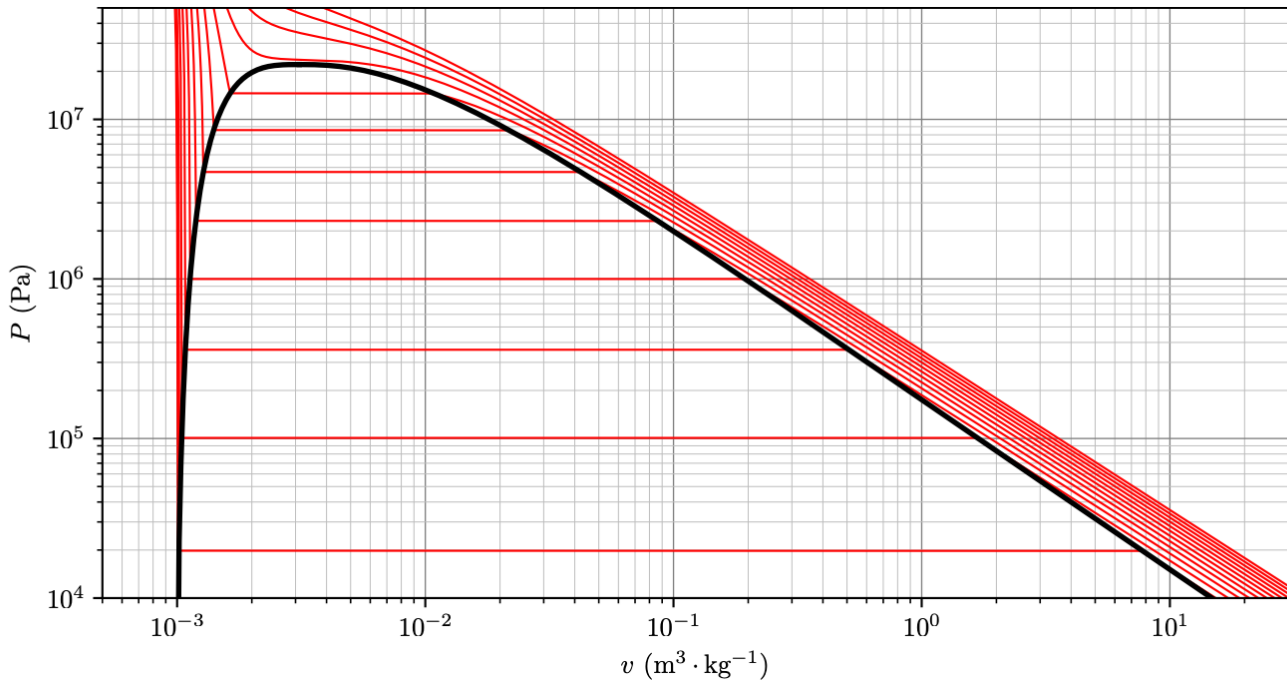
$$x_v = \frac{z - z_L}{z_V - z_L} \quad \text{et} \quad x_l = \frac{z - z_V}{z_L - z_V}$$

Moyen mnémotechnique : deux  $V$  et deux  $L$  dans chaque formule ... et on vérifie l'ordre dans lequel les termes apparaissent, un titre est toujours positif.

## 2. Diagramme de Clapeyron ( $P, v$ )

Le diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) représente la pression  $P$  en fonction du volume massique  $v = 1/\rho$ .

Lorsque des valeurs sont données, les axes sont généralement gradués en échelle logarithmique.



*Diagramme de Clapeyron de l'eau.*

La courbe de saturation est représentée en trait noir épais, les courbes isothermes en traits rouges plus fins.

### - Attribution des domaines :

Comme  $\rho_L > \rho_V$  alors  $v_V > v_L$ . À gauche  $L$ , sous la courbe de saturation  $L + V$ , à droite  $V$ .

### - Courbe de saturation :

Courbe séparant les domaines  $L$  et  $L + V$  : courbe d'ébullition, physiquement sur cette courbe une petite bulle de gaz dans du liquide.

Courbe séparant les domaines  $L + V$  et  $V$  : courbe de rosée, physiquement sur cette courbe une petite goutte de liquide dans la vapeur.

La réunion des courbes d'ébullition et de rosée s'appelle courbe de saturation. Le sommet correspond au point critique  $C$ .

*Application : Titre en vapeur à partir du diagramme de Clapeyron*

*Considérons de l'eau en équilibre sous pression de 1 bar avec un volume massique  $v = 0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Montrer à partir du diagramme que le système est diphasé et déterminer le titre en vapeur.*

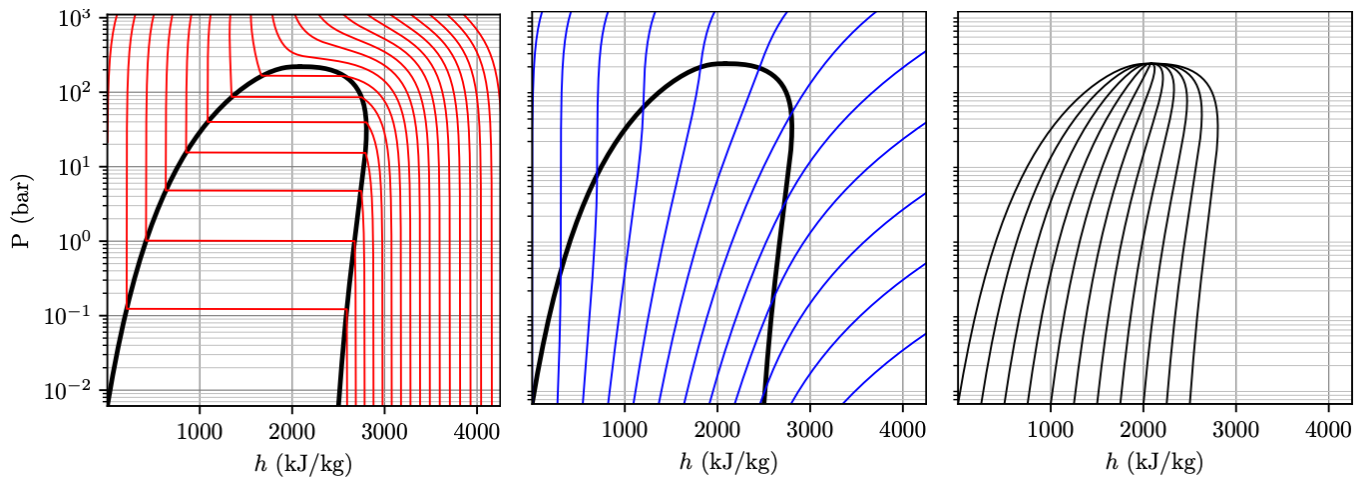
*On place le point  $M$  qui se trouve dans le domaine diphasé.*

$$x_v = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} \approx \frac{v}{v_V} = \frac{0,1}{1,8} = 0,055$$

### 3. Diagramme des frigorigènes ( $\log P, h$ )

#### 3.1. Allure du diagramme

Le diagramme des frigorigères ( $\log P, h$ ) représente la pression  $P$ , en échelle logarithmique, en fonction de l'enthalpie massique  $h$ , en échelle linéaire.



*Diagramme des frigorigères de l'eau*

La courbe de saturation est représentée en trait noir épais.

À gauche : réseau de courbes isothermes en traits rouges.

Au centre : réseau de courbes isentropes en traits bleus.

À droite : réseau de courbes isotitres en traits noirs.

#### - Attribution des domaines :

Comme  $\Delta_{vap}h > 0$  donc  $h_V > h_L$ . À gauche  $L$ , sous la courbe de saturation  $L + V$ , à droite  $V$ .

#### - Courbe de saturation :

Les propriétés du liquide saturant se lisent sur la courbe d'ébullition, côté gauche de la courbe de saturation, et celles de la vapeur saturante sur la courbe de rosée, côté droit.

Les courbes d'ébullition et de rosée se rejoignent au point critique  $C$ .

#### 3.2. Enthalpie de vaporisation

On appelle enthalpie de vaporisation  $\Delta_{vap}h$  sous la pression  $P$  la différence d'enthalpie massique entre la vapeur saturante et le liquide saturant sous la même pression  $P$ , la température à considérer étant nécessairement la température de saturation  $T_{sat}(P)$ .

$$\Delta_{vap}h(P) = h_V(P, T_{sat}(P)) - h_L(P, T_{sat}(P))$$

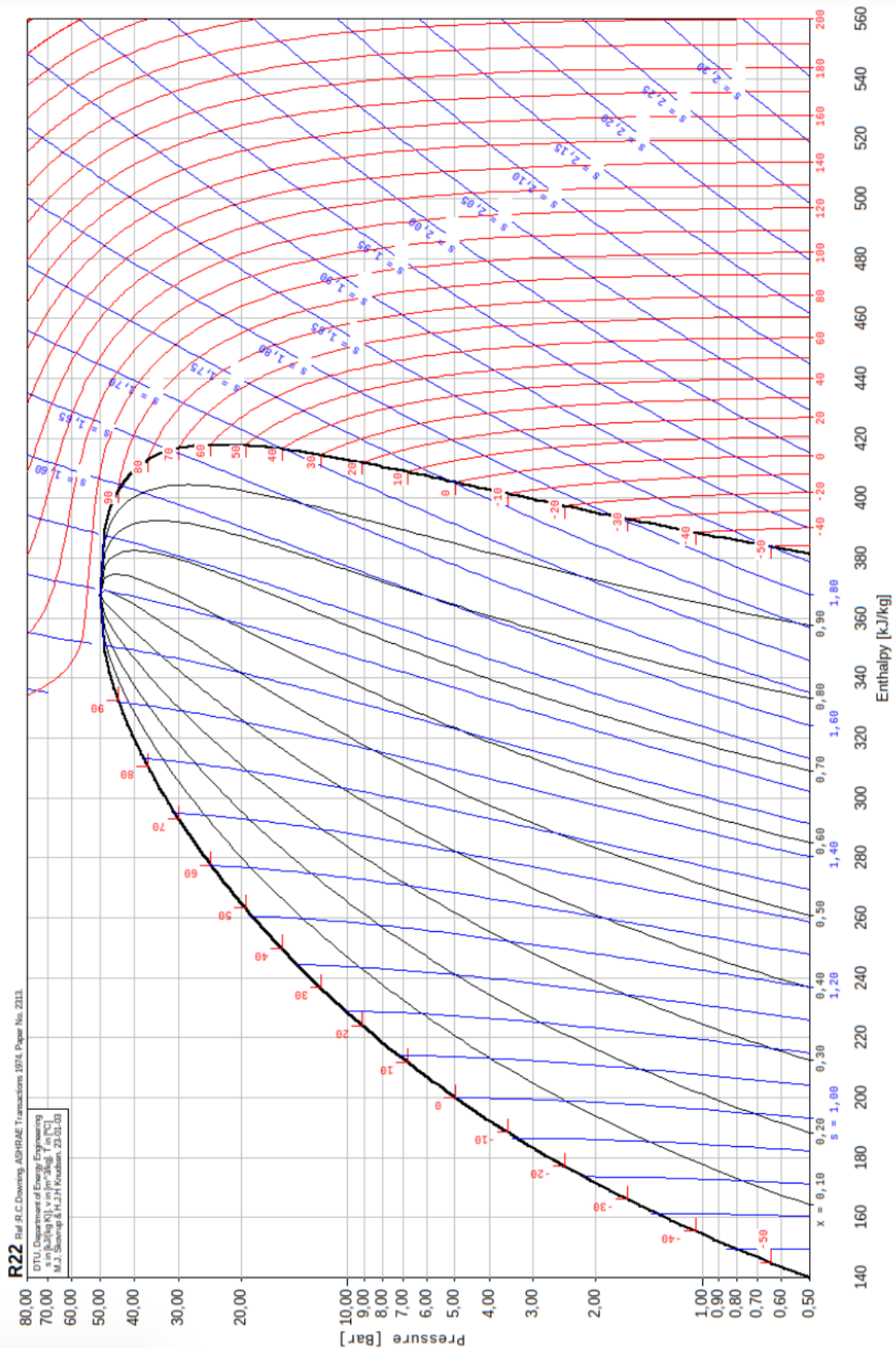
L'enthalpie de vaporisation s'interprète graphiquement dans le diagramme des frigorigères : longueur d'un segment horizontal  $LV$  contenu sous la courbe de saturation.

On fait alors les observations suivantes :

- l'enthalpie de vaporisation est une fonction décroissante de la pression ;
- l'enthalpie de vaporisation s'annule au point critique : comme les deux phases ne sont plus distinguables, elles ont la même enthalpie massique.

### 3.3. Mise en pratique : lecture d'un diagramme réel

Le diagramme des frigorisites du fluide réfrigérant *R22* est représenté sur la figure suivante. Sur un diagramme réel, les graduations peuvent être données sur les axes ou directement sur les courbes. Les courbes « parfaitement » horizontales ou verticales ne sont représentées que par des encoches sur la courbe de saturation.



### Diagramme des frigoris du R22

### Application : Lecture du diagramme des frigorigènes du R22

1. Déterminer l'enthalpie de vaporisation sous 20 bar.

$h_V$  et  $h_L$  se lisent sur la courbe de saturation, l'enthalpie de vaporisation est reliée à la largeur du plateau correspondant :

$$\Delta_{vap}h = h_V - h_L = 419 - 265 = 154 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

2. Déterminer la pression de vapeur saturante à 20 °C.

On repère l'isotherme et on lit la pression du palier de saturation :  $P_{sat} \simeq 9 \text{ bar}$

3. L'entropie de vaporisation à 0 °C en utilisant deux méthodes différentes.

Première méthode : lecture des isentropes,  $\Delta_{vap}s = 1,75 - 1,00 = 0,75 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

Deuxième méthode : passage par l'enthalpie de vaporisation  $\Delta_{vap}h = 405 - 200 = 205 \text{ kJ.kg}^{-1}$  donc  $\Delta_{vap}s = \Delta_{vap}h/T = 0,75 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

4. Déterminer l'état physique et l'enthalpie massique du fluide sous 3 bar et à 50 °C ;

Intersection de l'isobare et de l'isotherme : vapeur sèche, et  $h = 445 \text{ kJ.kg}^{-1}$

## 4. Diagramme entropique ( $T, s$ )

Le diagramme entropique ( $T, s$ ) représente la température en fonction de l'entropie massique.

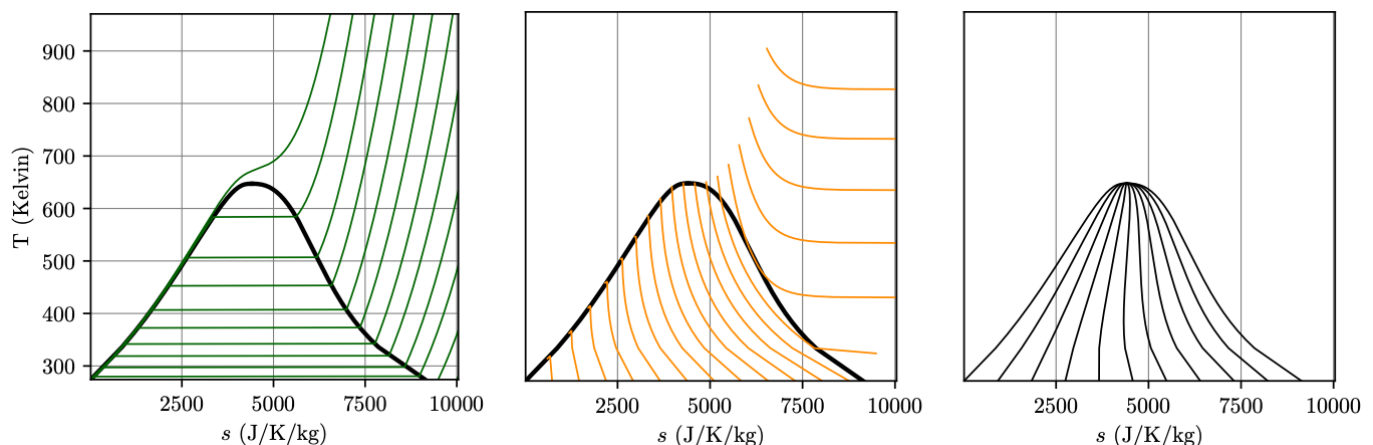


Diagramme entropique de l'eau

La courbe de saturation est représentée en trait noir épais.

À gauche : réseau de courbes isobares en traits verts.

Au centre : réseau de courbes isenthalpes en traits rouges.

À droite : réseau de courbes isotitres en traits noirs.

- Attribution des domaines :

$s_L < s_V$ . À gauche  $L$ , sous la courbe de saturation  $L + V$ , à droite  $V$ .

- Courbe de saturation :

Les propriétés du liquide saturant se lisent sur la courbe d'ébullition, côté gauche de la courbe de saturation, et celles de la vapeur saturante sur la courbe de rosée, côté droit.

Les courbes d'ébullition et de rosée se rejoignent au point critique  $C$ .

## 5. Diagramme de Mollier ou diagramme enthalpique ( $h, s$ )

Le diagramme de Mollier, aussi appelé diagramme enthalpique, représente l'enthalpie massique en fonction de l'entropie massique.

Il est fréquent de se limiter à un diagramme partiel où le point critique est placé sur l'axe des ordonnées. Seule la portion courbe de rosée de la courbe de saturation apparaît alors.

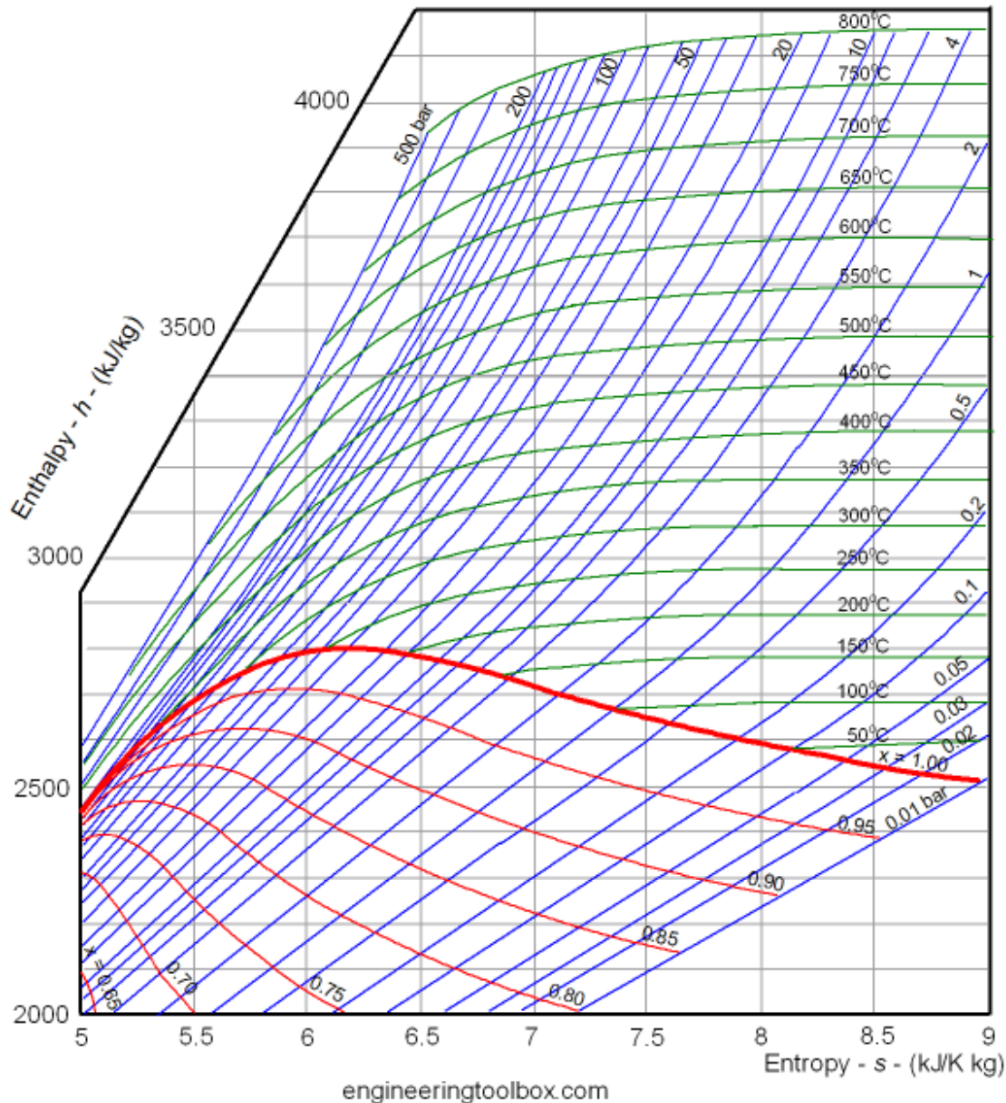


Diagramme de Mollier de l'eau

### Application : Détermination d'une surchauffe

Une vapeur d'eau surchauffée ( $P_1 = 15 \text{ bar}$ ,  $T_1 = 325 \text{ °C}$ ) subit une détente adiabatique réversible jusqu'à la pression  $P_2 = 0,1 \text{ bar}$ .

1. Représenter la transformation sur le diagramme de Mollier représenté.

Verticale descendante (entropie constante  $s \approx 7 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

2. Déterminer  $T_2$  et le titre en vapeur  $x_2$ .

Température de saturation :  $T_2 = 50 \text{ °C}$ ,  $x_2 = 85 \%$ .

3. On appelle surchauffe la différence de température entre la vapeur surchauffée et la vapeur saturante sèche à la même pression. Déterminer la surchauffe initiale.

On place le point V sur l'isobare  $P = P_1$  et on lit une température de  $200 \text{ °C}$  : la surchauffe initiale est d'environ  $125 \text{ °C}$ .