

Dans ce chapitre, on considère des corps purs diphasés, c'est-à-dire présents dans le système sous deux états physiques. Le plus souvent, le corps pur sera partiellement liquide, et partiellement gazeux, car ces deux états fluides peuvent être manipulés facilement dans une grande variété d'applications industrielles. L'étude des équilibres et des transitions liquide-gaz permet de modéliser assez finement le fonctionnement de divers composés industriels : réfrigérateurs, pompes à chaleur, circuits de refroidissement, etc. (tous les systèmes dont le fonctionnement est assuré par la circulation d'un fluide qui change d'état).

La nouveauté de ce chapitre tient au fait que les transformations des fluides seront abordées via des diagrammes expérimentaux de fluides réels : on ne considère plus que les phases condensées liquides sont forcément idéales, et que les gaz sont forcément parfaits. On pourra donc utiliser ces diagrammes pour calculer avec précision différentes grandeurs thermodynamiques (chaleur reçue ou perdue par le fluide, travail fourni ou reçu, etc.)

## TABLE DES MATIERES

I - CHANGEMENTS DE PHASE DES CORPS PURS -----	1 -----
I.1 - Notion de phase et de changement d'état -----	1 -----
I.2 - Description d'un système diphasé -----	2 -----
I.3 - Variation d'enthalpie et d'entropie lors du changement d'état -----	4 -----
I.4 - Variation du potentiel thermodynamique G lors du changement d'état -----	5 -----
II - DIAGRAMMES INDUSTRIELS-----	5 -----
II.2 - DIAGRAMME DE CLAPEYRON P, v -----	6 -----
II.3 - Diagramme des frigoristes logP, h -----	8 -----
II.4 - Diagramme entropique T, s -----	10 -----
II.5 - Autres diagrammes susceptibles d'être rencontrés -----	11 -----
III - TABLES THERMODYNAMIQUES -----	12 -----
III.1 - Tables de liquide et de vapeur sèche -----	12 -----
III.2 - Tables de la vapeur saturante et du liquide saturant -----	13 -----

## I - CHANGEMENTS DE PHASE DES CORPS PURS

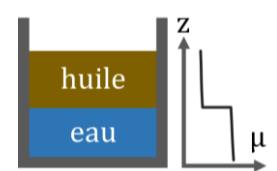
### I.1 - Notion de phase et de changement d'état

#### I.1.A - Phase (ou état physique)

On commence par définir avec précision la notion de phase. Cela permet d'identifier les phases des systèmes diphasiques usuels (liquide-solide, eau-huile, etc.) tout en posant les bases à l'identification de systèmes polyphasiques plus complexes que nous n'étudierons pas dans ce cours.

#### Définition d'une phase

Une phase est un domaine de l'espace dans lequel les variables intensives du système varient de manière continue<sup>a</sup>. À l'interface entre deux phases, au moins une variable intensive subit une discontinuité (composition, masse volumique, etc.)

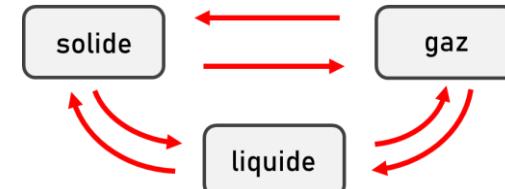


**Remarque :** À l'interface entre deux phases, il y a presque toujours une discontinuité de masse volumique et d'indice optique (donc on peut en général voir la discontinuité). En revanche, à l'équilibre, la pression et la température sont toujours continues à l'interface entre deux phases.

#### Transition de phase, ou un changement d'état physique

Un **changement d'état physique** est la transformation d'un état physique à un autre.

À ces transitions sont associées des grandeurs de changement d'état :  $\Delta_{\text{vap}}h$ ,  $\Delta_{\text{fus}}h$ ,  $\Delta_{\text{vap}}s$ ,  $\Delta_{\text{fus}}s$ , etc.



<sup>a</sup> En réalité, il n'existe pas de séparation parfaite entre, par exemple, l'eau et l'huile. Cela dit, l'épaisseur de l'interface (où les deux composés sont présents) est de l'ordre du nanomètre, ce qui est toujours très inférieur à la taille du système thermodynamique.

Les six transformations représentées ci-contre ne sont pas les seuls changements d'états qui existent ; de nombreuses autres transitions jouent des rôles importants en physique, en géologie, dans l'industrie, etc. On pourrait par exemple parler des changements de variétés cristallines dans les solides, des transitions ferromagnétiques/paramagnétiques, ou même des transitions quantiques à basse température, comme la transition conducteur/supraconducteur.

La vaporisation peut se faire de deux manières :

- **par ébullition**, à la température de changement d'état du corps pur considéré, par apparition de bulles de vapeur dans tout le volume de liquide ;
- **par évaporation**, à des températures inférieures à celle du changement d'état, mais uniquement en surface, et en présence d'autres gaz (on insiste bien sur le fait que **l'évaporation est une notion qui ne concerne pas les corps purs**, mais des mélanges gazeux en contact avec un liquide).

## I.2 - Description d'un système diphasé

### I.2.A - Titre d'un système diphasé

Dans un système fermé composé d'un corps pur, quelle que soient les transformations physiques qui se produisent, **la quantité de matière et la masse totale sont préservées**. En revanche, le corps pur peut être réparti dans plusieurs états physiques (s, l, g), et on caractérise cette répartition par les titres en vapeur et en liquide.

#### Titre d'un système diphasé liquide-gaz

Le **titre en liquide ou en vapeur**, notés  $x_l$  et  $x_v$ , est la proportion de la phase liquide ou vapeur dans un système diphasé :

Et on vérifie bien sûr que  $x_l + x_v = 1$ . On ne prendra donc jamais la peine de calculer les deux.

**Remarque** : lorsqu'on ne précise par la nature du titre (liquide ou vapeur), on parle du titre en vapeur.

### I.2.B - Règle des moments

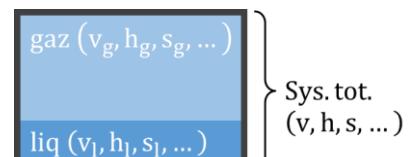
Il est possible de déterminer le titre en liquide ou en vapeur à partir de la valeur de n'importe quelle grandeur additive : le volume, l'enthalpie, l'entropie, etc. pour peu qu'on connaisse la valeur de cette grandeur (en massique ou en molaire) dans le liquide, dans le gaz, et dans le système diphasé total.

#### Règle des moments (démonstration manuscrite)

Dans un système constitué d'un corps pur diphasé, à la pression  $P$ , et température  $T(P)$ .  
Alors les titres sont déterminés par :

Avec une grandeur massique :

- $z$  est une variable d'état massique additive du système total (volume<sup>b</sup>, enthalpie, entropie, etc.) ;
- $z_v / z_l$  les valeurs massiques de cette variable d'état pour la vapeur / le liquide.

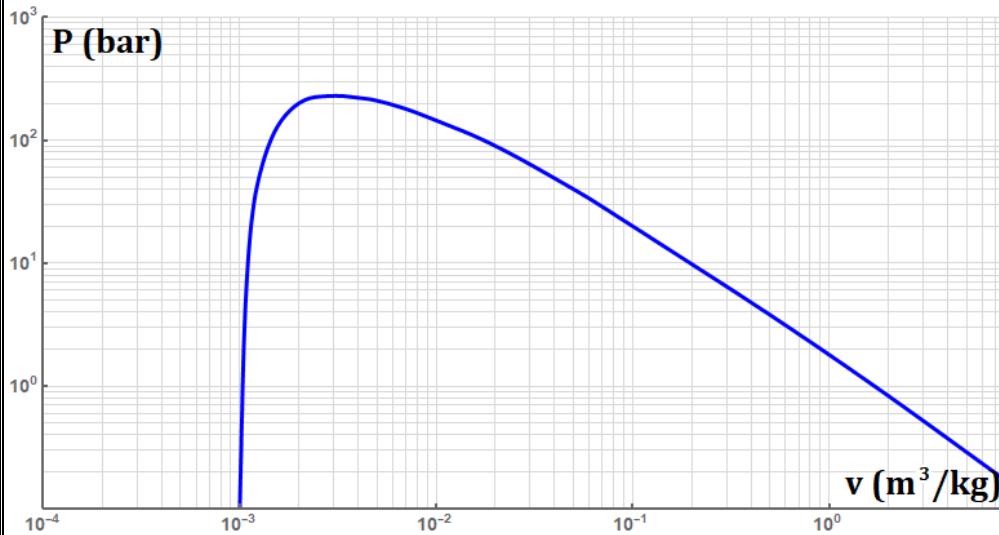


**Remarques :**

- les titres sont bien évidemment toujours positifs et inférieurs à 1.
- Même si nous l'utiliserons peu sous cette forme, la règle des moments s'applique tout aussi bien avec des grandeurs molaires  $Z_m$ ,  $Z_{m,v}$  et  $Z_{m,l}$  plutôt que des grandeurs massiques  $z$ ,  $z_v$  et  $z_l$ .

<sup>b</sup> Le volume n'est pas toujours une grandeur thermodynamique additive, notamment lors du mélange de deux liquides miscibles. Par exemple, 1L d'eau mélangé à 1L d'éthanol a un volume de 1,92 L. En revanche, deux phases d'un corps pur ne présentent jamais cette particularité.

### Exemple simple pour comprendre – Règle des moments



On considère une bouteille indéformable de volume  $V = 10 \text{ L}$  remplie d'une masse  $m = 0,5 \text{ kg}$  d'eau, l'intérieur de la bouteille étant à pression atmosphérique. On a représenté ci-dessous la courbe de saturation de l'eau dans un diagramme de Clapeyron.

En utilisant le graphique, déterminer le titre en vapeur et en liquide de l'eau dans la bouteille.

### I.2.C - Variance

Lors d'un changement de phase, si on fixe librement  $P$ , on peut trouver une température  $T$  pour laquelle il y a toujours équilibre entre les deux phases (et inversement). Si on considère l'équilibre liquide/vapeur de l'eau, alors on peut choisir librement  $P = 0,337 \text{ bar}$  (pression au sommet de l'Everest), et cela implique  $T = 72^\circ\text{C}$  si on souhaite garder l'équilibre entre les deux phases. Inversement, on peut choisir librement  $P = 155 \text{ bar}$  (pression de l'eau dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée), et cela implique  $T = 345^\circ\text{C}$  si on souhaite garder l'équilibre. Dans cet équilibre liquide-vapeur, il est impossible de fixer librement deux paramètres : la variance est donc de 1.

#### Variance d'un système thermodynamique

La variance  $V$  d'un système thermodynamique est le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il est possible de faire varier sans rompre un état d'équilibre du système (c'est-à-dire, faire apparaître ou disparaître un constituant physico-chimique).

On retiendra la variance des états suivants :

#### Variance d'un corps pur

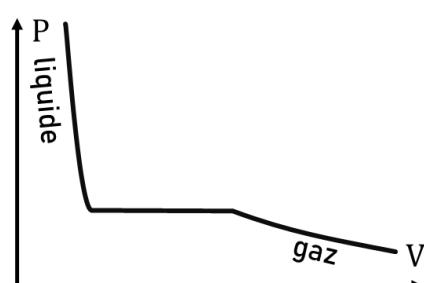
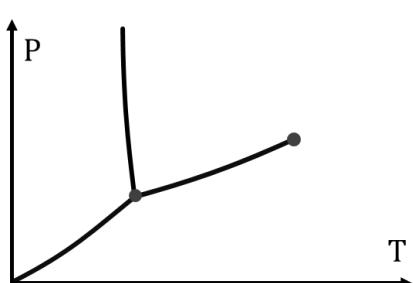
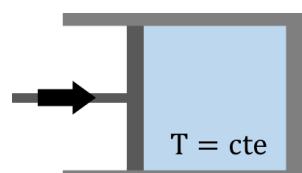
Un système fermé constitué d'un corps pur à l'équilibre possède une variance de :

- 2 s'il est sous un seul état physique ( $s, l$  ou  $g$ ) : on peut fixer deux grandeurs intensives indépendamment ( $P$  et  $T$ ).
- 1 s'il est en équilibre entre 2 états ( $l/g, s/l, \dots$ ) : si on fixe  $P$ , alors  $T$  est imposée par le système (et vice-versa).
- 0 s'il est en équilibre entre 3 états, c'est-à-dire au point triple ( $s/l/g$ ) : on ne choisit rien !

### Exemple simple pour comprendre – Variance et compression isotherme

On considère la compression isotherme d'un fluide initialement gazeux, qu'on représente ci-dessous dans deux diagrammes : ( $P, T$ ) et ( $P, v$ ).

Dans les deux diagrammes, tracer la transformation, et indiquer la variance des différentes parties.



**Remarque :** au point triple, c'est-à-dire à l'équilibre  $l/v/s$ , alors il est impossible de fixer librement la pression ou la température (le point triple ne se manifeste qu'à une pression et une température invariables) : la variance est de 0.

### I.3 – Variation d'enthalpie et d'entropie lors du changement d'état

À tout changement d'état est associé une variation l'entropie et d'enthalpie du système. On considère dans la suite une transformation d'un corps pur entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . On définit les grandeurs de changement d'état, qui sont les analogues des grandeurs de réaction définies dans un chapitre précédent ( $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$ , etc.), appliquées au cas particulier des changement d'états de corps purs.

#### Grandeurs de changement d'état, variation d'enthalpie et d'entropie

Lors d'une transformation d'une quantité  $n = m/M$  d'un corps pur de la phase  $\alpha \rightarrow \beta$ , la variation d'enthalpie et d'entropie s'écrivent :

Où  $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H$  et  $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S$  sont les grandeurs de changement d'état molaires (en  $J \cdot mol^{-1}$ ).

On peut faire la même chose avec les grandeurs massiques (c'est le plus souvent utilisé) :

Où  $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h$  et  $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} s$  sont les grandeurs de changement d'état massiques (en  $J \cdot kg^{-1}$ )

Lors d'une transformation d'un corps pur de la phase  $\alpha \rightarrow \beta$ , l'enthalpie et l'entropie de changement d'état sont constantes au cours de la transformation. Leur valeur sont tabulées à différentes température (ou différentes pressions, ce qui est équivalent car la variance est de 1 au changement d'état). Ci-dessous, on donne l'exemple de certains changements d'état de l'eau :

	Enthalpie de changement d'état $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H$		Entropie de changement d'état $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S$	
	molaire ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	massique ( $kJ \cdot kg^{-1}$ )	molaire ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	massique ( $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ )
<b>H<sub>2</sub>O (l → g), 100°C</b>	40,7	2265	109	6072
<b>H<sub>2</sub>O (s → l), 0°C</b>	6,0	334	22	895

Remarques :

- Les grandeurs de réactions de la transformation physique  $\beta \rightarrow \alpha$  sont opposées à celles de  $\alpha \rightarrow \beta$  ;
- On doit savoir passer des grandeurs molaires aux grandeurs massiques sans problème (via l'utilisation de la masse molaire du composé chimique considéré) :

#### Exemple simple pour comprendre – Grandeurs de changement d'état

On place  $m = 300 \text{ g}$  d'eau dans un congélateur.

1. Déterminer la variation d'enthalpie de l'eau lors de la congélation.
2. Déterminer la variation d'entropie de l'eau lors de la congélation. Le signe était-il prévisible ?

#### I.3.A - Chaleur émise ou absorbée lors d'un changement d'état

L'égalité  $\Delta H = Q$  est valable pour les transformations isobares, mais aussi monobares, c'est-à-dire pour lesquelles  $P_{ext} = \text{cte}$ , et  $P_i = P_f = P_{ext}$ . La démonstration a été établie en première année, et doit être connue (elle sera rappelée en TD).

Pour la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  à la température  $T_c$ , cela donne :

#### Rappel : Chaleur absorbée lors d'un changement d'état isobare ou monobare

Lors d'une transformation de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  d'une quantité de matière  $n$ , correspondant à une masse  $m = n M$ , à la température de changement d'état  $T_c$ , la chaleur absorbée par le système est :

Il existe un lien simple entre l'entropie de changement d'état en l'enthalpie de changement d'état :

### Lien entre enthalpie et entropie de changement d'état

On considère une transformation de la phase  $\alpha \rightarrow \beta$ , sur un chemin réversible, à la température de changement d'état  $T_c$  :

Si on reprend l'expression de la variation d'enthalpie pour un changement  $\alpha \rightarrow \beta$ , on en déduit :

## I.4 - Variation du potentiel thermodynamique G lors du changement d'état

L'expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques permet de définir un critère simple d'évolution des systèmes thermodynamiques contenant divers composés physico-chimiques.

On se restreint à l'étude d'un système contenant deux composés physico-chimiques en quantités  $n_1$  et  $n_2$ , susceptibles de passer d'une forme à l'autre. Cela peut être, par exemple, une transition de phase d'un état à un autre. Lors d'un équilibre diphasé liquide-gaz, on peut écrire :

$$dG = -S dT + V dP + \mu_l dn_l + \mu_g dn_g \xrightarrow{dP=0, \quad dT=0, \quad dn_l+dn_g=0} dG = (\mu_l - \mu_g) dn_l$$

Le critère d'évolution spontané évoqué dans le chapitre 1 de thermodynamique impose  $dG < 0$ . On peut donc affirmer que :

- Si  $\mu_l > \mu_g$ , alors  $dn_l < 0$ , c'est-à-dire que (l) devient (g) ;
- Si  $\mu_l < \mu_g$ , alors  $dn_l > 0$ , c'est-à-dire que (g) devient (l) ;
- Si  $\mu_l = \mu_g$ , alors le système est à l'équilibre  $dn_l = 0$  et  $dn_g = 0$ .

En PT, il est rare que les exercices portent directement sur la manipulation des potentiels chimiques, mais il est tout de même nécessaire de retenir les bases ci-dessus, dans le cas d'un problème un peu particulier (un exemple concernant la transformation du diamant en graphite est présent en TD).

## II - DIAGRAMMES INDUSTRIELS

### II.1.A - Rappel des identités à connaître

Dans toute cette partie, on s'intéresse aux transformations liquide-gaz via l'utilisation de diagrammes dans lesquels l'état du fluide est indiqué par deux grandeurs, une en abscisse et l'autre en ordonnée d'un graphique. Les transitions liquide-gaz sont particulièrement intéressantes, puisqu'elles sont très largement utilisées dans les applications industrielles : réfrigération, stockage de fluides sous pression, pompe à chaleur, etc. (qui seront étudiées dans un prochain chapitre).

Puisque la variance d'un corps pur est de 2 ou 1, un diagramme à 2 dimensions est suffisant pour **déterminer totalement l'état du système**. Quelles que soient les grandeurs intensives indépendantes choisies en abscisse et ordonnée, chaque point du graphique correspond à un **unique état d'équilibre**. On étudiera particulièrement quatre types de diagrammes :

- Les **diagrammes ( $P, v$ )**, ou diagrammes de Clapeyron (déjà abordé en première année) ;
- Les **diagrammes ( $\log(P), h$ )**, ou diagrammes des frigoristes ;
- Les **diagrammes ( $T, s$ )**, ou diagrammes « entropiques » ;
- Les **diagrammes ( $h, s$ )**, ou diagrammes de Mollier (traités en TD).

À chaque fois, on étudiera l'allure des isotherme, isobares, isentropiques et isenthalpiques (nommées collectivement « courbes iso ») dans les cas limites du **gaz parfait**, et de la **phase condensée idéale**. Pour ce faire, il sera nécessaire de bien garder en tête les identités rencontrées dans les précédents chapitres de thermodynamique :

- Les équations d'état du g.p. et de la phase condensée idéale :
- Des identités thermodynamiques :
- Les deux lois de Joule :
- La loi de Laplace pour les transformations isentropiques d'un gaz parfait :

## II.1.B - Le gaz étudié dans cette partie

Tous les diagrammes de cette partie sont ceux du **tétrafluoroéthane**, dont l'appellation thermodynamique est R134a<sup>c</sup>. C'est un fluide assez peu toxique, principalement utilisé comme caloporeur dans les réfrigérateurs et les climatisations de voiture. Il est un des remplaçants du dichlorodifluorométhane (R12), dont l'utilisation a été interdite en 1995 à cause de sa capacité à réagir avec les molécules d'ozone O<sub>3</sub> de la stratosphère (détruisant ainsi la couche d'ozone). S'il ne détruit pas la couche d'ozone, R134a est tout de même un gaz à effet de serre 1400 fois plus fort que le CO<sub>2</sub>, et sa concentration atmosphérique augmente depuis les années 1990. Il est désormais interdit ou en cours d'interdiction dans de nombreux pays.

C'est une substance aux propriétés suffisamment communes pour que l'allure des diagrammes présentés dans cette partie soit semblable à la majorité de celles que nous rencontrerons en exercice. Il est nécessaire de bien connaître les manipulations réalisées dans cette partie pour se familiariser avec les diagrammes, et ne pas les confondre.

## II.2 – DIAGRAMME DE CLAPEYRON (P, v)

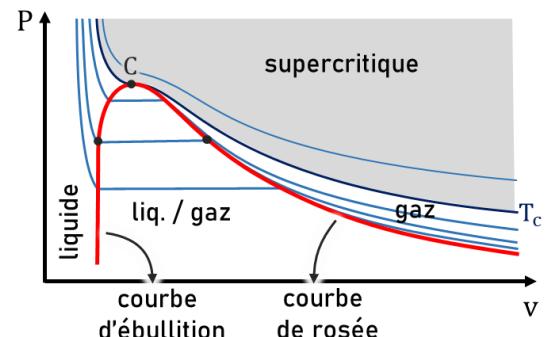
### II.2.A - Allure du diagramme

#### Diagramme de Clapeyron

Dans un diagramme de Clapeyron, on représente la pression P du système en fonction du volume massique du fluide  $v = 1/\rho = V/m$ .

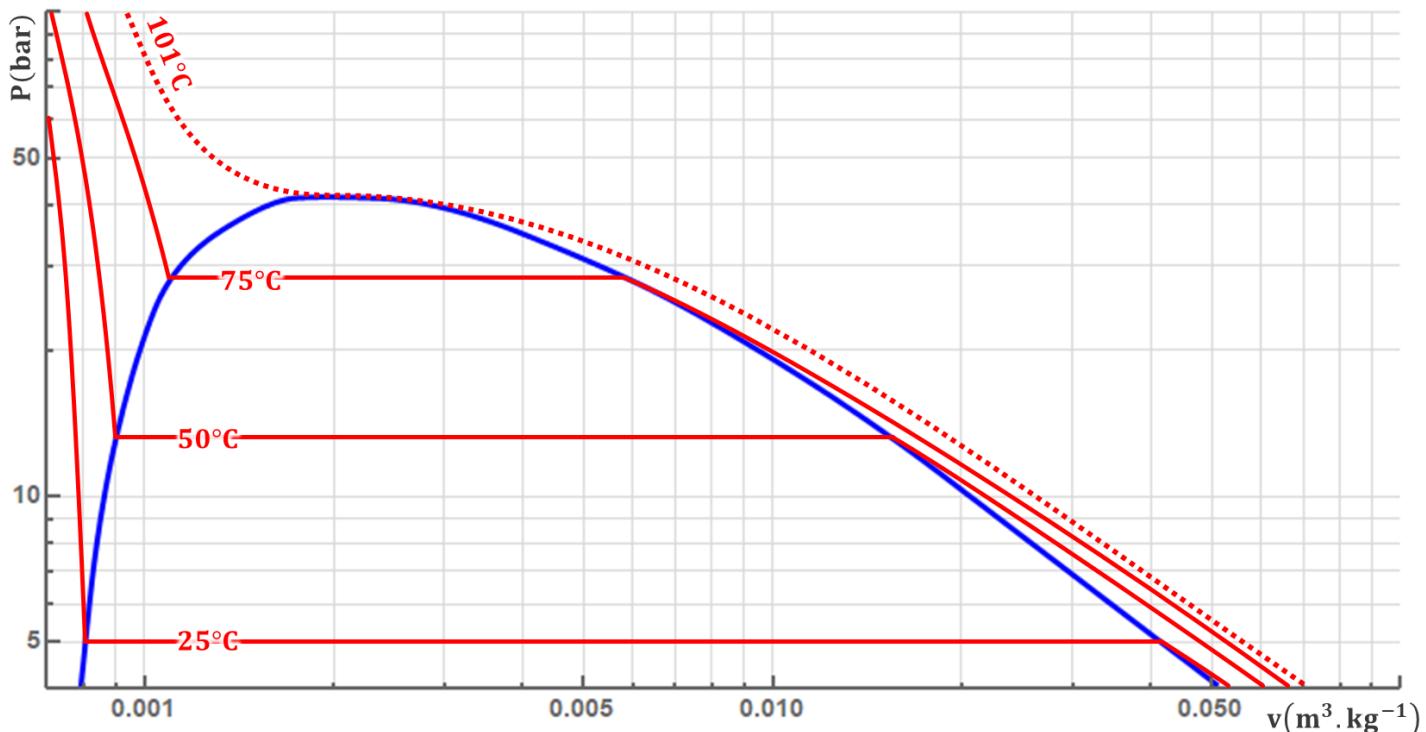
On y distingue deux états de la matière (liquide, gaz), un domaine supercritique, et un domaine de coexistence liquide-gaz, sous la **courbe de saturation**.

On représente souvent des isothermes, c'est-à-dire l'évolution d'un fluide à température constante, à mesure qu'on chauffe ou refroidit le système.



**Remarque :** Lors d'un équilibre liquide-vapeur, on appelle le liquide « **liquide saturant** » et le gaz « **vapeur saturante** ».

Dans les diagrammes réels, la pression et le volume massique sont souvent indiqués en échelle logarithmique. On représente ci-dessous le diagramme de Clapeyron réel de l'eau, en échelle log-log.



<sup>c</sup> La plupart des fluides utilisés en thermodynamique industrielle sont dénommés par un code de ce type. Par exemple, l'eau est le R718, le CO<sub>2</sub> est le R744, etc.

## II.2.B - Courbes iso

Dans chaque type de diagramme qui sera présenté dans ce chapitre, on devra être capable de justifier l'allure des isothermes, isenthalpiques, des isentropes, des isochores, et des isobares, dans les limites des modèles du gaz parfait et de la phase condensée idéale. On pourra alors voir sur les diagrammes réels la déviation par rapport aux cas idéaux.

Dans la limite du gaz parfait ( $Pv = \frac{R}{M}T$ )	
Isotherme $T = \text{cte}$	
Isenthalpique $h = \text{cte}$	
Isentrope $s = \text{cte}$	

Dans la limite du liquide idéal ( $v = \text{cte}$ )	
Isotherme Isenthalpique Isentrope	
Isothermes Isobares	

Nous allons voir dans la suite d'autres diagrammes thermodynamiques représentant des équilibres liquide-vapeur. Pour chacun d'entre eux, nous établirons par le calcul l'allure des courbes iso dans ces trois mêmes cas.

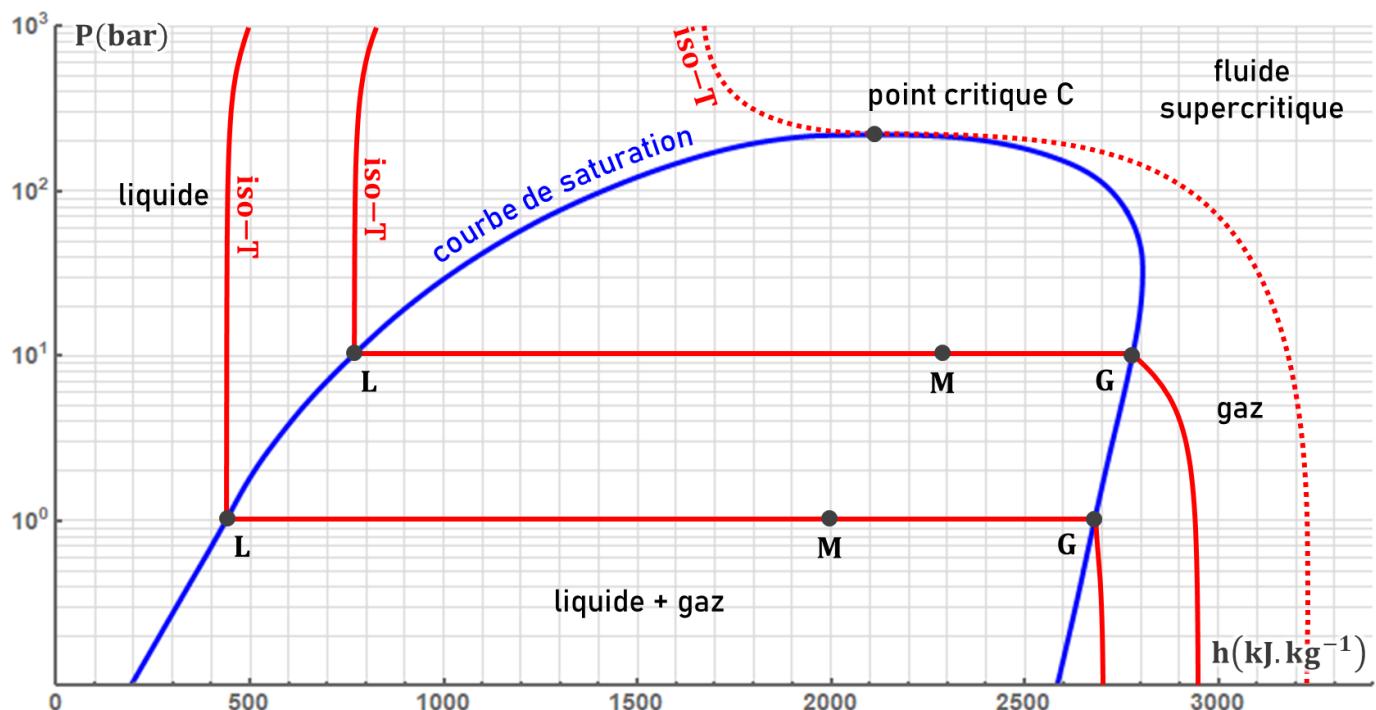
## II.3 - Diagramme des frigoristes ( $\log(P)$ , $h$ )

### Diagramme des frigoristes ( $\log(P)$ , $h$ )

Dans un **diagramme des frigoristes**, on représente la pression  $P$  en ordonnée, en échelle logarithmique, et l'enthalpie massique  $h$  en abscisse.

**Attention :** les diagrammes des frigoristes, et ceux à venir dans ce chapitre, sont beaucoup moins intuitifs que le diagramme de Clapeyron. Il faudra accepter de travailler avec des diagrammes dont on ne peut pas forcément comprendre toutes parties.

### II.3.A - Allure du diagramme



### II.3.B - Courbes iso

Dans ce diagramme, l'allure des isobares et des isenthalpiques est évidente. Pour les autres, on détermine :

Liquide incompressible ( $v = \text{cte}$ )

Gaz parfait ( $Pv = \frac{R}{M}T$ )

Isotherme \_\_\_\_\_

$T = \text{cte}$  \_\_\_\_\_

Isentropes \_\_\_\_\_

$s = \text{cte}$  \_\_\_\_\_

Voir TD (branche de logarithme)

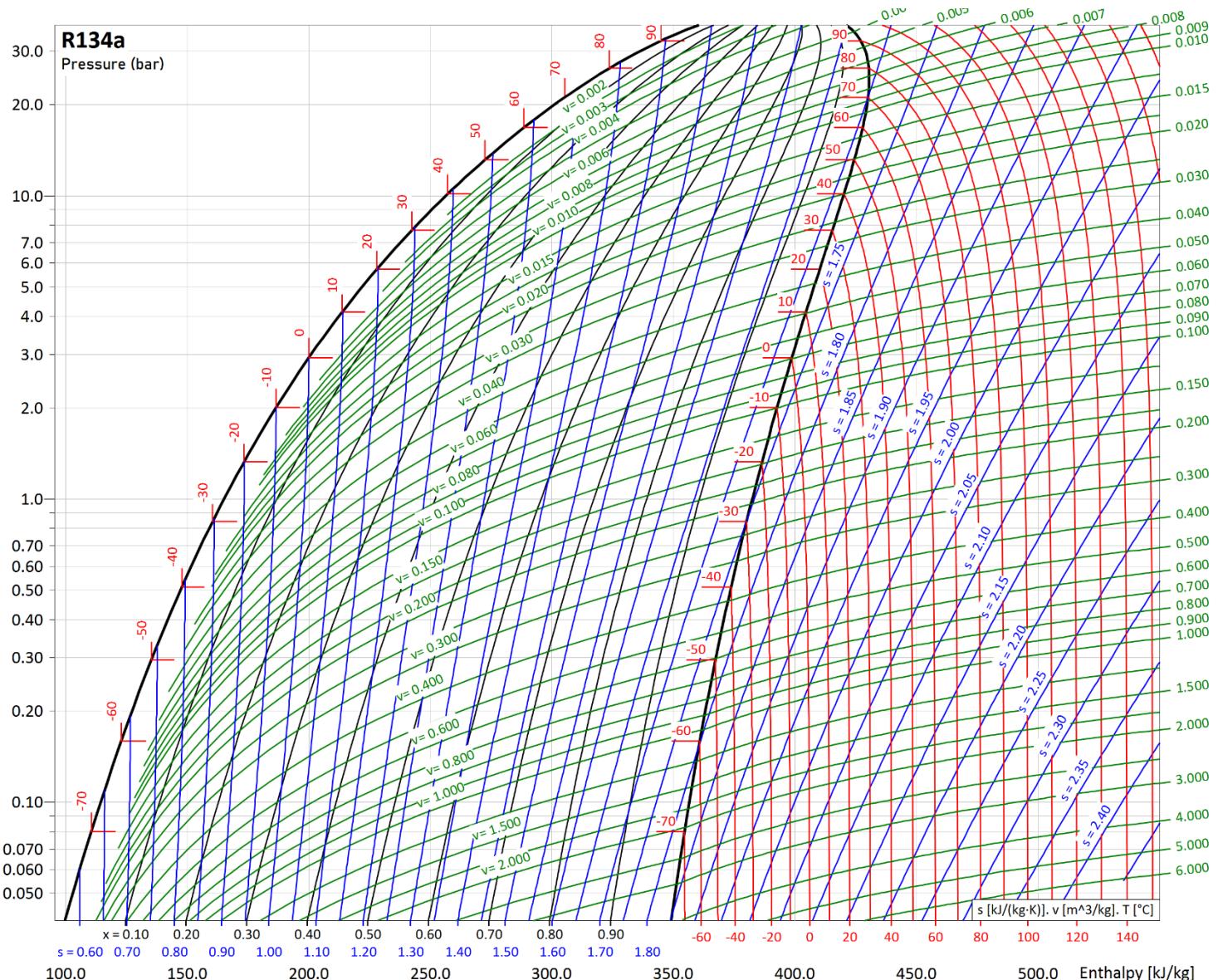
### II.3.C - Exemple d'utilisation

#### Exemple simple pour comprendre - Utilisation d'un diagramme enthalpique

On a inclus ci-dessous le diagramme enthalpique du R134a. En utilisant le diagramme, déterminer :

1. Son enthalpie de vaporisation à  $P = 10$  bar ;
2. Sa pression en vapeur saturante à  $10^\circ\text{C}$  ;
3. Son entropie de vaporisation à  $0^\circ\text{C}$  (par deux méthodes différentes)

- 4. L'état physique du fluide à  $P = 3$  bar et  $T = 50^\circ\text{C}$  ;
  - 5. Le domaine dans lequel il se comporte approximativement comme un gaz parfait.

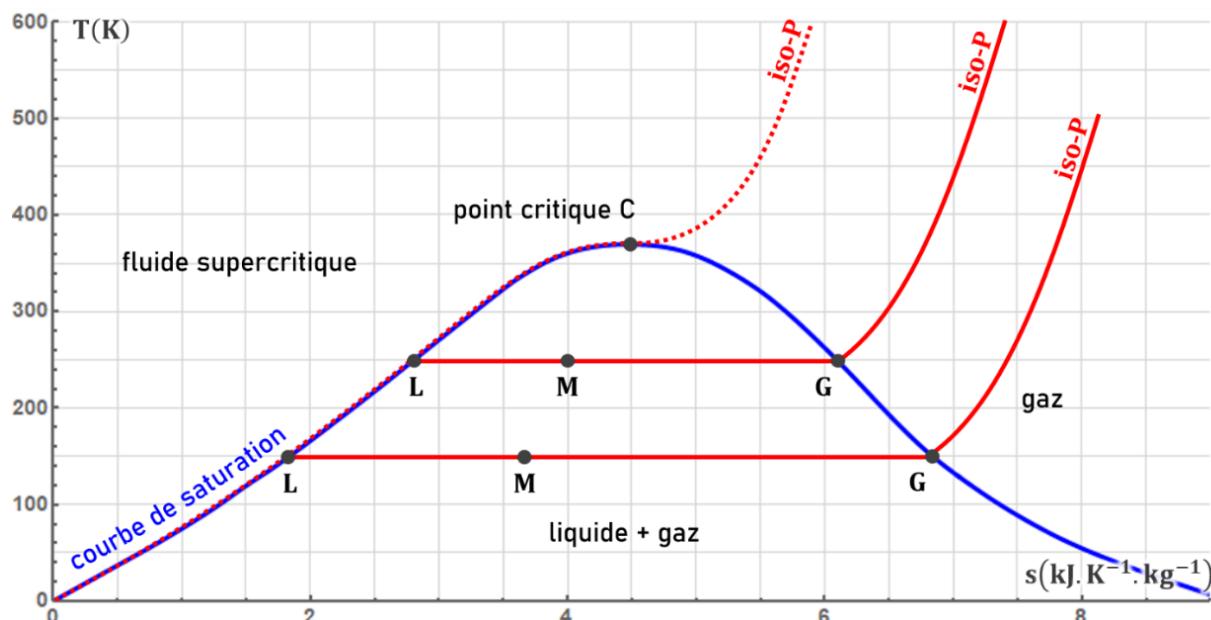


## II.4 - Diagramme entropique (T, s)

### Diagramme entropique (T, s)

Dans un diagramme entropique, on représente la température T en ordonnée, et l'entropie massique s en abscisse.

#### II.4.A - Allure du diagramme



#### II.4.B - Courbes iso

Dans ce diagramme, l'allure des isothermes et des isentropes est évidente. Pour les autres, on détermine :

Liquide incompressible ( $v = cte$ )

Gaz parfait  $\left(Pv = \frac{R}{M}T\right)$

Isenthalpique

$h = cte$

Isobares

$P = cte$

Isochores

$v = cte$

#### II.4.C - Exemple d'utilisation

##### Exemple simple pour comprendre - Utilisation d'un diagramme entropique

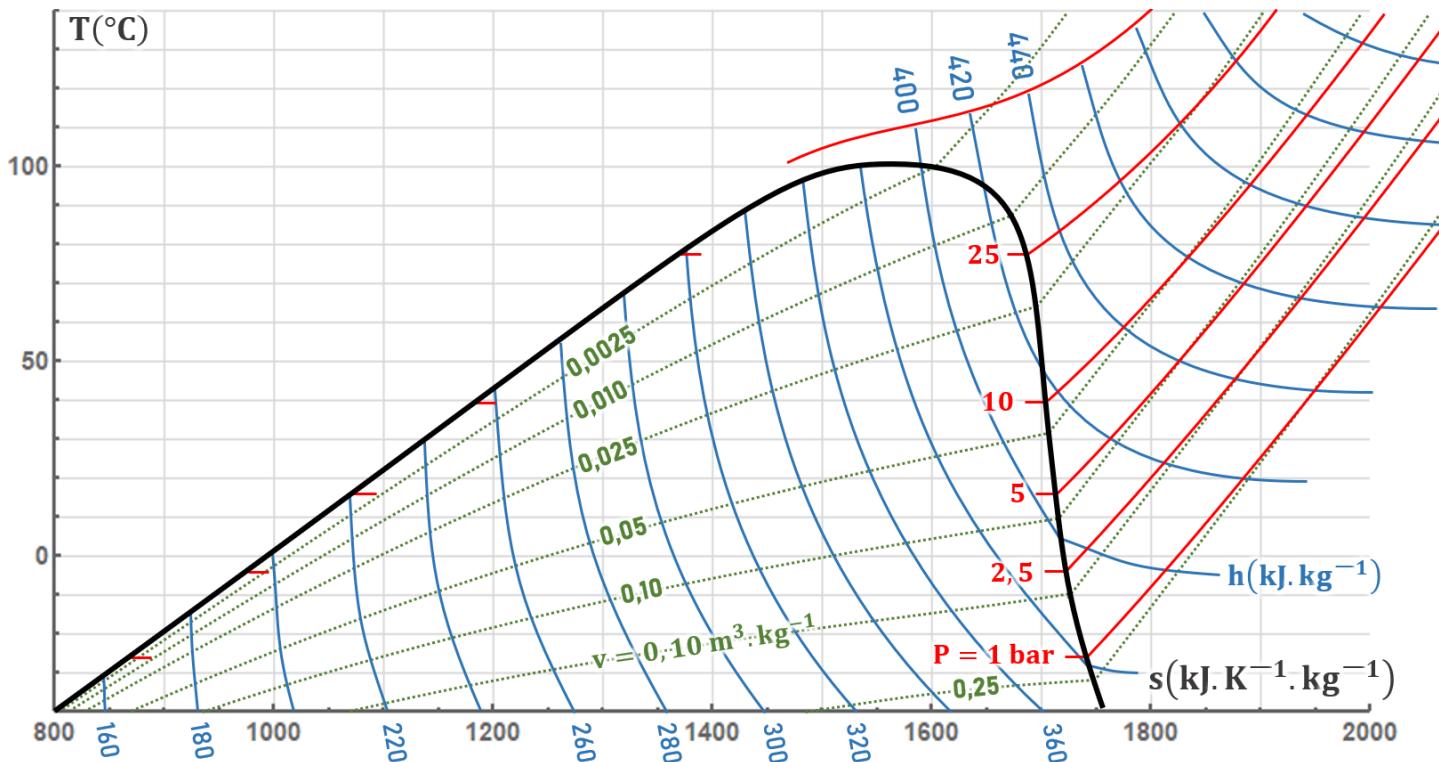
On a inclus ci-dessous le diagramme entropique du même fluide caloporteur R134a. En utilisant le diagramme, déterminer l'entropie de liquéfaction du R134a à  $T \approx 20^\circ C$ .

Un système composé de R134a est dans l'état ( $P_1 = 5$  bar,  $T_1 = 90^\circ C$ ). Il subit une compression isotherme jusqu'à la pression  $P_2 = 25$  bar.

1. Représenter la transformation 1 → 2 dans le diagramme ;
2. Déterminer la variation d'enthalpie massique  $\Delta h$  entre ces deux états ;
3. Déterminer la variation d'entropie massique  $\Delta s$  entre ces deux états.

Un système fermé composé de R134a est dans un état initial  $v_1 \approx 0,025 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  à  $T_1 \approx 110^\circ\text{C}$ . Il subit un refroidissement isochore jusqu'à  $T_2 \approx 50^\circ\text{C}$ .

4. Représenter la transformation 1 → 2 dans le diagramme ;
5. Représenter graphiquement la chaleur  $Q_{12}$  reçue entre ces deux états.



## II.5 - Autres diagrammes susceptibles d'être rencontrés

### II.5.A - Diagrammes de Mollier ( $h, s$ )

Pour ne pas alourdir le cours, le dernier type de diagramme au programme, nommé diagramme de Mollier, a été relégué en TD. Dans un diagramme de Mollier, on représente l'enthalpie  $h$  en fonction de l'entropie  $s$ .

Toutes les méthodes déjà abordées plus haut seront encore valables pour étudier ces diagrammes.

### II.5.B - Règles générales concernant les diagrammes

Quel que soit le diagramme rencontré, il est normalement possible d'identifier les phases lorsque la courbe de saturation est présente.

#### Identification des domaines liquides, gazeux, et diphasés

Dans tous les diagrammes montrés précédemment, il est possible de distinguer les zones liquides, vapeur, et diphasées, en considérant que :

- Le volume massique du gaz est plus grand que celui de la phase liquide (par exemple, pour le diagramme ( $P, v$ )) ;
- L'enthalpie massique du gaz est plus grande que celle du liquide (par exemple, pour le diagramme ( $\log(P), h$ )) ;
- L'entropie massique du gaz est plus grande que celle du liquide (par exemple, pour le diagramme ( $T, s$ )).

### III - TABLES THERMODYNAMIQUES

Une table thermodynamique est une base de données indiquant la valeur de certaines fonctions d'état d'un fluide pour diverses valeurs de température et de pression. On distinguera deux types de tables :

- celles qui donnent des propriétés de gaz et de liquides purs (en dehors de tout équilibre liquide-vapeur) ;
- celles qui donnent des propriétés de la vapeur saturante et du liquide saturant présents lorsqu'il y a équilibre entre les deux.

Ces tables indiquent les valeurs de fonctions d'état massiques (plus rarement molaires) telles que le volume massique  $v$ , l'enthalpie massique  $h$  et l'entropie massique  $s$ .

#### III.1 - Tables de liquide et table de vapeur sèche

##### III.1.A - Tables du liquide

Les tables du liquide concernent les propriétés du liquide lorsqu'il n'est pas en équilibre avec sa vapeur (indiquer la zone ci-contre sur le diagramme (P, T)).

Ces tables indiquent le plus souvent la valeur de  $v$ ,  $u$ ,  $h$  et  $s$  en fonction de la température et de la pression du liquide, ces deux grandeurs pouvant varier indépendamment l'une de l'autre.

Elles peuvent prendre l'allure suivante :



$T$ °C	$v \times 10^3$ $\text{m}^3/\text{kg}$	$u$ kJ/kg	$h$ kJ/kg	$s$ kJ/kg · K	$v \times 10^3$ $\text{m}^3/\text{kg}$	$u$ kJ/kg	$h$ kJ/kg	$s$ kJ/kg · K
$p = 25 \text{ bar} = 2.5 \text{ MPa}$					$p = 50 \text{ bar} = 5.0 \text{ MPa}$			
20	1.0006	83.80	86.30	.2961	.9995	83.65	88.65	.2956
40	1.0067	167.25	169.77	.5715	1.0056	166.95	171.97	.5705
80	1.0280	334.29	336.86	1.0737	1.0268	333.72	338.85	1.0720
100	1.0423	418.24	420.85	1.3050	1.0410	417.52	422.72	1.3030
140	1.0784	587.82	590.52	1.7369	1.0768	586.76	592.15	1.7343
180	1.1261	761.16	763.97	2.1375	1.1240	759.63	765.25	2.1341

On représente ci-contre une portion de table thermodynamique dans laquelle on indique les grandeurs massiques  $v$ ,  $h$ ,  $u$  et  $s$  pour l'eau liquide pure, à température variable (et pour deux pressions, 2,5 et 5 MPa).

Remarque : On voit dans cette table que le passage de 25 à 50 bar impacte faiblement les diverses propriétés du fluide. Puisque les phases condensées sont peu sensibles aux variations de pression, on néglige parfois l'effet de ce paramètre sur les grandeurs qui décrivent le fluide (on suppose alors que les grandeurs sont valables à toutes pressions).

##### III.1.B - Tables de la vapeur sèche

Les tables de la vapeur sèche concernent les propriétés du gaz lorsqu'il n'est pas en équilibre avec son liquide (indiquer la zone ci-contre sur le diagramme (P, T)).

Ces tables indiquent le plus souvent la valeur de  $v$ ,  $u$ ,  $h$  et  $s$  en fonction de la température et de la pression du gaz, ces deux grandeurs pouvant varier indépendamment l'une de l'autre.

Elles peuvent prendre l'allure suivante :



$T$ °C	$v$ $\text{m}^3/\text{kg}$	$u$ kJ/kg	$h$ kJ/kg	$s$ kJ/kg · K	$v$ $\text{m}^3/\text{kg}$	$u$ kJ/kg	$h$ kJ/kg	$s$ kJ/kg · K
$P = 1.00 \text{ MPa} (179.88^\circ\text{C})$					$P = 1.20 \text{ MPa} (187.96^\circ\text{C})$			
200	0.20602	2622.3	2828.3	6.6956	0.16934	2612.9	2816.1	6.5909
250	0.23275	2710.4	2943.1	6.9265	0.19241	2704.7	2935.6	6.8313
300	0.25799	2793.7	3051.6	7.1246	0.21386	2789.7	3046.3	7.0335
350	0.28250	2875.7	3158.2	7.3029	0.23455	2872.7	3154.2	7.2139
400	0.30661	2957.9	3264.5	7.4670	0.25482	2955.5	3261.3	7.3793
500	0.35411	3125.0	3479.1	7.7642	0.29464	3123.4	3477.0	7.6779

On représente ci-contre une portion de table thermodynamique dans laquelle on indique les grandeurs massiques  $v$ ,  $h$ ,  $u$  et  $s$  pour l'eau gazeuse pure, à température variable (et pour deux pressions, 1 et 1,2 MPa).

## III.2 - Tables de la vapeur saturante et du liquide saturant

Ces tables concernent les propriétés du **corps pur diphasé**, donc de variance égale à 1. Il est alors impossible de fixer librement T et P simultanément (indiquer la zone ci-contre sur le diagramme (P, T)).

Ces tables sont donc à une seule entrée : la plupart du temps, la première colonne liste un ensemble de températures, et la seconde, les uniques pressions correspondantes pour lesquelles le système diphasé existe.

Puisque le système comprend à la fois du liquide et du solide, on doit indiquer dans le tableau les propriétés des deux phases. Cela prend donc l'allure suivante :

Temp °C	Press bar	Specific Volume m <sup>3</sup> /kg		Sp. Internal Energy kJ/kg		Specific Enthalpy kJ/kg		Specific Entropy kJ/kg-K	
		vf x 10 <sup>3</sup>	vg	uf	ug	hf	hg	sf	sg
50	0.12350	1.0121	12.031	209.47	2443.0	209.48	2591.6	0.7039	8.0755
60	0.19941	1.0170	7.670	251.61	2456.2	251.63	2609.1	0.8323	7.9087
70	0.31189	1.0227	5.042	293.65	2469.1	293.69	2626.3	0.9567	7.7545
80	0.47391	1.0289	3.407	335.60	2481.7	335.65	2643.2	1.0772	7.6114
90	0.70141	1.0359	2.360	377.49	2494.1	377.56	2659.6	1.1941	7.4782
100	1.0135	1.0434	1.673	419.39	2506.0	419.50	2675.6	1.3080	7.3540
120	1.9854	1.0604	0.892	503.47	2528.8	503.68	2705.8	1.5275	7.1288
140	3.6130	1.0800	0.509	588.34	2549.6	588.73	2733.4	1.7380	6.9291



On représente ci-contre une portion de table thermodynamique dans laquelle on indique les grandeurs massiques v, h, u et s pour l'équilibre liquide-vapeur de l'eau à température variable.

Ici, les pressions sont imposées par les températures. Ce sont les pressions de vapeur saturante de l'équilibre liquide-vapeur.

**Remarque :** Sans surprise, on retrouve une pression de vapeur saturante de 1013 hPa lorsque T = 100 °C (puisque on sait qu'à pression atmosphérique, il est nécessaire d'avoir une température de 100°C pour que s'établisse un équilibre liquide-vapeur).

### III.2.A - Grandeurs de changement d'état

Les grandeurs de changement d'état peuvent être lues quasi-directement sur une table de ce type : il suffit de soustraire les grandeurs qui caractérisent chaque état. Par exemple, pour l'enthalpie et l'entropie de vaporisation :

- $\Delta_{\text{vap}}h(\text{eau}, T = 70^\circ\text{C}) =$  \_\_\_\_\_
- $\Delta_{\text{vap}}s(\text{eau}, T = 50^\circ\text{C}) =$  \_\_\_\_\_