

P 8

Diagrammes d'état des fluides réels purs

8.1

Compétences du chapitre

Notions et contenus	Capacités exigibles
Enthalpie de changement d'état.	<ul style="list-style-type: none"> Citer des ordres de grandeur massiques d'enthalpies de vaporisation. Calculer l'énergie récupérable par transfert thermique lors de la condensation totale d'un fluide.
Variation élémentaire d'enthalpie au cours d'un changement d'état isotherme.	<ul style="list-style-type: none"> Lier la variation élémentaire de l'enthalpie à l'enthalpie de changement d'état.
Règle des moments.	<ul style="list-style-type: none"> Utiliser la règle des moments.
Diagrammes de Clapeyron (P, v), entropique (T, s).	<ul style="list-style-type: none"> Représenter, pour chaque diagramme, l'allure des courbes isothermes, isobares, isochores, isentropiques, isenthalpes. Établir l'équation de ces courbes dans la limite du gaz parfait, dans la limite du liquide incompressible et indilatable. Exploiter un diagramme pour déterminer une grandeur physique.

8.2**Transitions de phase des corps purs****8.2.1****Corps pur**

— Corps pur —

On assimile un système à un corps pur quand on peut considérer que ce système est constitué d'entités chimiques de même nature. Le corps pur est un modèle, dans lequel tout corps étranger est supposé infiniment dilué.

8.2.2**Corps pur simple**

— Corps pur simple —

On appelle corps pur simple un corps composé d'une unique entité comme H_2 ou O_2

8.2.3**Phase et transition de phase****8.2.3.1****Système diphasé**

— Système diphasé —

On dit qu'un système est diphasé s'il contient un corps pur sous deux phases (Eau liquide et gaz par exemple).

8.2.3.2**Transition**

Un corps pur peut se présenter sous trois formes :

- solide,
- liquide,
- gaz.

Il existe six transitions de phase :

- Solide → Liquide : Fusion,
- Liquide → Solide : Solidification,
- Liquide → Gaz : Vaporisation,
- Gaz → Liquide : Liquéfaction,
- Gaz → Solide : Condensation,
- Solide → Gaz : Sublimation.

En voici un résumé :

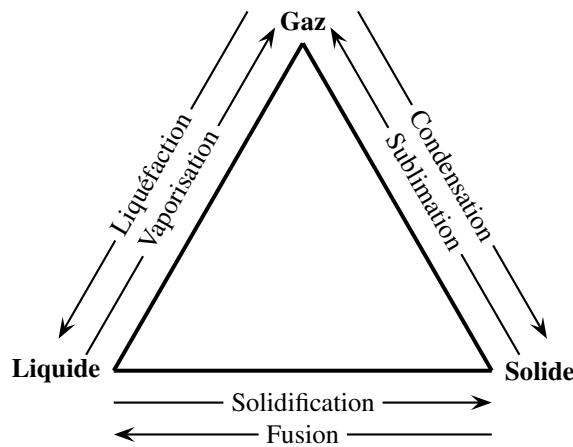


FIGURE 8.1 – Changements de phase

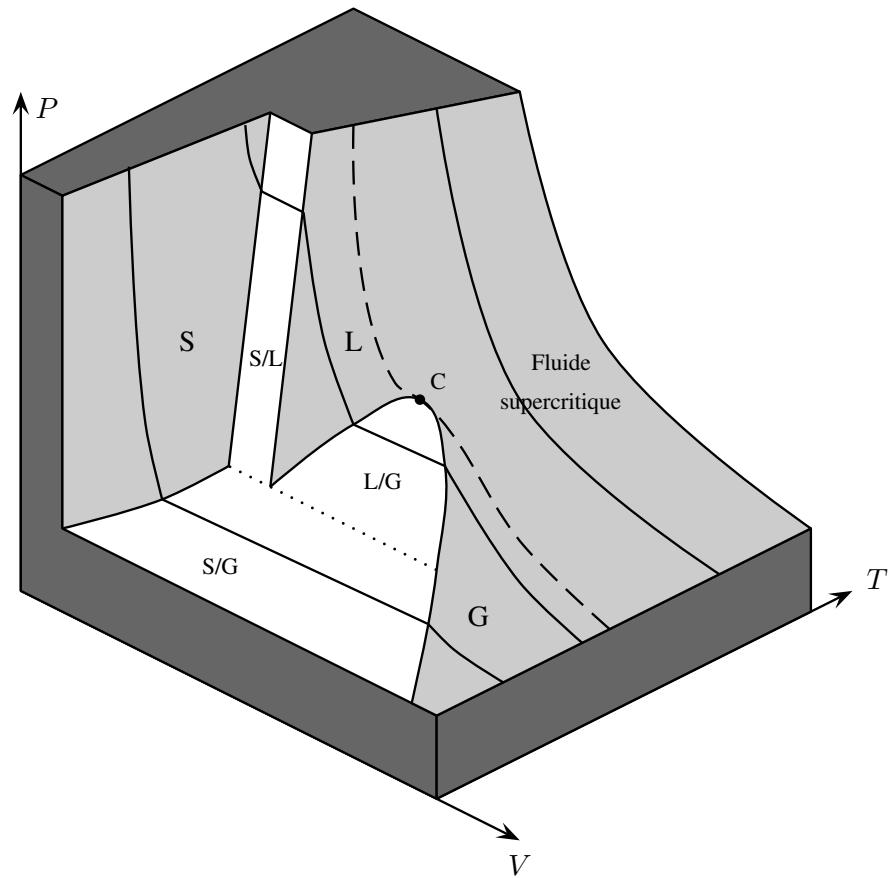
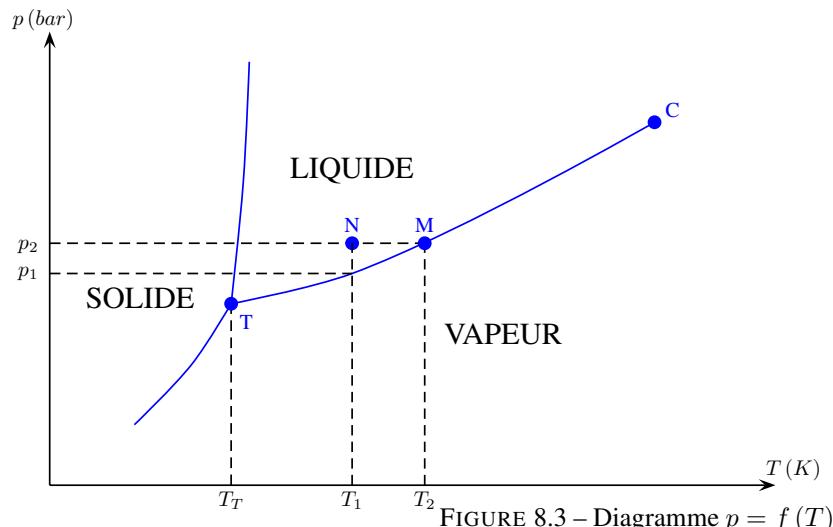
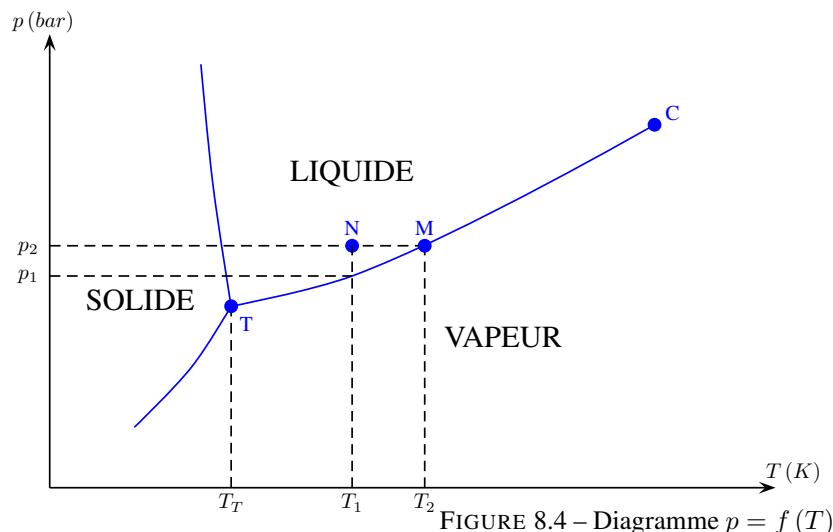
8.2.4**Diagramme p-V-T**

FIGURE 8.2 – Diagramme p-V-T

8.2.5**Étude du diagramme $p = f(T)$** **8.2.5.1****Cas général**

FIGURE 8.3 – Diagramme $p = f(T)$

8.2.5.2 Cas de l'eau

FIGURE 8.4 – Diagramme $p = f(T)$

Pour l'eau, la pente de la courbe de fusion est négative, contrairement aux autres corps purs.

Il existe deux points caractéristiques sur ce diagramme :

- T : point triple du corps pur
- C : point critique

8.2.5.3 Pente des frontières de coexistence

La pente de la courbe est toujours croissante, c'est à dire qu'une augmentation de T impose une augmentation de pression dans un corps pur.

Il existe une exception. Pour l'eau, la pente de la frontière Solide → Liquide est négative.

8.2.5.4**Point triple : T** **—Point triple —**

T , appelé point triple, correspond au domaine de coexistence des trois phases du corps pur considéré. Ce point est une propriété intrinsèque du corps. C'est le point triple de l'eau pur qui définit l'échelle de température. On le fixe à 273,15 K.

Quelques valeurs de coordonnées de points triples :

Corps	T_T (K)	p_T (bar)
Dihydrogène H_2	13,8	0,07
Néon Ne	24,6	0,43
Dioxygène O_2	54,4	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Dioxyde de carbone CO_2	216,6	5,17
Ammoniac NH_3	195,4	$6,0 \cdot 10^{-2}$

TABLE 8.2 – Coordonnées de points triples

8.2.5.5**Point critique : C** **—Point critique —**

Le point critique C est la limite de coexistence des phases liquide et gazeuse d'un corps pur. Au-dessus de ce point, on passe de manière continue de l'état gazeux à l'état liquide sans observer d'état diphasé. On observe ce qu'on appelle un état fluide.

Quelques valeurs de coordonnées de points critiques :

Corps	T_C (K)	p_C (bar)
Dihydrogène H_2	33,3	12,96
Hélium He	5,3	2,28
Dioxygène O_2	154,4	50,4
Dioxyde de carbone CO_2	304,2	73,5
Méthane CH_4	190,7	46,3

TABLE 8.3 – Coordonnées de points critiques

8.2.6**Diagramme $p = f(v)$ de l'équilibre liquide-gaz****8.2.6.1****Diagramme : isothermes d'Andrews**

Dans cette étude, v est le volume massique.

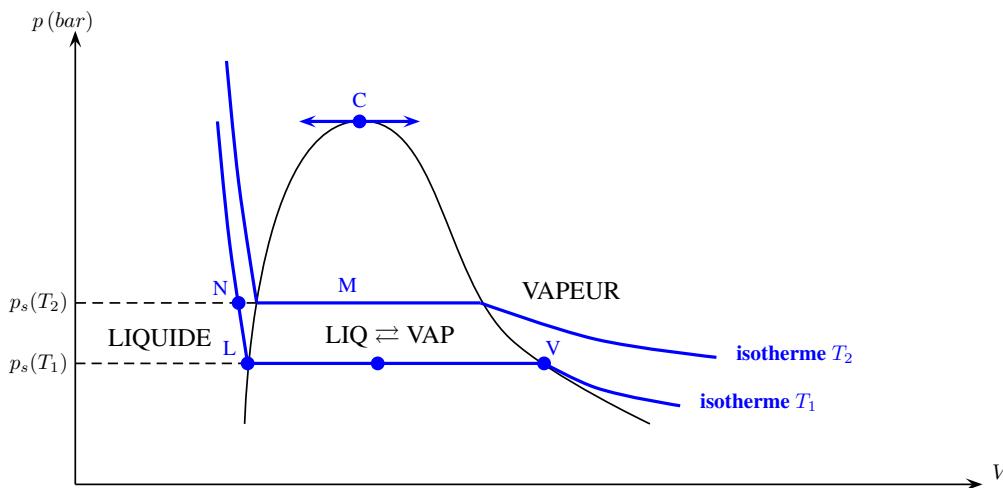


FIGURE 8.5 – Isothermes d'Andrews

8.2.6.2 Commentaires

Parcourons une isotherme (appelée isotherme d'Andrews) placée sous le point critique en augmentant le volume :

- au point L , il y a apparition de la première bulle de gaz,
- au point V , la dernière goutte d'eau se vaporise.

La transformation qui décrit la courbe LV s'effectue à pression constante. Cette pression, qui est notée $p_s(T)$, est la pression de vapeur saturante. Elle augmente avec la température.

- Le lieu des points L lorsque T varie s'appelle la courbe d'ébullition.
- Le lieu des points V lorsque T varie s'appelle la courbe de rosée.
- La réunion des deux s'appelle la courbe de saturation.
- La courbe LV s'appelle un pallier de saturation.
- Entre ces deux points, le système est un composé d'un mélange liquide - gaz. Le gaz est appelé "vapeur saturante".
- À droite du point V , le gaz est seul, on l'appelle "vapeur sèche".
- Sur la courbe de rosée, on dit que la vapeur est saturante sèche ou juste saturante.
- Sur la courbe d'ébullition, le liquide est juste saturant (on omet parfois le "juste").
- On considère, en général, que la vapeur sèche ainsi que la vapeur saturante peuvent être assimilées à des gaz parfaits (ce n'est pas le cas lorsque la pression est trop élevée).

8.2.6.3 Propriété du point critique

Fluide supercritique : Lorsque $T > T_C$ et que $p > p_C$, on dit alors que le système est à l'état de fluide supercritique : on passe alors de l'état liquide à l'état gazeux de manière continue.

Opalescence Optique : Au point critique, pour $T = T_c$, χ_t tend vers ∞ . Ceci implique donc que la densité du milieu connaît de très fortes fluctuations. On montre que l'indice d'un milieu est lié à la densité de celui-ci. Dans ces conditions, le corps pur diffuse de manière particulière la lumière, on appelle ce phénomène opalescence optique.

Stockage des fluides : D'après l'équation d'état de l'eau liquide, on a montré qu'une faible augmentation de température, lors d'une évolution isochore, entraînait une très forte augmentation de pression. Pour cette raison, on stocke les fluides dans un état diphasé. On les stocke dans un volume V supérieur au volume V_c du point critique, car une augmentation de température entraîne une augmentation de pression relativement faible.

8.2.7

Enthalpie et entropie de transition de phase

8.2.7.1

Enthalpie



— Propriété —

Dans le cadre de cette évolution isotherme, on a :

$$\Delta H = m \ell = L = Q_p$$



— Chaleur latente —

On appelle chaleur latente (ou enthalpie) de changement d'état d'une masse ou quantité de matière la quantité d'énergie qu'il faut lui fournir à pression constante pour qu'elle passe de l'état initial (solide, liquide ou gazeux) à un autre état.

La variation d'enthalpie d'un corps pur au cours d'une transition de phase est appelée chaleur latente de transition de phase, notée L .

De plus, nous savons que Q est positif pour une transition de phase d'un état ordonné vers un état moins ordonné. Ce qui implique que dans ce cas, L est positif. Dans la situation inverse, L est négatif, tout comme Q .



— Exemples —

Chaleurs latentes :

- de vaporisation de l'eau à 373 K : 2258 kJ.kg^{-1}
- de vaporisation de l'eau à 485 K : 1892 kJ.kg^{-1}
- de fusion de la glace à 273 K : 335 kJ.kg^{-1}

8.2.7.2

Entropie de changement d'état

Dans le cadre de cette évolution isotherme et isobare, la variation d'entropie d'une masse m de corps pur est donnée par :

$$\Delta S = \frac{m \ell}{T}$$

C'est l'entropie de changement d'état.

8.2.8**Équilibre liquide-vapeur****8.2.8.1****Règle des moments**

Si on exprime

**— Règle des moments —**

$$V = m_{\text{liq}} v_{\text{liq}} + m_{\text{vap}} v_{\text{vap}} = m \text{ vap}, \text{ soit } v = x_{\text{vap}} v_{\text{vap}} + (1 - x_{\text{vap}}) v_{\text{liq}}.$$

On en déduit $x_{\text{vap}} = \frac{v - v_{\text{liq}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}$: c'est la règle des moments, appelée aussi règle des segments.

Ainsi, on peut exprimer au point M du diagramme page 161 le titre massique en vapeur :

$$x_{\text{vap}} = \frac{LM}{LV}$$

ainsi que le titre massique en liquide :

$$x_{\text{liq}} = 1 - x_{\text{vap}} = \frac{MV}{LV}$$

**— Remarque —**

Cette règle des moments peut également s'exprimer en fonction d'autres grandeurs, par exemple :

$$H = m_{\text{liq}} h_{\text{liq}} + m_{\text{vap}} h_{\text{vap}} = m h, \text{ soit } h = x_{\text{vap}} h_{\text{vap}} + (1 - x_{\text{vap}}) h_{\text{liq}}.$$

On en déduit :

$$x = \frac{h - h_{\text{liq}}}{h_{\text{vap}} - h_{\text{liq}}}$$

8.2.8.2**Variations élémentaires d'enthalpie et d'entropie de changement d'état**

En notant ℓ_v la chaleur latente massique de vaporisation du fluide de masse m à la température T_v , on peut écrire, pour l'évolution parcourant le palier LV :

$$\Delta H = m \ell_v$$

Pour une transformation élémentaire, la variation d'enthalpie s'écrit :

$$dH = \ell_v dm_{\text{vap}} = m \ell_v dx_{\text{vap}} = L_v dx_{\text{vap}}$$

La variation d'enthalpie massique s'écrit :

$$dh = \ell_v dx_{\text{vap}}$$

De même, la variation d'entropie s'écrit :

$$dS = \frac{\ell_v dm_{\text{vap}}}{T_v} = \frac{m \ell_v dx_{\text{vap}}}{T_v} = \frac{L_v dx_{\text{vap}}}{T_v}$$

et la variation d'entropie massique :

$$ds = \frac{\ell_v dx_{\text{vap}}}{T_v}$$

Ainsi, si le fluide parcourt tout le palier LV , alors x_{vap} varie de 0 à 1 et m_{vap} de 0 à m .

⇒ Activité 8.1

Soit un point M sur le pallier d'équilibre LV .

Exprimer les variations d'enthalpie et d'entropie massiques Δh_{VM} et Δs_{VM} .



8.2.9

Autres propriétés

- Lorsqu'un système est diphasé (liquide-vapeur), le volume du liquide est en principe négligeable devant celui de la vapeur.
- que la vapeur soit sèche ou saturante, on pourra considérer que celle-ci obéit à la loi des gaz parfaits.

8.3

Tables et diagrammes thermodynamiques

Les systèmes industriels utilisent des fluides réels pour lesquels il est impossible de trouver des équations d'état. Par conséquent, on utilise :

- des tables thermodynamiques, élaborées grâce à des mesures expérimentales,
- des diagrammes thermodynamiques divers : P, v, T, s mais également p, h, h, s, \dots , ainsi que leurs produits dérivés ($\ln p, h$ par exemple).

8.3.1

Tables thermodynamiques

⇒ Activité 8.2

Considérons la phase motrice d'un cycle de machine à vapeur pendant laquelle de la vapeur d'eau se détend dans un cylindre fermé par un piston mobile.

On pourra considérer cette détente suffisamment rapide pour que les transferts thermiques n'aient pas le temps d'être quantitatifs. Ainsi, la détente pourra être considérée comme adiabatique. Pour simplifier, supposons qu'elle est également réversible, donc isentropique. L'état initial est constitué de vapeur juste saturante, à la pression $p_1 = 20 \text{ bar}$ et à la température $T_1 = 485 \text{ K}$. Dans l'état final, l'eau est sous forme de mélange liquide-vapeur et se trouve à la pression $p_2 = 1,0 \text{ bar}$ et à la température $T_2 = 373 \text{ K}$.

1. Calculons le titre massique en vapeur $x_{v,2}$ dans l'état final à partir des données suivantes :

Liquide juste saturé ($x_{\text{vap}} = 0$)					Vapeur juste saturée ($x_{\text{vap}} = 1$)		
T	p	v_{liq}	h_{liq}	s_{liq}	v_{vap}	h_{vap}	s_{vap}
K	bar	$m^3 \cdot kg^{-1}$	$kJ \cdot kg^{-1}$	$kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$	$m^3 \cdot kg^{-1}$	$kJ \cdot kg^{-1}$	$kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
485	20	$1,18 \cdot 10^{-3}$	909	2,45	$9,98 \cdot 10^{-2}$	$2,801 \cdot 10^3$	6,35
373	1,0	$1,04 \cdot 10^{-3}$	418	1,30	1,70	$2,676 \cdot 10^3$	7,36

2. Calculons ce même titre en vapeur à partir des données suivantes :

- enthalpie massique de vaporisation à la température T_1 : $\ell_1 = 1892 \text{ kJ} \cdot kg^{-1}$,
- enthalpie massique de vaporisation à la température T_2 : $\ell_2 = 2258 \text{ kJ} \cdot kg^{-1}$,
- capacité calorifique massique de l'eau liquide, supposée indépendante de la température : $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$.



8.3.2 Diagrammes

8.3.2.1 Diagramme (p, h)

Sur le diagramme ci-dessous, on peut distinguer encore 3 zones distinctes :

- à gauche : le domaine du liquide
- à droite : le domaine de la vapeur,
- sous la courbe de saturation : le domaine liquide-vapeur.

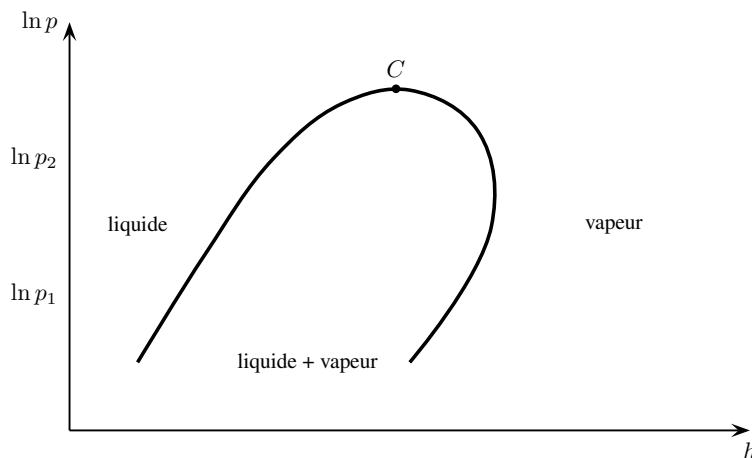


FIGURE 8.6 – Diagramme (p, h)

8.3.2.2 Diagramme (h, s)

Ce diagramme est également appelé diagramme des frigoristes.

8.4 Allure des isoparamétriques**8.4.1 Diagramme (p, V)****8.4.1.1 Dans le domaine vapeur**

Dans le domaine vapeur, on considère que celle-ci est un gaz parfait et dans ce cas, en notant $r = \frac{R}{M}$, on peut écrire :

$$dh = c_p dT$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - r \frac{dp}{p}$$

$$ds = c_V \frac{dT}{T} + r \frac{dV}{V}$$

- les isobares sont horizontales,
- les isochores sont verticales,
- les isothermes, comme démontré dans le chapitre précédent, sont définies par :

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V} = -\frac{nR}{T}$$

Ce sont des branches d'hyperbole $\left(p = \frac{C^{te}}{V} \right)$,

- les isenthalpes sont isothermes,
- les isentropiques, comme démontré dans le chapitre précédent, sont définies par :

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V} = -\gamma \frac{nR}{T}$$

Ce sont des courbes à allure exponentielle décroissante, de pente plus grande que les isothermes.

8.4.1.2 Dans le domaine liquide

Dans le domaine liquide, on considère que celui-ci est une phase condensée et on peut écrire :

$$dh = c dT$$

$$ds = c \frac{dT}{T}$$

- les isobares sont horizontales,
- les isochores sont verticales,
- les isothermes sont quasiment verticales.

8.4.1.3 Dans le domaine liquide-vapeur

On peut alors écrire :

$$dh = \ell_v dx$$

$$ds = \frac{\ell_v dx}{T_v}$$

- les isothermes sont horizontales,
- les isobares sont également horizontales.

8.4.2 Diagramme (T, s)

8.4.2.1 Dans le domaine vapeur

Dans le domaine vapeur, on considère que celle-ci est un gaz parfait et dans ce cas, en notant $r = \frac{R}{M}$, on peut écrire :

$$dh = c_p dT$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - r \frac{dp}{p}$$

$$ds = c_V \frac{dT}{T} + r \frac{dV}{V}$$

- les isothermes sont horizontales,
- les isenthalpes sont également horizontales,
- les isentropiques sont verticales,
- les isobares vérifient $ds = c_p \frac{dT}{T}$ et ont donc une pente $\frac{dT}{ds} = \frac{T}{c_p}$: ce sont donc des branches d'exponentielles croissantes,
- les isochores vérifient $ds = c_V \frac{dT}{T}$ et ont donc une pente $\frac{dT}{ds} = \frac{T}{c_V}$: ce sont donc des branches d'exponentielles croissantes.

8.4.2.2 Dans le domaine liquide

Dans le domaine liquide, on considère que celui-ci est une phase condensée et on peut écrire :

$$dh = c dT$$

$$ds = c \frac{dT}{T}$$

- les isothermes sont horizontales,
- les isenthalpes sont également horizontales,
- les isentropiques sont verticales,
- les isobares vérifient $ds = c \frac{dT}{T}$ et ont donc une pente $\frac{dT}{ds} = \frac{T}{c}$: ce sont donc des branches d'exponentielles croissantes,
- les isochores vérifient $ds = c \frac{dT}{T}$ et ont donc une pente $\frac{dT}{ds} = \frac{T}{c}$: ce sont donc des branches d'exponentielles.

8.4.2.3 Dans le domaine liquide-vapeur

On peut alors écrire :

$$dh = \ell_v dx$$

$$ds = \frac{\ell_v dx}{T_v}$$

- les isothermes sont horizontales,
- les isobares sont également horizontales,
- les isentropiques sont verticales.

8.5

En bref...

système	liquide	liquide → vapeur	vapeur
W	$-\int p_{\text{ext}} dV \simeq 0$	$-p_{\text{sat}} (V_{\text{vap}} - V_{\text{liq}}) \simeq -p_{\text{sat}} V_{\text{vap}}$	$-\int p_{\text{ext}} dV$
Q	$C (T_f - T_i)$	$m \ell_{\text{vap}}$	$C_V (T_f - T_i) + \int p_{\text{ext}} dV$ $\Delta U - W$
ΔH	$C (T_f - T_i)$	$m \ell_{\text{vap}}$	$C_p (T_f - T_i)$
ΔU	$C (T_f - T_i)$	$\frac{m \ell_{\text{vap}} - p_{\text{sat}} V_{\text{vap}}}{W + Q}$	$C_V (T_f - T_i)$
ΔS	$C \ln \frac{T_f}{T_i}$	$\frac{m \ell_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}$	$C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$ $C_p \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{p_f}{p_i}$