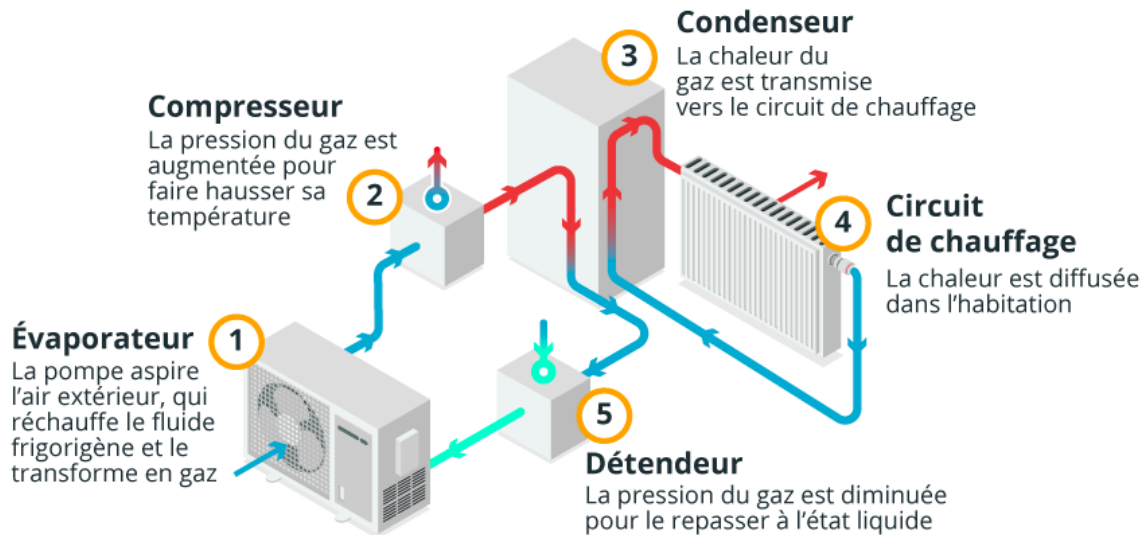


Chapitre : 3.2 Diagrammes d'état des fluides réels purs

Partie : 3 Thermodynamique appliquée aux machines thermiques

Mise en contexte

L'illustration ci-dessous est un schéma de principe expliquant le fonctionnement d'une pompe à chaleur.



On remarque à la lecture de ce schéma que la base du fonctionnement d'installations thermiques telles qu'une pompe à chaleur est la circulation de fluide à travers différents éléments provoquant leurs transformations. Ces divers fluides (air, fluide frigorigène, eau ...) subissent alors des changements de température, de pression, sont vaporisés ou liquéfiés.

L'étude du comportement de différents fluides permet alors de concevoir ce type d'installation. En TSI-1 vous avez déjà étudié quelques modèles de comportement idéalisé d'un fluide :

- celui du gaz parfait à l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits
- ou du liquide incompressible qui ne suit que des transformations isochores

Ces modèles parfaits ne permettent pas de décrire notamment les vaporisations ou liquéfactions d'un fluide, ni son comportement proches des conditions de changement d'état.

Ces situations étant à la base du fonctionnement des installations thermiques nous devons donc étudier des fluides réels. Nous présenterons dans ce chapitre les diagrammes d'état qui constituent un outil efficace dans ce cas.

Sur la page suivante est représenté avec ses mesures associées un dispositif expérimental d'étude du SF_6 permettant de d'obtenir un de ses diagrammes d'état.

Tracé expérimental des isothermes du SF₆

p / MPa

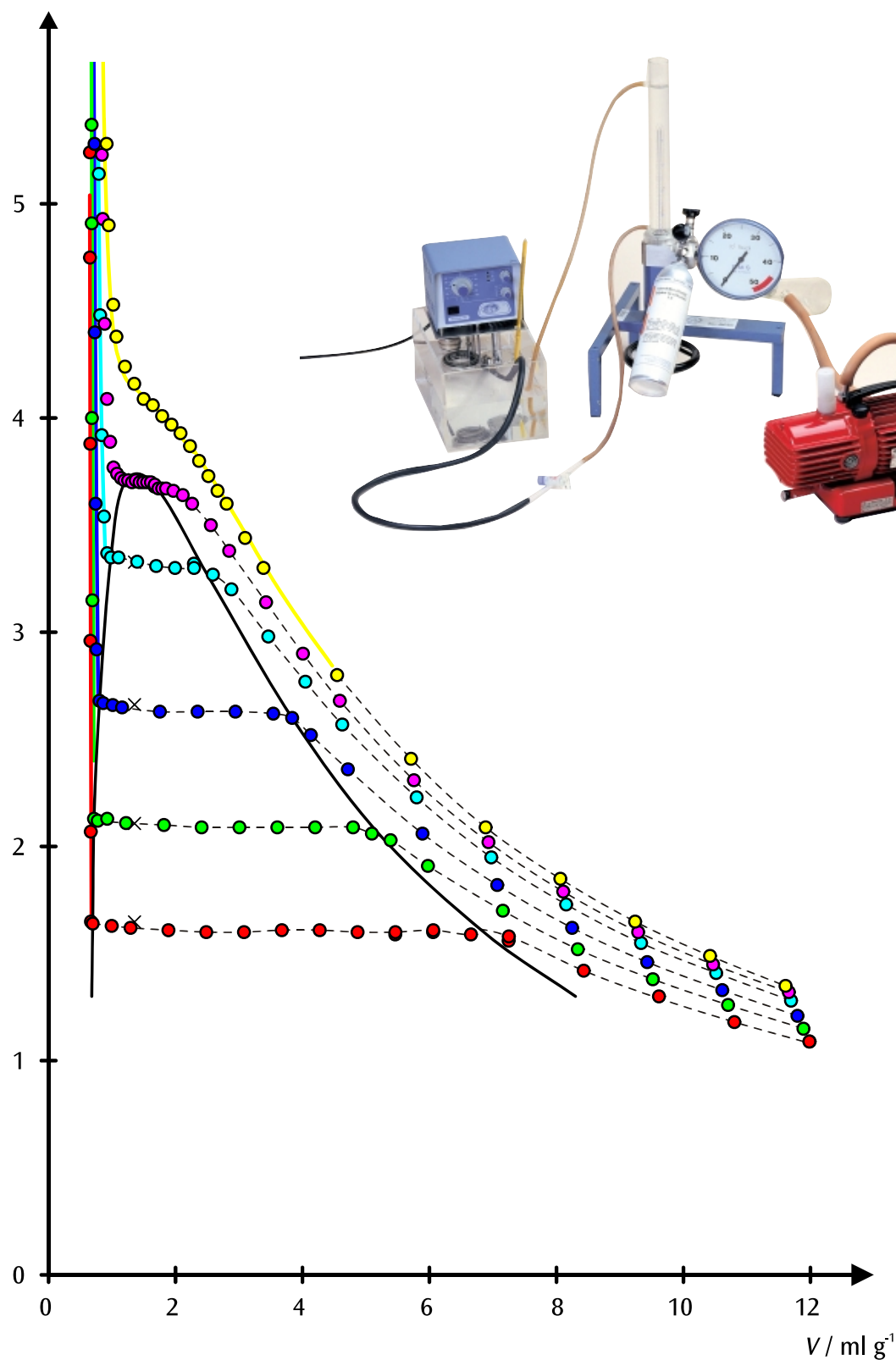
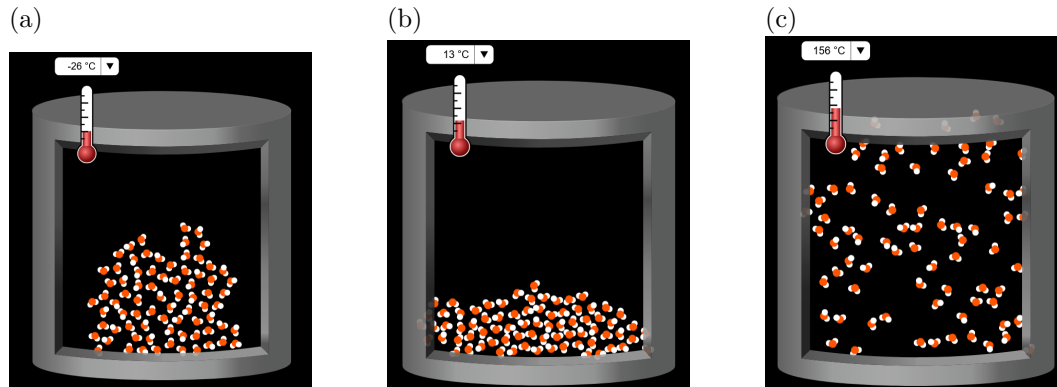


Diagramme pV de SF₆, mesuré avec l'appareil d'analyse du point critique
valeurs mesurées à 10°C (●), 20°C (●), 30°C (●), 40°C (●), 45°C (●) et 50°C (●),
(—) Ligne de séparation du mélange liquide-gaz, (x) valeurs de référence tirées de [1] pour la pression de la
vapeur,
Valeurs de référence tirées de [2] pour la pression du liquide à 10°C (—), 20°C (—), 30°C (—), 40°C
(—)
et 50°C (—)

1 Changement d'état des corps purs

1.1 Phases des corps purs

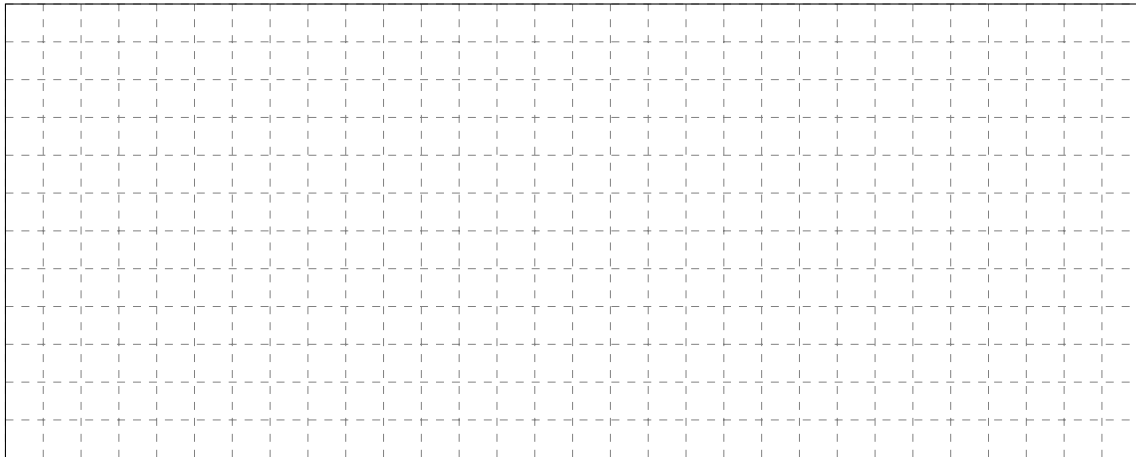


Phases d'un corps pur Représentation schématique du corps pur H_2O sous trois phases (a) Solide : macroscopiquement il possède une forme propre / microscopiquement les molécules sont organisées afin d'effectuer des liaisons hydrogènes, (b) Liquide : macroscopiquement il n'a pas de forme propre et occupe une partie du volume à sa disposition / microscopiquement les molécules sont en contact mais sans ordre particulier, (c) Gaz : macroscopiquement il n'a pas de forme propre et occupe la totalité du volume à sa disposition / microscopiquement les molécules sont éloignées les unes des autres et sans ordre particulier.

Définition 1 *Corps pur*

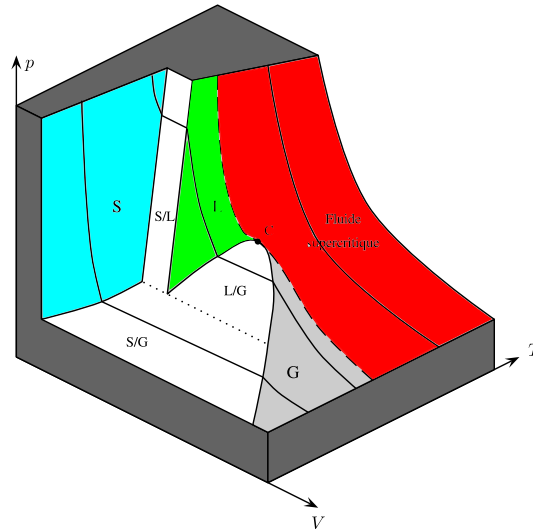
Un corps pur est un système constitué d'une seule espèce chimique (une seule molécule) mais pouvant exister sous différentes phases.

Remarques 1 *L'eau liquide pure est-elle un corps pur ? Et lorsqu'elle est en ébullition ? L'air pur et le pur jus d'orange sont-ils des corps purs ?*



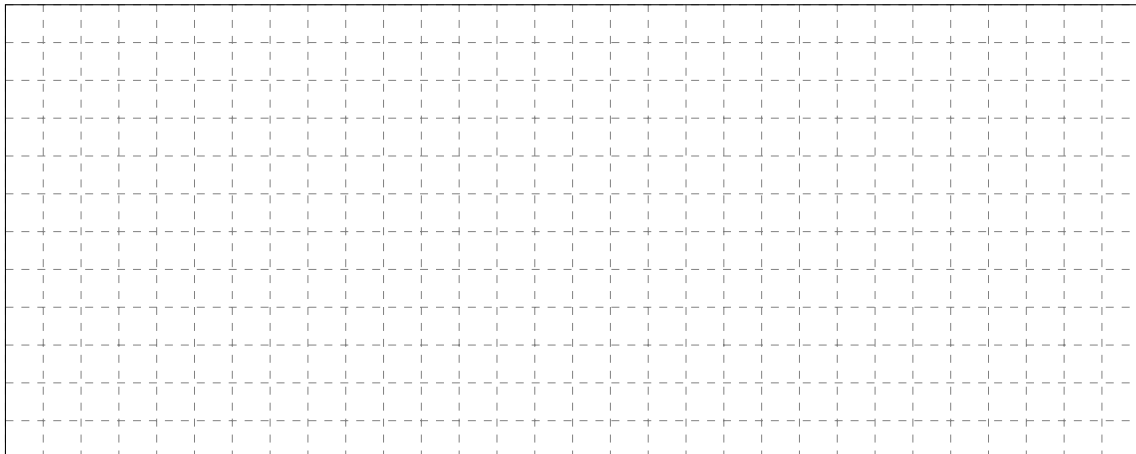
Un corps pur qui comporte microscopiquement un très grand nombre de molécules ($\approx \mathcal{N}_A \approx 10^{23}$) se résume macroscopiquement à seulement 3 nombres. En effet, l'état d'un corps pur peut être déterminé par un jeu de uniquement 3 variables : sa pression p , son volume V et sa température T , que l'on retrouve dans une équation d'état par exemple.

On peut alors tracer sur un diagramme les combinaisons possibles de ces trois variables p , V et T .



Phases sur un diagramme (p, V, T) 3D d'un corps pur Les trois fonction d'état p , V , et T d'un corps pur ne sont pas indépendantes, seule les valeurs se trouvant sur une surface correspondent à un état possible du corps pur. Nous pouvons repérer pour chaque valeurs de (p, V, T) la ou les phases dans lesquelles est observé le corps pur.

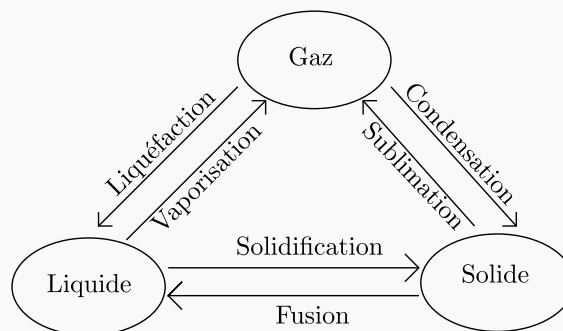
Remarques 2 Quelles sont les portions de la surface continues ? A quoi correspondent-elles ? A quoi correspondent les discontinuités, y-a-t-il une exception ? Comment qualifie-t-on un corps pur entre ces discontinuités ? Dans le cas d'un fluide quelle partie étudions nous ?



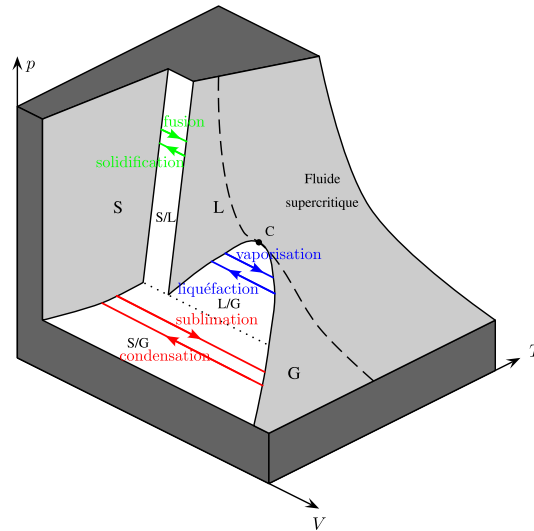
Définition 2 *Changement d'état*

On appelle changement d'état (ou transition de phase) la transformation thermodynamique d'un corps pur d'un état (ou phase) à un autre.

Ces changements d'état sont dénommés :

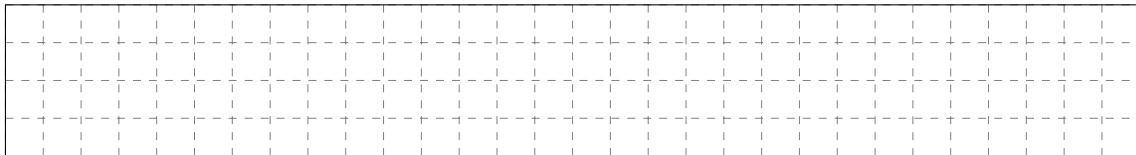


Sur un diagramme d'état nous pouvons représenter naturellement les transformations thermodynamiques allant d'un état à l'autre.



Changement d'état sur un diagramme (p, V, T) 3D d'un corps pur Les transitions de phases peuvent être représentées sur un diagramme (p, V, T) par un chemin reliant les deux phases correspondantes.

Remarques 3 Quelles sont les transitions de phases pour un fluide ? Peut-on visualiser celle avec un fluide super-critique ?



Applications 1 Phases des corps purs :

A l'aide de la surface (p, V, T) suivante :

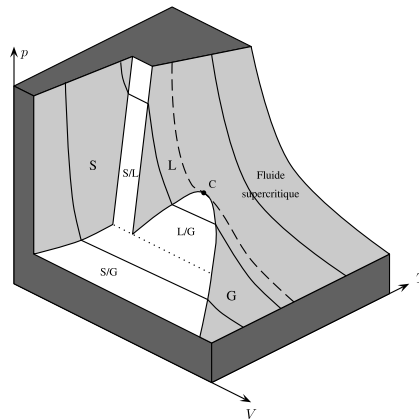
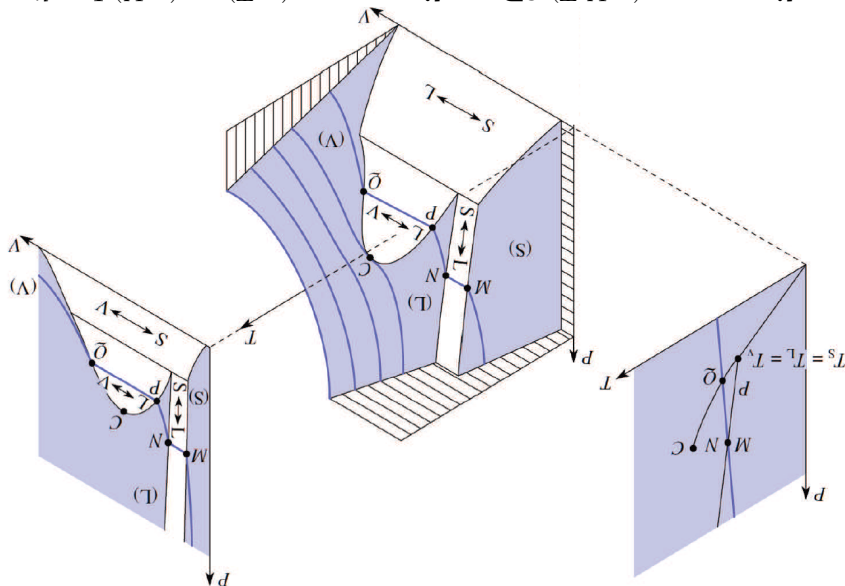


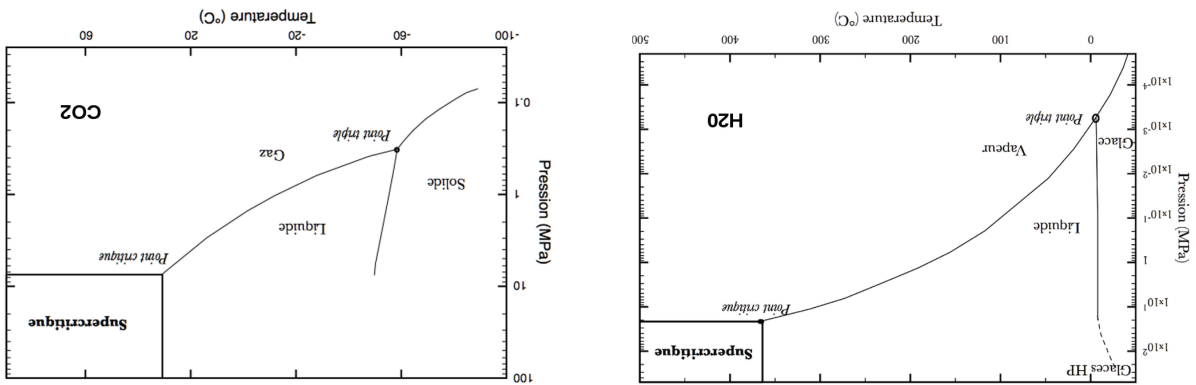
Diagramme p-V-T

- Q1.** Tracez en projection les diagrammes (p, T) et (p, V) , en représentant l'allure des frontières entre régions (solide, liquide, gaz).
- Q2.** Repérez les points particuliers sur un diagramme (p, T) .
- Q3.** Pour l'eau on donne :
 - le point triple ($p_T = 0,006 \text{ atm}$, $T_T = 0,01 \text{ °C}$),
 - le point de fusion à pression ambiante ($p_f = 1 \text{ atm}$, $T_f = 0 \text{ °C}$),
 - le point d'ébullition à pression ambiante ($p_e = 1 \text{ atm}$, $T_e = 100 \text{ °C}$),
 - le point critique ($p_c = 218 \text{ atm}$, $T_c = 374 \text{ °C}$),
 représentez le diagramme (p, T) de l'eau. Quelle est sa spécificité ?
- Q4.** En déduire la forme de la surface (p, V, T) 3D de l'eau.

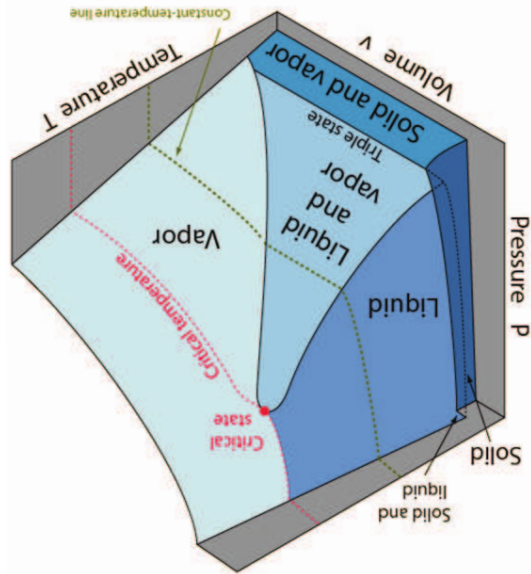
Projection d'un diagramme (p, V, T) 3D en diagramme (p, T) et (p, V) Les diagrammes usuels (p, T) et (p, V) sont des projections exploitables de l'ensemble des états d'un corps pur.



Diagrammes (p, T) de l'eau et du dioxyde de carbone Tracé des diagrammes (p, T) dans le cas usuel à droite comme le corps pur CO_2 et le cas particulier de l'eau à gauche. Les courbes représentées sont les graphiques des pressions d'équilibre entre deux phases.



Cas particulier du diagramme (p, V, T) 3D de l'eau Surface (p, V, T) pour l'eau qui se trouve être un cas particulier dans la partie Solide+Liquide.



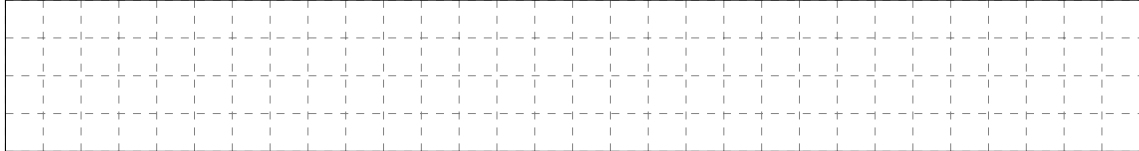
1.2 Grandeurs de changement d'état

Définition 3 Température et pression d'équilibre

Lors d'un changement d'état (ou transition de phase) la température et la pression d'un corps pur sont reliés, on parle de température ou de pression d'équilibre.

$$p = p_{\text{eq}}(T) \text{ ou } T = T_{\text{eq}}(p) \quad (1)$$

Remarques 4 Dans quel diagramme et comment pouvons nous obtenir le graphique de $p_{\text{eq}}(T)$?



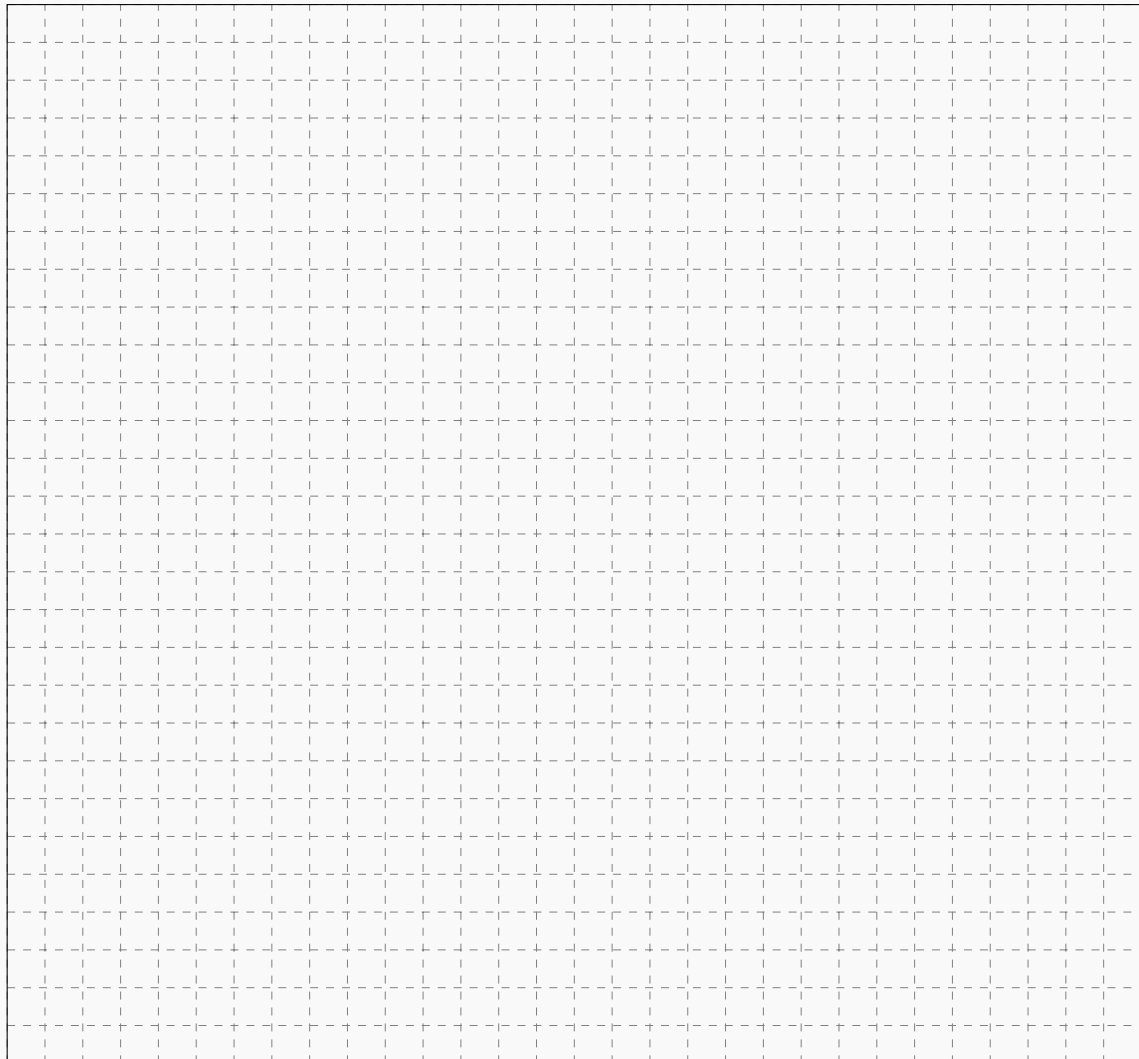
Propriétés 1 Pression de vapeur saturante

Pour les changements d'état entre liquide et gaz, la pression d'équilibre est appelée pression de vapeur saturante :

$$p = p_{\text{sat}}(T) \quad (2)$$

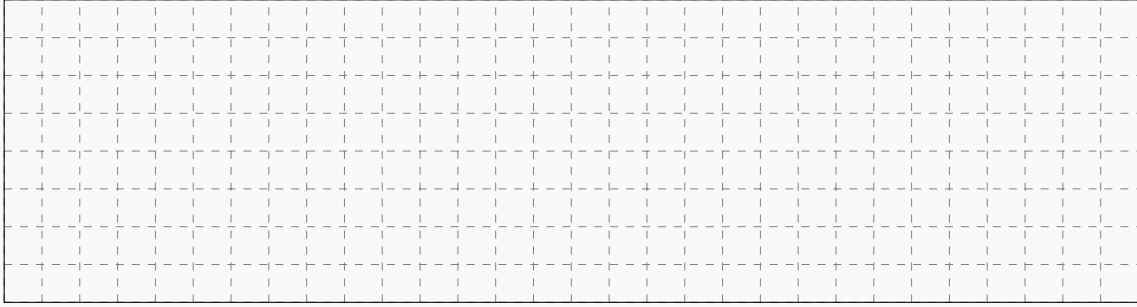
L'expression de la pression de vapeur saturante peut être déterminée à l'aide de l'égalité des potentiels chimiques entre les phases liquide et gaz :

$$\mu_G(T, p_{\text{sat}}) = \mu_L(T, p_{\text{sat}}) \quad (3)$$



Propriétés 2 *Changement d'états isobare et isotherme*

Lors d'une transition de phase, si la transformation est isobare alors elle est aussi isotherme et réciproquement.



Définition 4 *Enthalpie massique de changement d'état*

On appelle enthalpie massique de changement d'état (ou chaleur latente) la différence des enthalpies massiques des deux états initiaux et finaux de la transformation de changement d'état d'un corps pur à une température T fixée :

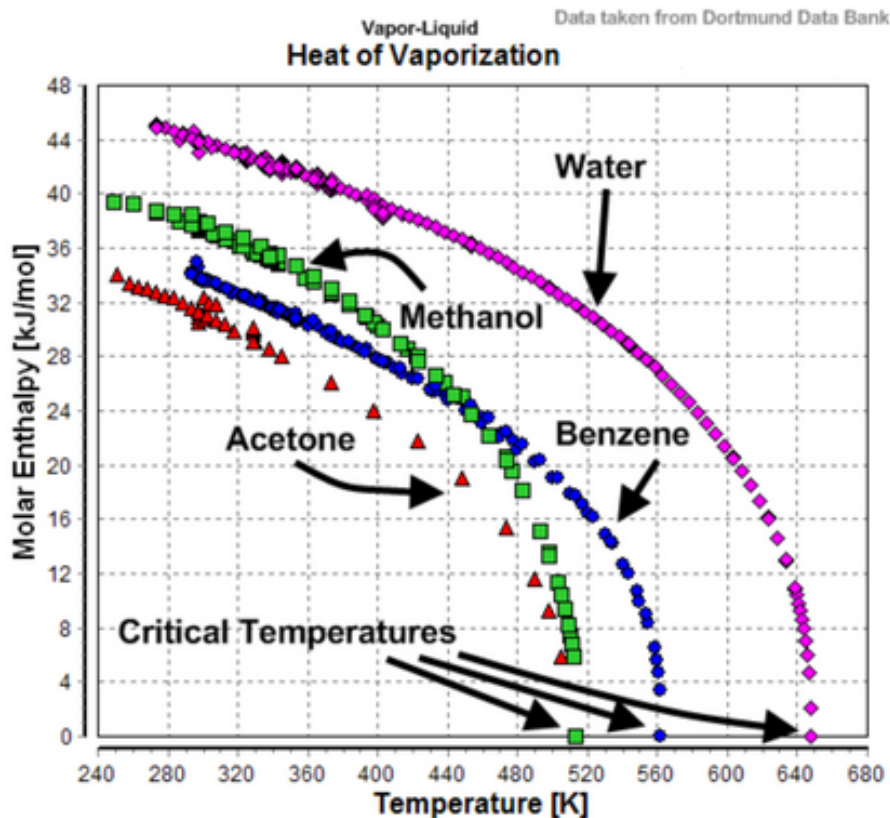
$$\Delta_{\text{chgt d'etat}} h(T) = h_{\text{etat2}}(T) - h_{\text{etat1}}(T) \quad (4)$$

Pour la vaporisation de l'eau à 100 °C :

$$\Delta_{\text{vap}} h_{\text{H}_2\text{O}}(100^\circ\text{C}) = 2.10^3 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad (5)$$

Au point critique de température T_C la transition de phase est continue donc :

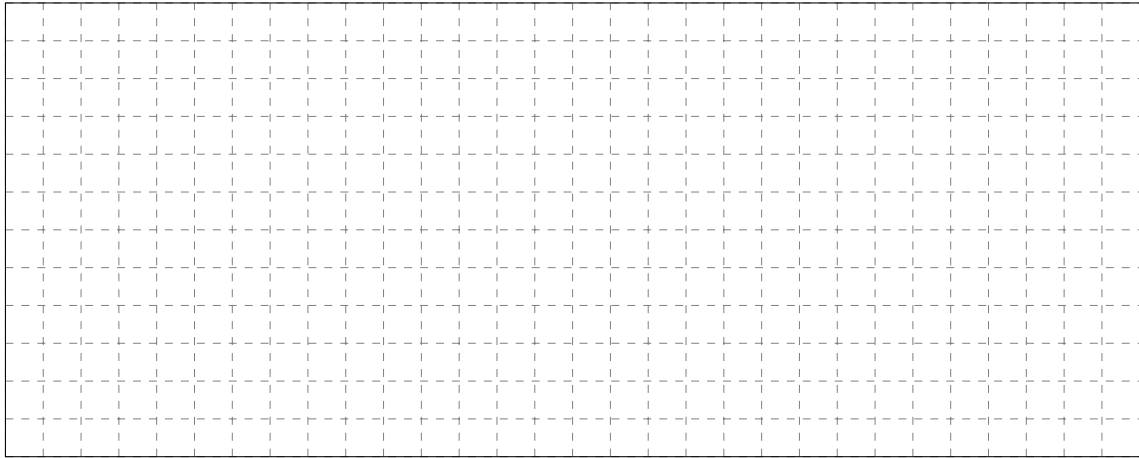
$$\Delta_{\text{vap}} h(T_C) = 0 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad (6)$$



Enthalpie de vaporisation Courbes d'évolution de l'enthalpie de vaporisation molaire $\Delta_{\text{vap}} h_M$ en fonction de la température T comprise entre la température du point triple et du point critique. On peut facilement relier l'enthalpie de vaporisation massique à celle molaire par multiplication par la masse molaire M du corps pur considéré : $\Delta_{\text{vap}} h_M = M \times \Delta_{\text{vap}} h$.

Remarques 5 Pour l'eau on donne les informations suivantes : $h_G(50\text{ }^\circ\text{C}) = 2587\text{ kJ.kg}^{-1}$, $h_G(100\text{ }^\circ\text{C}) = 2671\text{ kJ.kg}^{-1}$, $h_L(50\text{ }^\circ\text{C}) = 208\text{ kJ.kg}^{-1}$, $h_L(100\text{ }^\circ\text{C}) = 418\text{ kJ.kg}^{-1}$, ces données sont-elles cohérentes avec le graphique ?

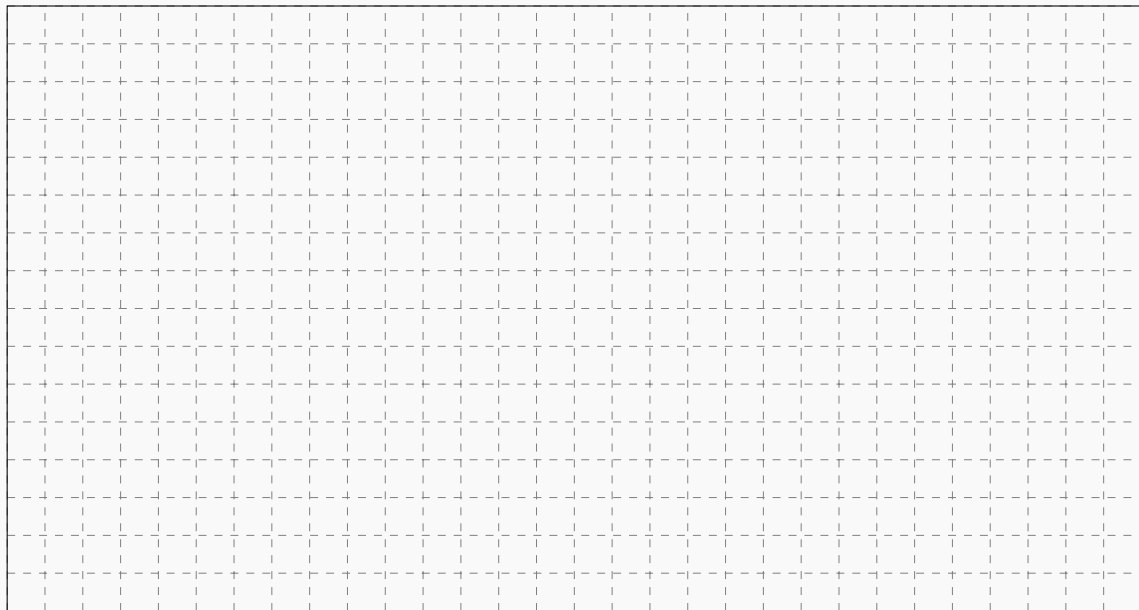
Pourquoi les pressions ne sont pas indiquées sur le graphique ? Quelle est la plage de température pour laquelle on peut tracer $\Delta_{\text{vap}}h$?



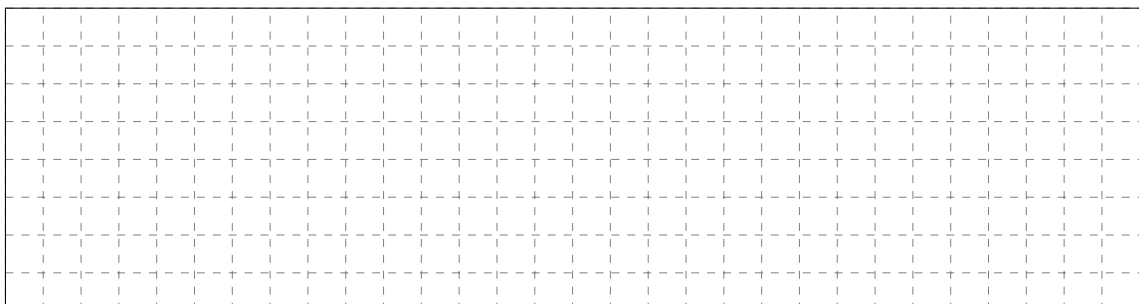
Propriétés 3 Énergie récupérable

Soit la liquéfaction isobare d'une masse m de fluide au repos soumis uniquement aux forces de pression, alors le transfert thermique maximum récupérable est :

$$Q = m\Delta_{\text{liq}}h(T) \quad (7)$$



Remarques 6 Quels sont les signes de l'énergie récupérable et de l'enthalpie massique de liquéfaction $\Delta_{\text{liq}}h$? Justifiez l'adjectif "récupérable".



Définition 5 *Entropie massique de changement d'état*

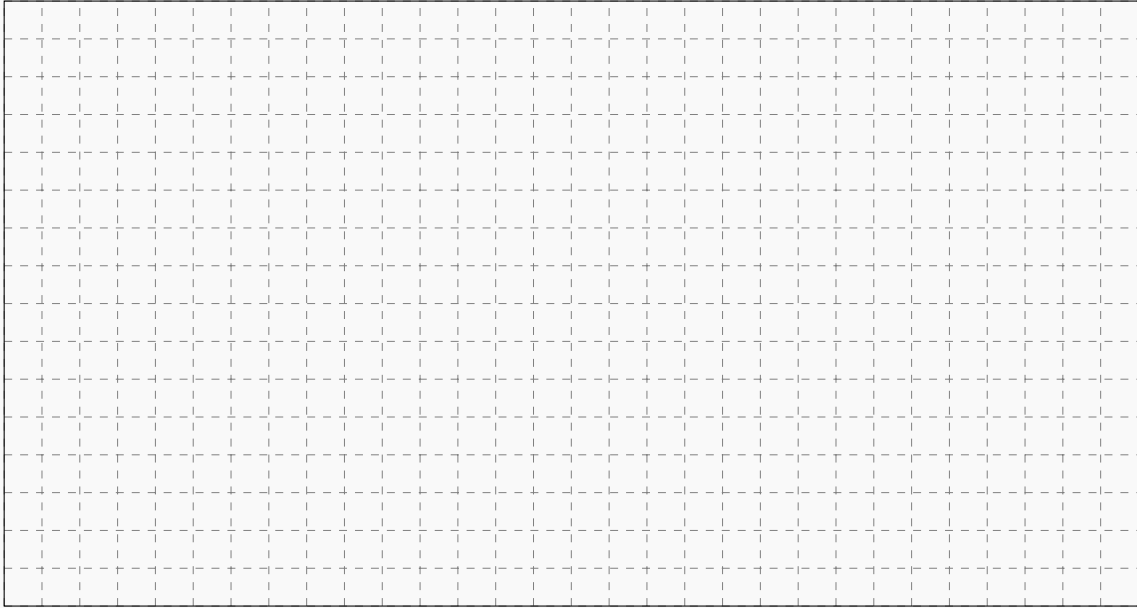
On appelle entropie massique de changement d'état la différence des entropies massiques des deux états initiaux et finaux de la transformation de changement d'état d'un corps pur à une température T fixée :

$$\Delta_{\text{chgt d etat}} s(T) = s_{\text{etat2}}(T) - s_{\text{etat1}}(T) \quad (8)$$

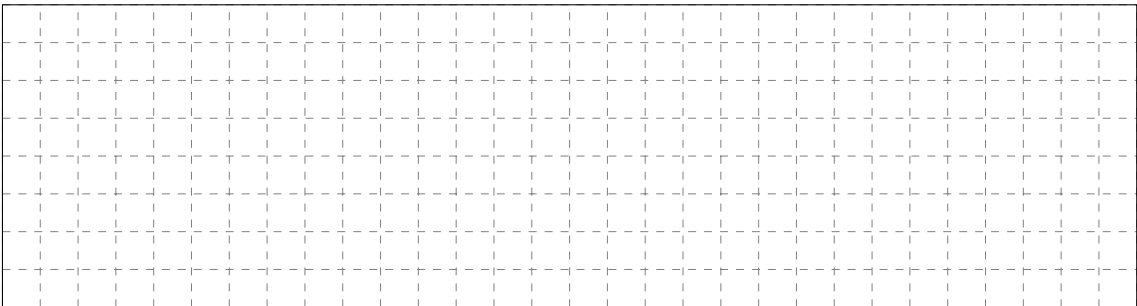
Propriétés 4 *Lien entropie et enthalpie massique de changement d'état*

Lors du changement d'état isotherme à la température T d'un corps pur diphasé, enthalpie massique de changement d'état et entropie massique de changement d'état sont reliés par :

$$\Delta_{\text{chgt d etat}} h(T) = T \Delta_{\text{chgt d etat}} s(T) \quad (9)$$



Remarques 7 Quelles sont les entropies massiques de vaporisation de l'eau à 50°C et à 100°C ? Que peut-on dire des signes des enthalpies et entropies massiques de changement d'état?

**Définition 6** *Titre massique*

Pour un corps pur sous plusieurs phase, on définit le titre massique comme le rapport de la masse du corps pur présente dans l'état considéré sur la masse totale de corps pur.

Il y a donc un titre massique en gaz : $x_G = \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{total}}}$, en liquide : $x_L = \frac{m_{\text{liquide}}}{m_{\text{total}}}$, en solide :

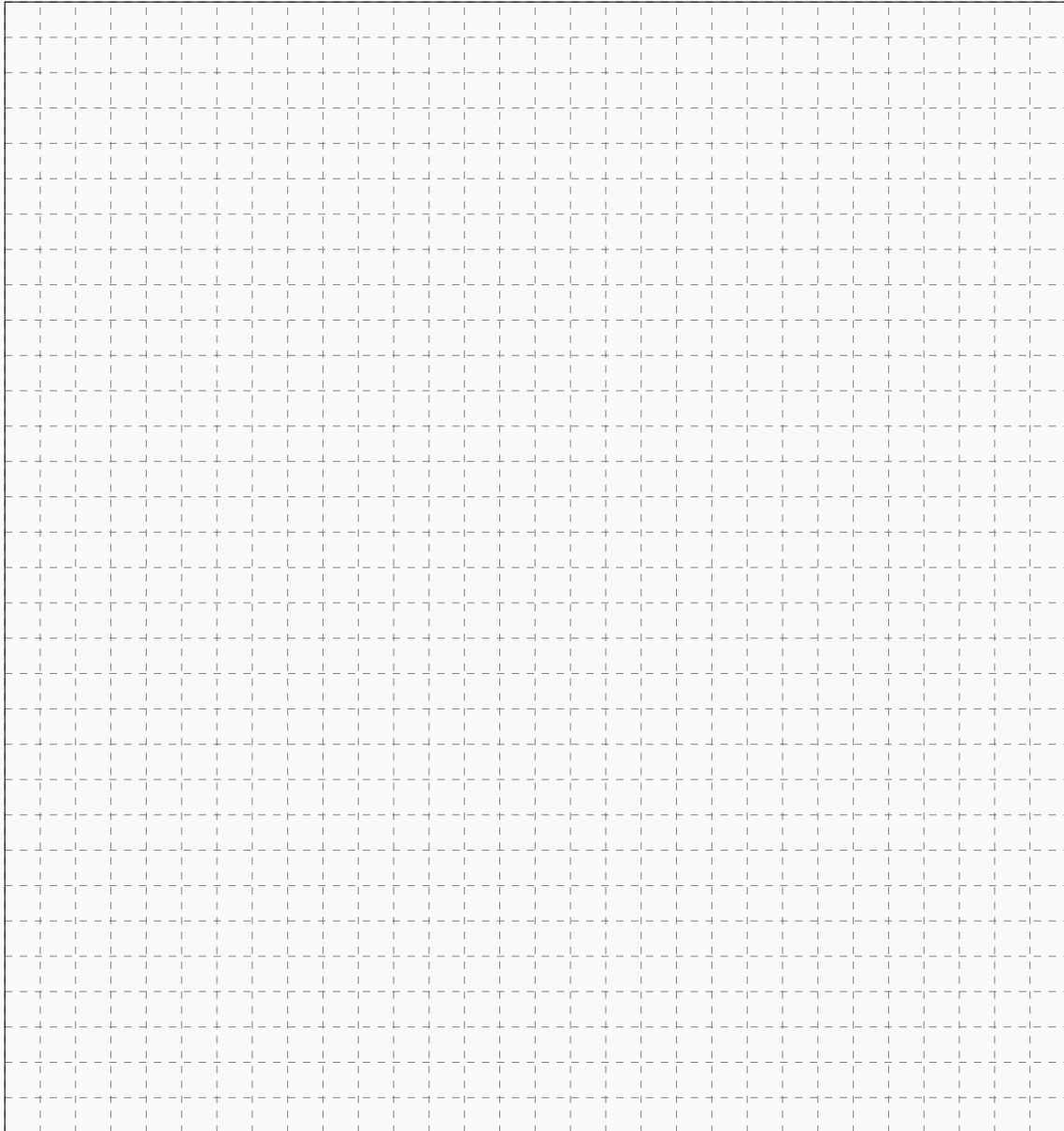
$$x_S = \frac{m_{\text{solide}}}{m_{\text{total}}}$$

Pour un corps pur fluide, il y a deux phases L et G, on étudie alors seulement les titres massiques x_G et x_L .

Propriétés 5 Règles des moments

Pour un fluide pur diphasé,

- les titres massiques en gaz et liquide sont reliés par $x_G + x_L = 1$
- les titres massiques sont reliés aux volumes massiques par
$$x_G = \frac{v_{\text{total}} - v_L}{v_G - v_L} \text{ et } x_L = \frac{v_G - v_{\text{total}}}{v_G - v_L}$$
- les titres massiques sont reliés aux enthalpies massiques par
$$x_G = \frac{h_{\text{total}} - h_L}{h_G - h_L} \text{ et } x_L = \frac{h_G - h_{\text{total}}}{h_G - h_L}$$
- les titres massiques sont reliés aux entropies massiques par
$$x_G = \frac{s_{\text{total}} - s_L}{s_G - s_L} \text{ et } x_L = \frac{s_G - s_{\text{total}}}{s_G - s_L}$$
- les grandeurs massiques peuvent se déduire des titres massiques par
$$h_{\text{tot}} = h_L + x_G \Delta_{\text{vap}} h \text{ et } s_{\text{tot}} = s_L + x_G \Delta_{\text{vap}} s$$



Applications 2 Grandeurs de changement d'état

Dans l'hypothèse d'un corps pur diphasé comprenant un gaz parfait de potentiel chimique $\mu_G(T, p) = \mu_G(T, p^\circ) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$ et un liquide incompressible de potentiel chimique $\mu_L(T, p) = \mu_L(T, p^\circ)$.

Q1. Déterminer une expression de $p_{\text{sat}}(T)$ en fonction de $\mu_G^\circ(T) = \mu_G(T, p^\circ)$ et $\mu_L^\circ(T) = \mu_L(T, p^\circ)$.

On place du linge à sécher dans une chambre de volume $V = 25 \text{ m}^3$ fenêtre fermée. On suppose que la vapeur d'eau est un gaz parfait et que l'on peut négliger le volume massique du liquide comparé à celui du gaz $v_L \ll v_G$.

On donne $p_{\text{sat}}(25^\circ\text{C}) = 3 \text{ kPa}$. On remarque que linge est alourdi d'une masse $m_{\text{eau}} = 1 \text{ kg}$ à la sortie du lave linge.

Q2. Déterminez le titre massique en vapeur d'eau à l'équilibre dans la pièce.

Q3. Quel transfert thermique minimal y a-t-il eu entre la pièce et le linge lors de son séchage partiel ?

Q4. Quelle vitesse aurait la masse d'eau m_{eau} , si l'énergie correspondant au transfert thermique durant l'évaporation était apportée sous forme d'énergie cinétique ?

2 Diagrammes thermodynamiques

2.1 Diagramme de Clapeyron

Dans le diagramme (p, V, T) 3D l'ensemble des états possibles se répartissent sur une surface, donc deux paramètres peuvent suffire à étudier les transformations du fluide. Une première projection est sur les axes (p, V) .

Définition 7 Diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron ou (p, v) est un diagramme thermodynamique dont l'axe des ordonnées est la pression p du système et l'axe des abscisses le volume massique v du système. Chaque point de ce diagramme correspond à au moins un état du système.

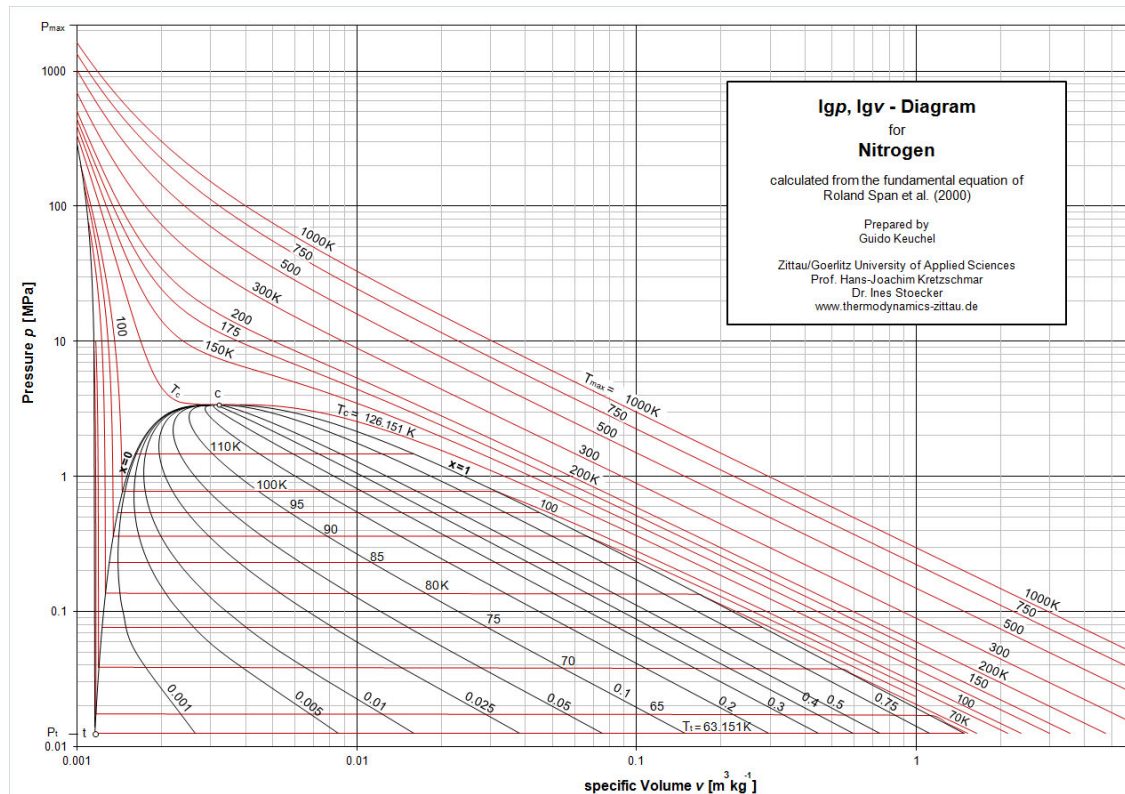
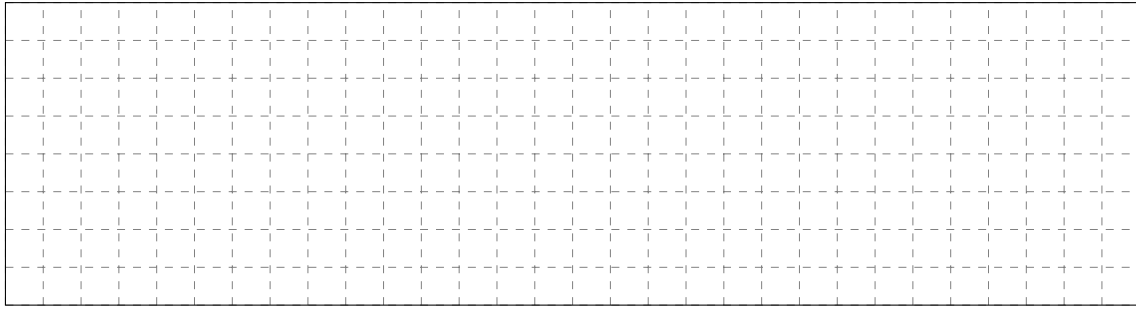


Diagramme de Clapeyron Diagramme (p, v) en échelle logarithmique du diazote. Les courbes isothermes sont représentées en rouge et les courbes isotitres en noir.

Remarques 8 Quelles sont les zones de stabilité : Liquide, Gaz, Superfluide, coexistence Liquide & Gaz ?

On appelle courbes de saturation les courbes délimitant le domaine de coexistence. Identifiez la courbe d'ébullition correspondant à l'apparition de la première bulle, la courbe de rosée correspondant à l'apparition de la première goutte, et le point critique.

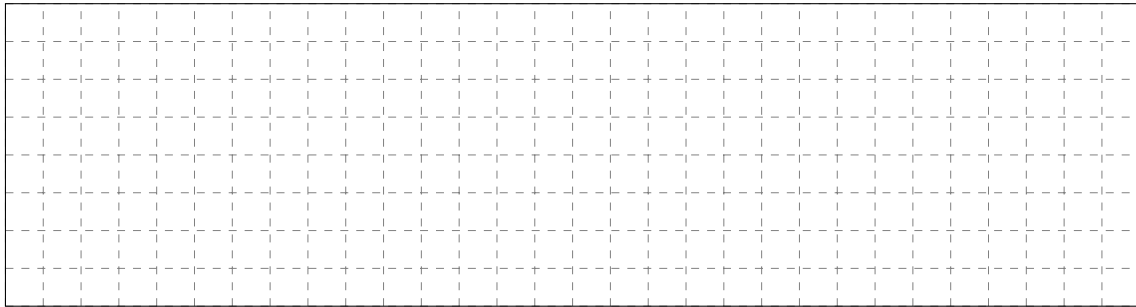


Définition 8 Courbe isotherme

Une courbe isotherme est un ensemble de point correspondant à un état de pression p et de volume massique v variables mais de même température T fixée.

Cet ensemble de point prend la forme d'une ligne continue dans un diagramme.

Remarques 9 Quelle est la forme des courbes isothermes sur le diagramme de Clapeyron ?



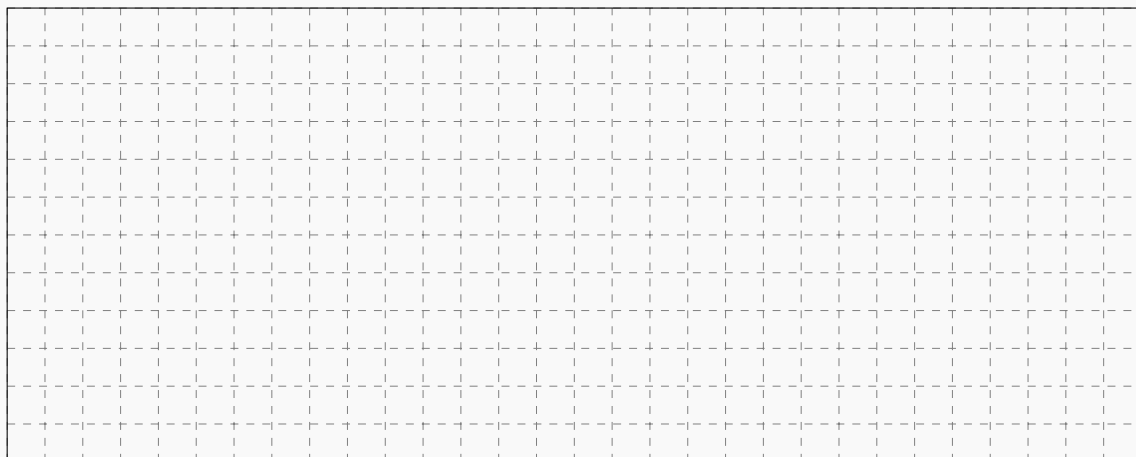
Propriétés 6 Equations de courbes isothermes

Dans un diagramme de Clapeyron (p, v) , une courbe isotherme passe par les régions liquide incompressible, mélange liquide+gaz, gaz parfait pour lesquelles on peut donner une équation :

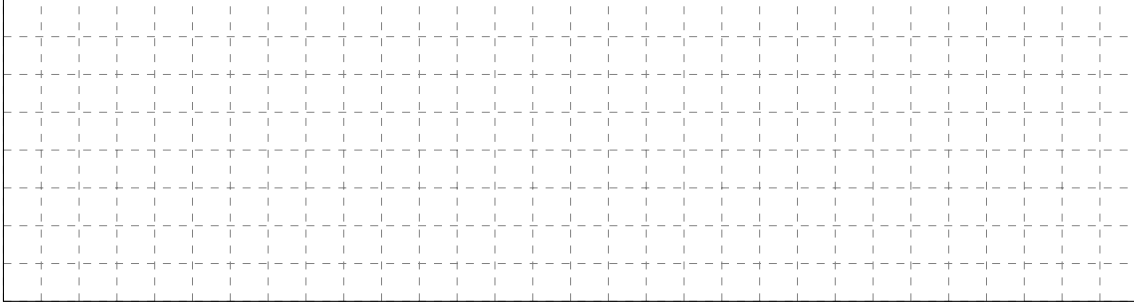
$$\text{liquide incompressible} \Rightarrow v = \text{cte}$$

$$\text{mélange liquide + gaz} \Rightarrow p = \text{cte}$$

$$\text{gaz parfait} \Rightarrow p = \frac{\text{cte}}{v}$$



Remarques 10 Comment identifier sur un diagramme de Clapeyron si un fluide peut être approximé par un gaz parfait ? un liquide incompressible ? un mélange liquide & gaz ?



Définition 9 Courbe isentropique

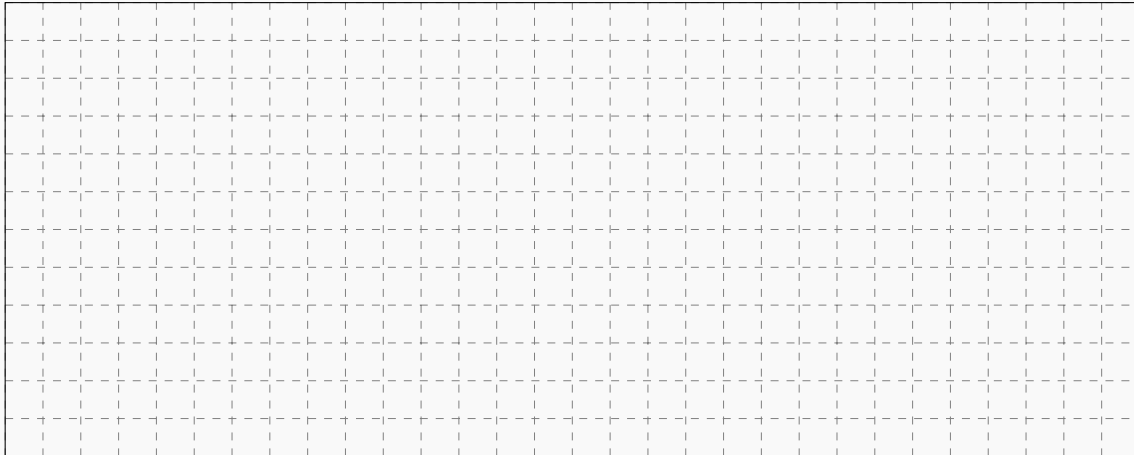
Une courbe isentropique est un ensemble de point correspondant à un état de pression p et de volume massique v variables mais de même entropie massique s fixée.
Cet ensemble de point prend la forme d'une ligne continue dans un diagramme.

Propriétés 7 Equation de courbe isentropique

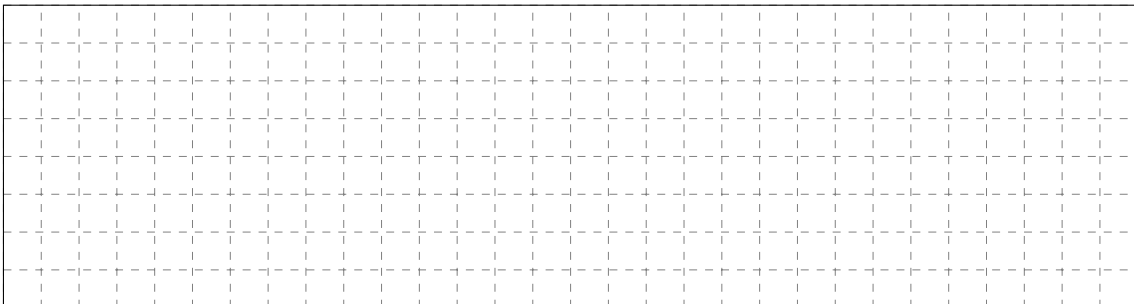
Dans un diagramme de Clapeyron (p, v) , une courbe isentropique passe par les régions liquide incompressible, gaz parfait pour lesquelles on peut donner une équation :

$$\text{liquide incompressible} \Rightarrow v = \text{cte} \quad (10)$$

$$\text{gaz parfait} \Rightarrow p = \frac{\text{cte}}{v^\gamma} \quad (11)$$

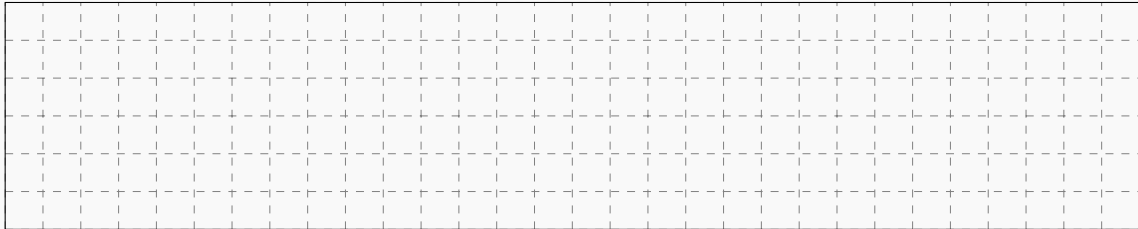
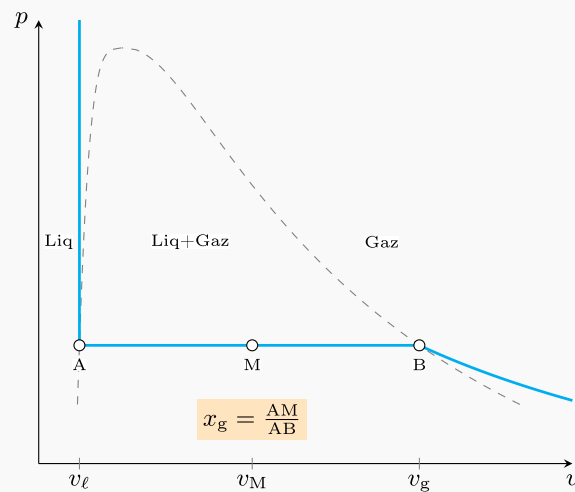


Remarques 11 Comparez pour un gaz parfait les courbes isothermes et isentropiques.



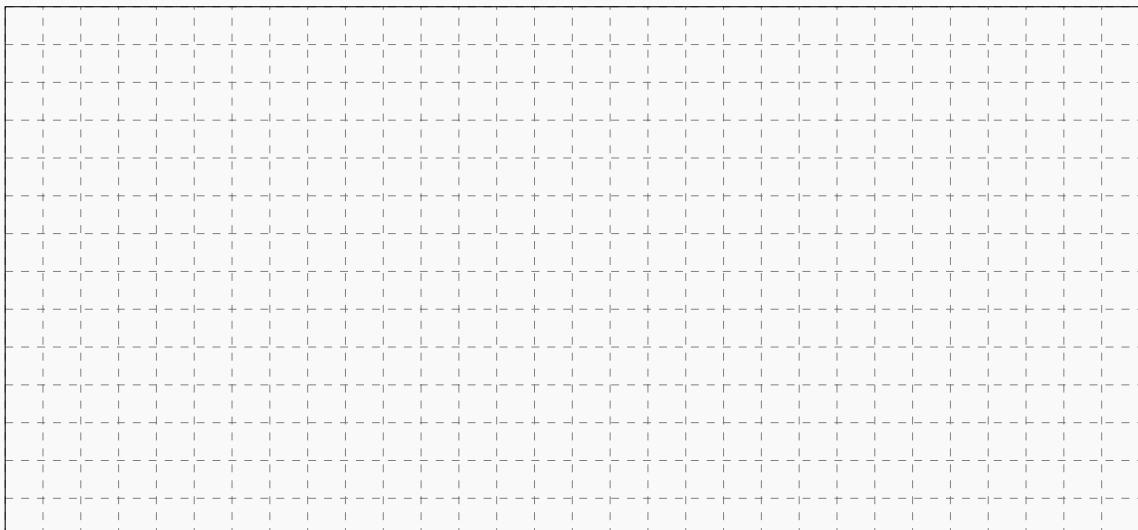
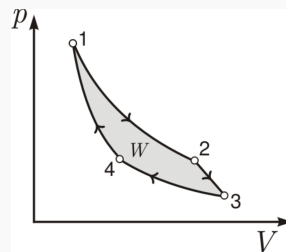
Propriétés 8 Règle des moments graphique

Le titre massique d'un mélange liquide & gaz peut être déterminé graphiquement à l'aide d'un diagramme de Clapeyron comme :



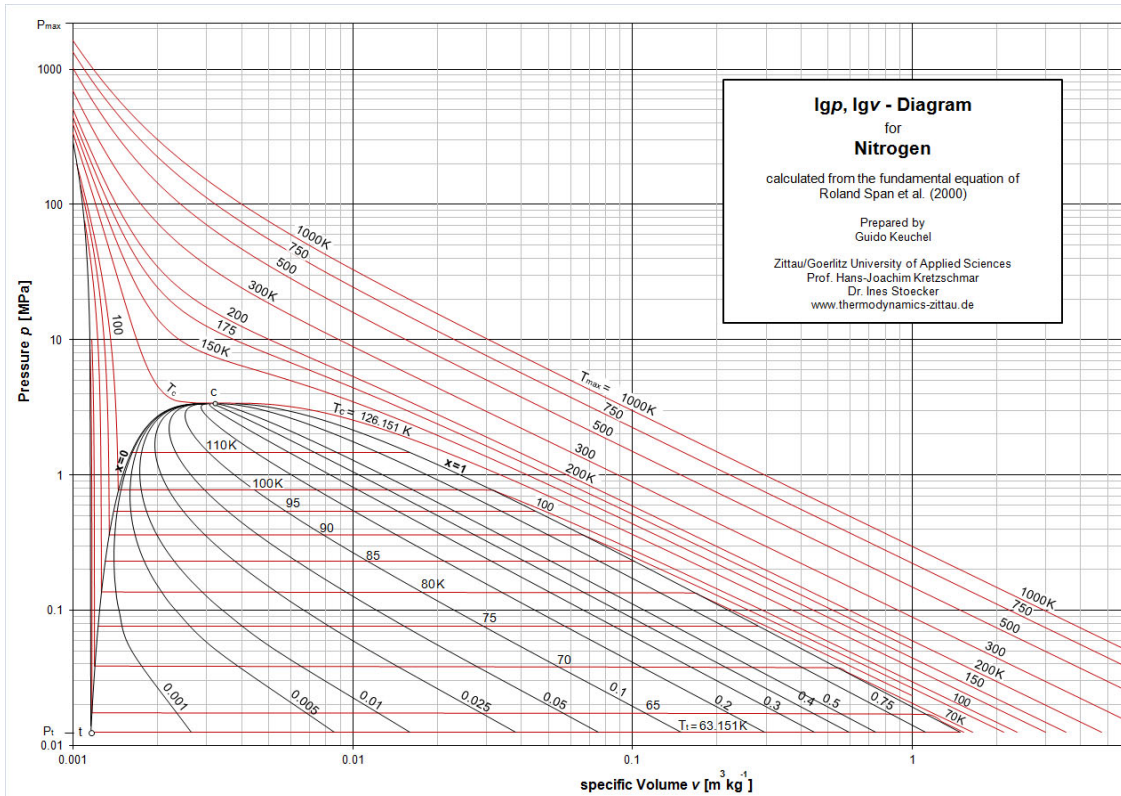
Propriétés 9 Travail échangé par cycle

Le travail massique fourni par un cycle moteur (parcouru dans le sens horaire) correspond à l'aire du cycle selon $w = -\text{Aire du cycle}$



Applications 3 Diagramme de Clapeyron

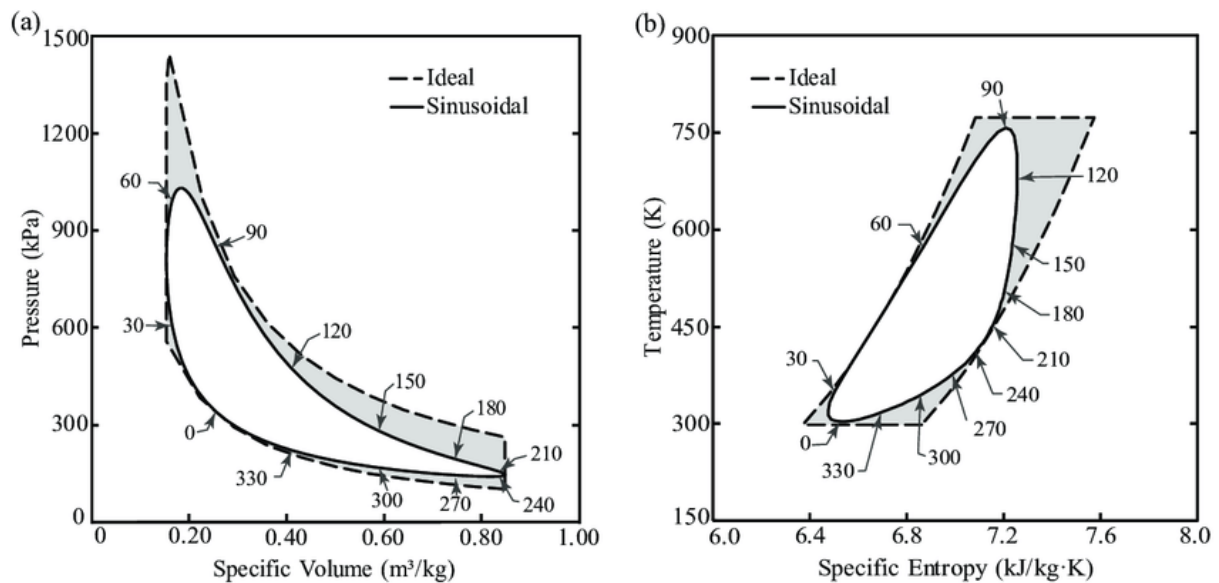
On fournit le diagramme de Clapeyron de l'azote :



Dans un liquéfacteur on effectue une détente d'un gaz depuis $p_i = 5$ bar et $T_i = 200$ K à $p_f = 1$ bar de manière isochore.

Q1. Déterminez le titre massique de gaz restant dans le mélange obtenu et la température finale du liquide.

On fournit le diagramme (p, v) d'un moteur de Stirling :



Q2. Déterminer l'ordre de grandeur de la puissance du moteur sachant que la masse d'air introduite est $m_{\text{air}} = 1$ g et qu'il effectue un cycle tous les $\Delta t = 0,1$ s

2.2 Diagramme entropique et des frigoristes

Pour diverses applications, il est des fois pratiques d'utiliser d'autres diagrammes que (p, v) , on peut alors calculer des diagrammes regroupant d'autres couples de fonctions d'état comme (T, s) ou (p, h) .

Définition 10 Diagramme entropique

Le diagramme entropique ou (T, s) est un diagramme thermodynamique dont l'axe des ordonnées est la température T et l'axe des abscisses l'entropie massique s .
On trace habituellement les courbes isotitres, isobares et isenthalpiques sur un diagramme entropique.

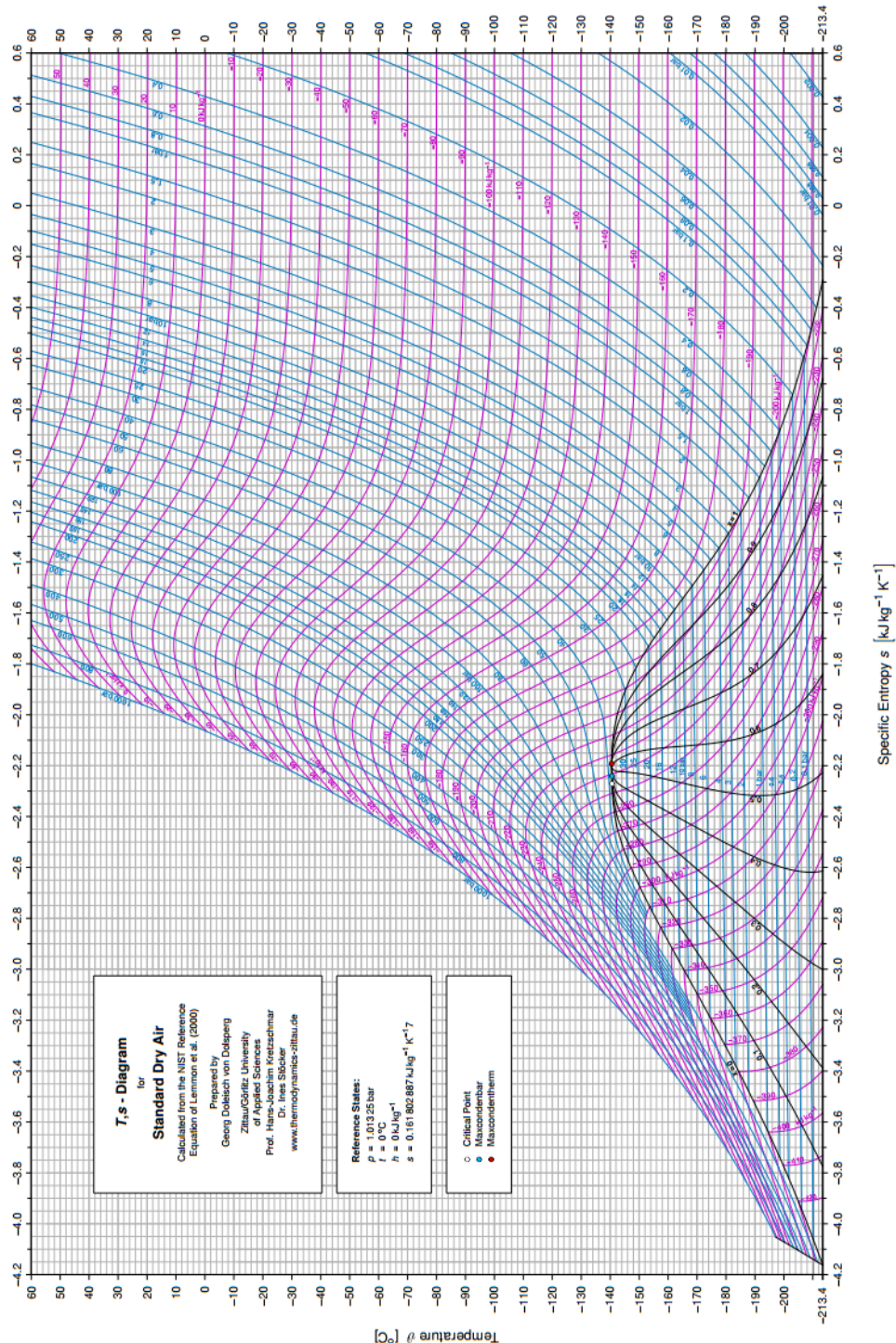


Diagramme entropique Diagramme (T, s) en échelle logarithmique du diazote. Les courbes isenthalpiques sont représentées en violet, les courbes isotitres en noir et les courbes isobares en bleu.

Propriétés 10 Règle des moments graphique

De même que pour le diagramme de Clapeyron, nous pouvons déduire le titre massique en gaz graphiquement avec :

$$x_G = \frac{s_{\text{tot}} - s_L}{s_G - s_L} = \frac{AM}{AB}$$

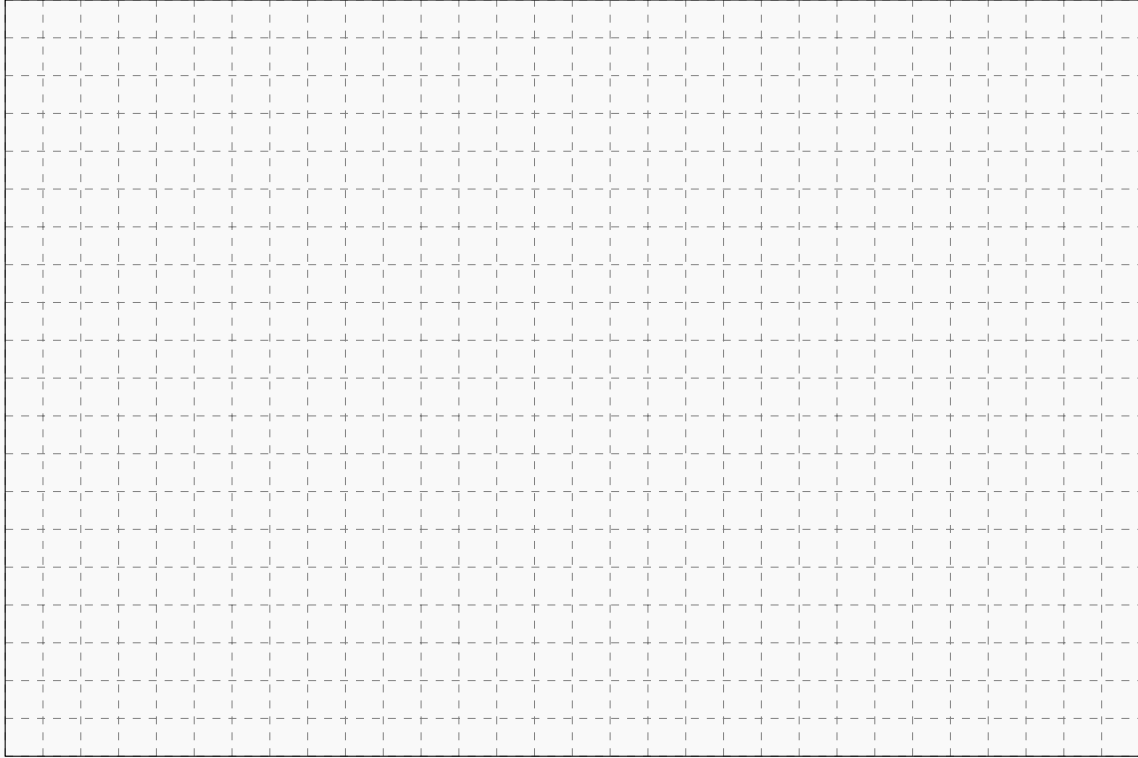
Propriétés 11 Equations des courbes isobares

Dans un diagramme entropique (T, s) , une courbe isobare passe par les régions liquide incompressible, mélange liquide+gaz, gaz parfait pour lesquelles on peut donner une équation :

$$\text{liquide incompressible} \Rightarrow T = T_0 \exp\left(\frac{s}{c}\right)$$

$$\text{mélange liquide + gaz} \Rightarrow T = \text{cte}$$

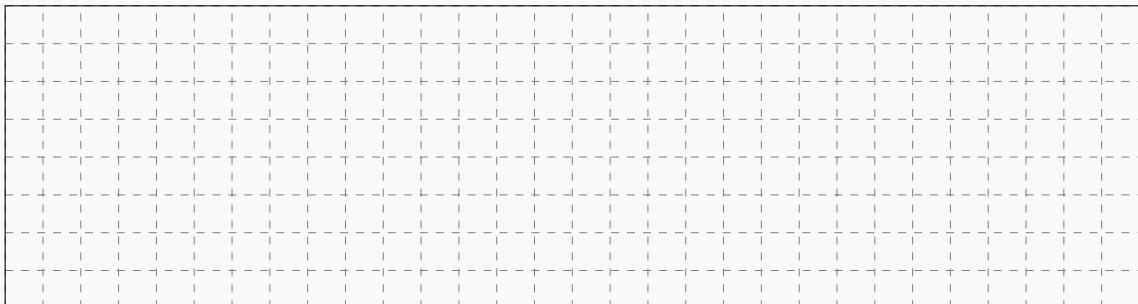
$$\text{gaz parfait} \Rightarrow T = T_1 \exp\left(\frac{s}{c_p}\right)$$



Propriétés 12 Equations des courbes isenthalpiques

Dans un diagramme entropique (T, s) , une courbe isenthalpique passe par la région gaz parfait pour laquelle on peut donner une équation :

$$T = \text{cte}$$



Définition 11 Diagramme des frigoristes

Le diagramme des frigoristes ou (p, h) est un diagramme thermodynamique dont l'axe des ordonnées est la pression p et l'axe des abscisses l'enthalpie massique h .

On trace habituellement les courbes isotitres, isothermes, isentropique et isochore sur un diagramme des frigoristes.

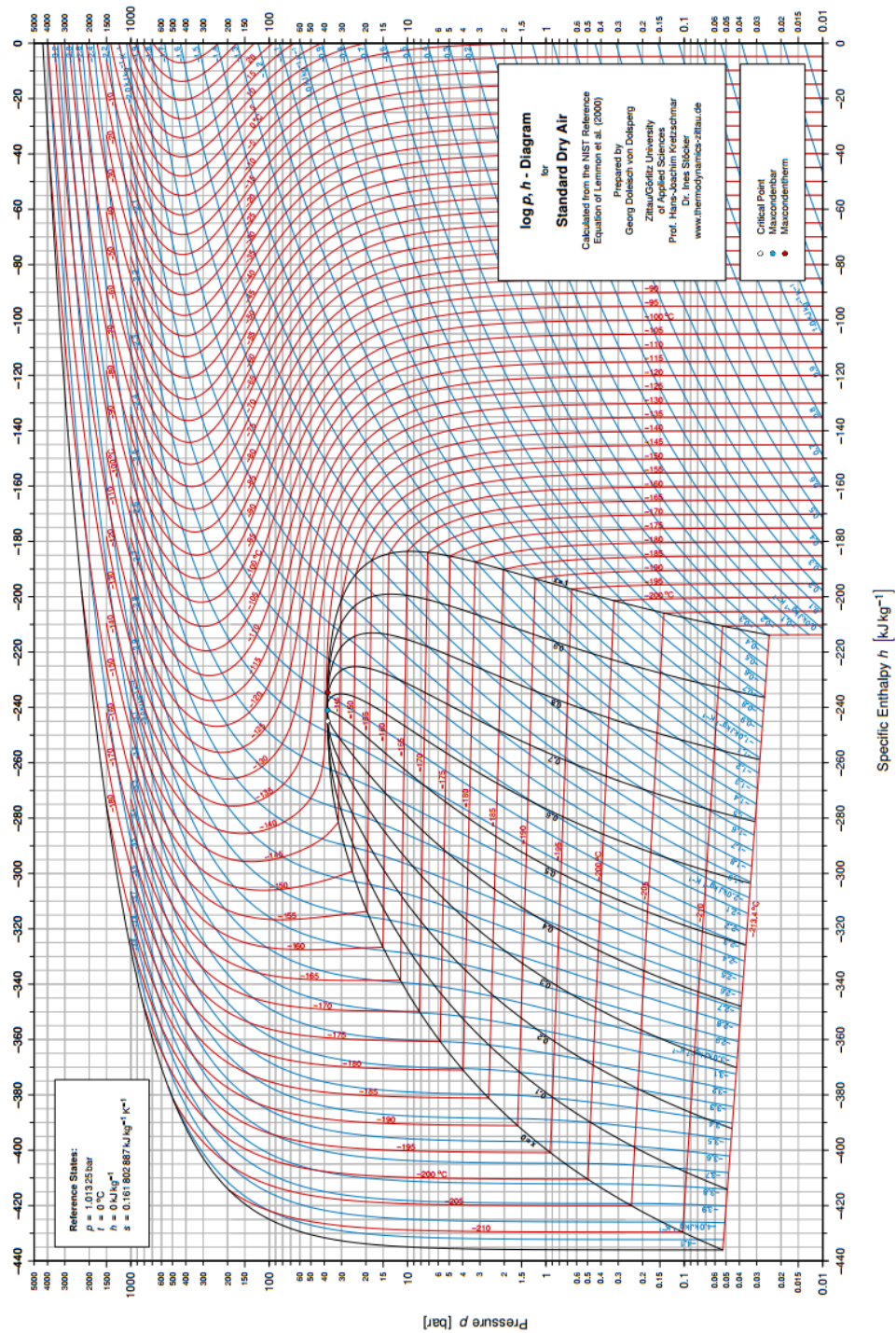
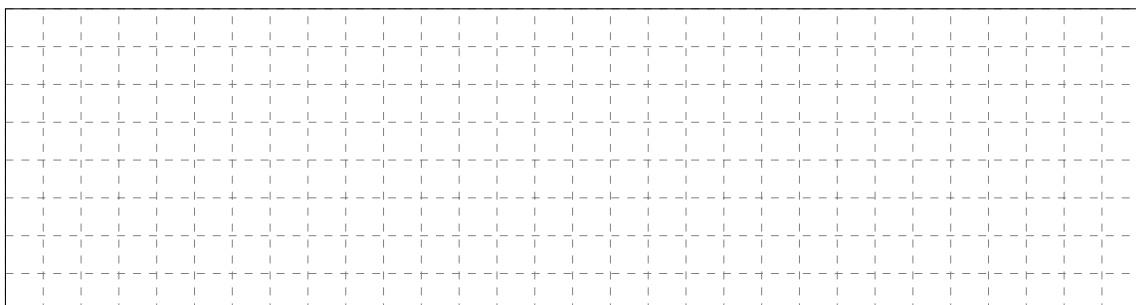


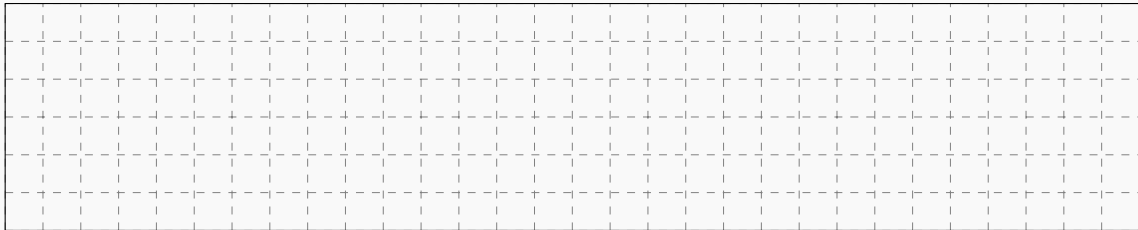
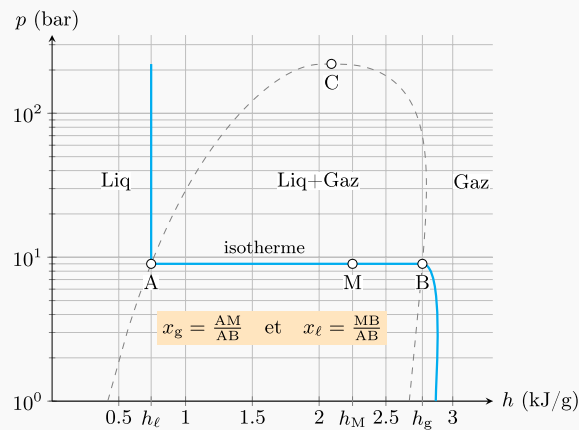
Diagramme des frigoris Diagramme (p, h) en échelle logarithmique du diazote. Les courbes isothermes sont représentées en rouge, les courbes isotirps en noir et les courbes isentropiques en bleu.

Remarques 12 Beaucoup de machines frigoris présentent un détendeur réalisant une détente adiabatique monobare, en déduire l'utilité et l'appellation du diagramme des frigoris.



Propriétés 13 Règle des moments graphique

Le titre massique d'un mélange liquide & gaz peut être déterminé graphiquement à l'aide d'un diagramme des frigoristes comme :



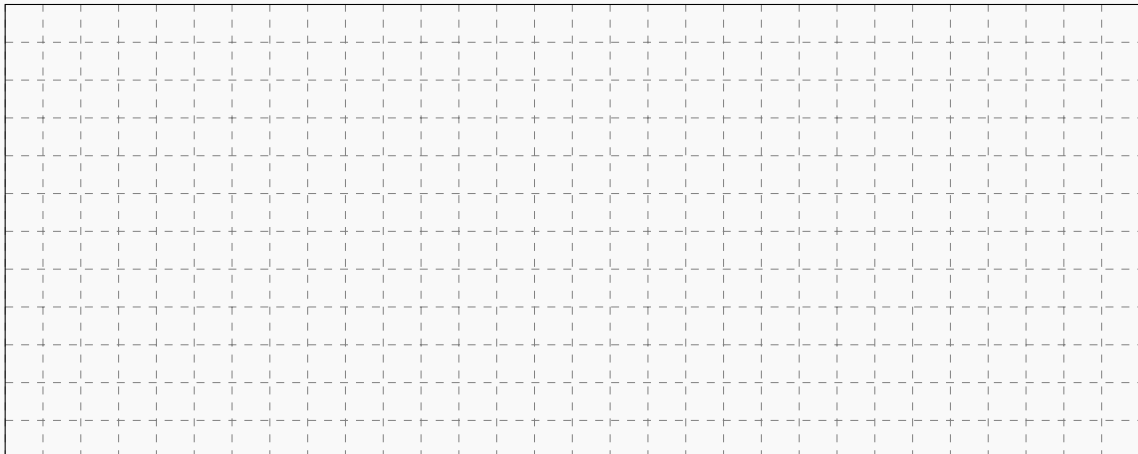
Propriétés 14 Equations de courbes isothermes

Dans un diagramme des frigoristes (p, h), une courbe isotherme passe par les régions liquide incompressible, mélange liquide+gaz, gaz parfait pour lesquelles on peut donner une équation :

$$\text{liquide incompressible} \Rightarrow h = \text{cte}$$

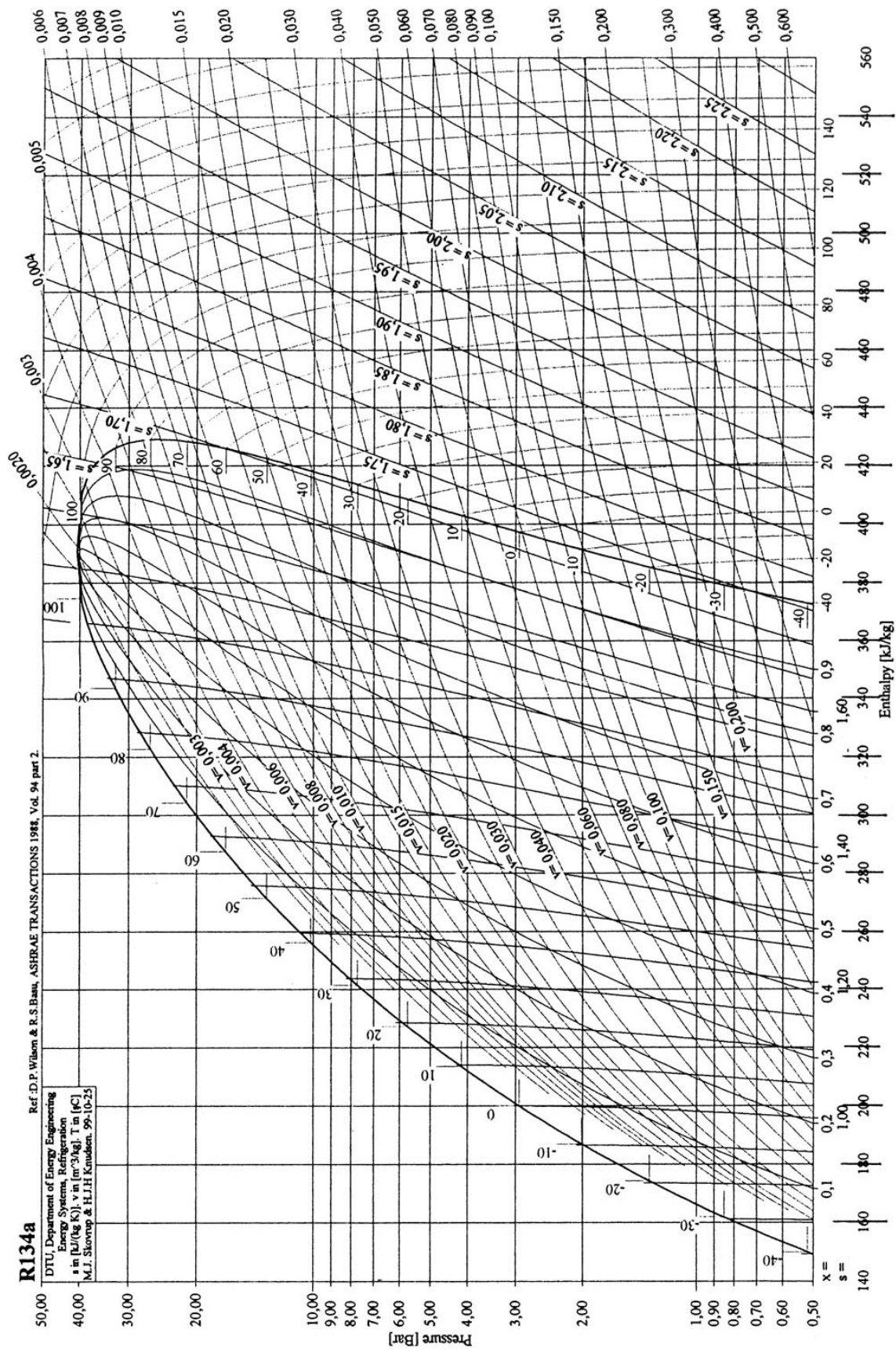
$$\text{mélange liquide + gaz} \Rightarrow p = \text{cte}$$

$$\text{gaz parfait} \Rightarrow h = \text{cte}$$

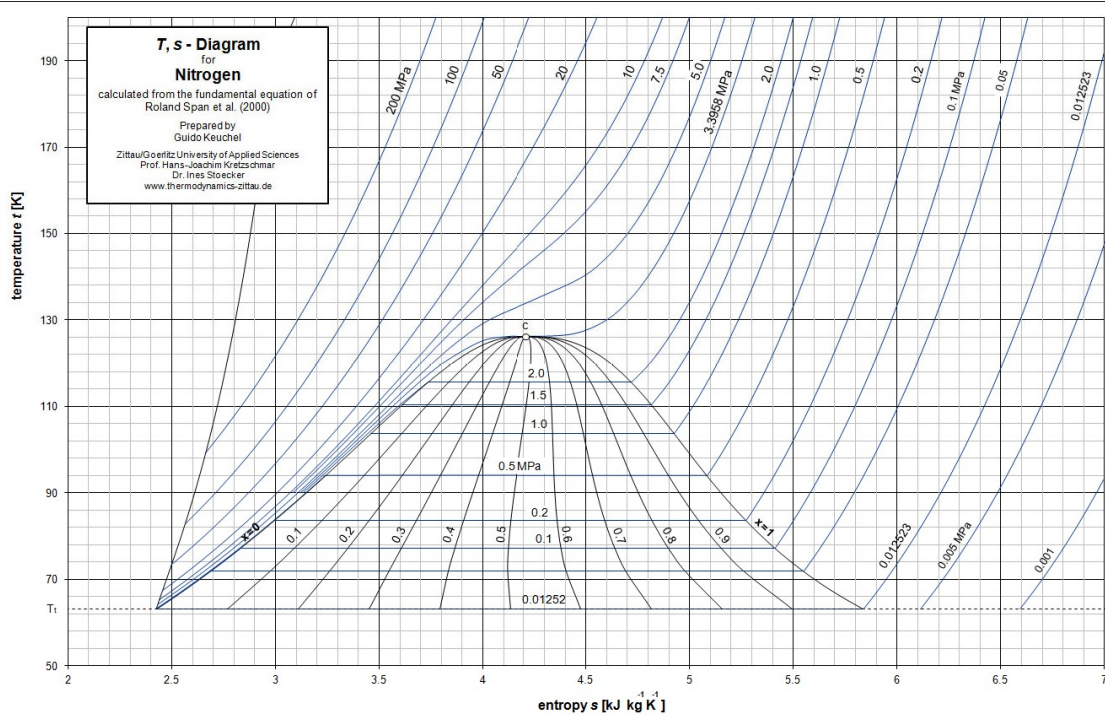


Applications 4 Diagramme entropique et des frigoristes

Q1. Coloriez sur le diagramme des frigoristes ci-dessous les différentes courbes présentes.



Q2. A l'aide du diagramme (T, s) ci-dessous donner l'enthalpie massique de vaporisation à $T_{\text{vap}} = 90 \text{ K}$



Q3. Pour un gaz parfait, déterminer l'équation d'une courbe isochore dans un diagramme (T, s) et en déduire pour une échelle de température logarithmique l'allure des courbes isochores dans un diagramme (T, s) .

Vers les concours

- Reconnaître les différents diagrammes : Clapeyron, entropique, frigoristes, ainsi que les différentes courbes qui y sont représentées.
- Savoir représenter les différentes transformations thermodynamiques sur ces diagrammes.
- Savoir exploiter les diagrammes et les propriétés d'un changement d'état pour en déduire des grandeurs massiques d'intérêt : enthalpie massique de vaporisation, énergie récupérable, entropie de changement d'état, titre massique, travail massique sur un cycle, ...