Thermodynamique et mécanique des fluides – Chapitre 5

# Diagrammes d'état des fluides réels purs


I. Enthalpie et entropie de changement d'état . . . 1
I.1. Enthalpie de changement d'état . . . 1
I.2. Entropie de changement d'état . . . 2
I.3. Titres massiques d'un système diphasé . . . 3
II. Diagramme de Clapeyron . . . 3
II.1. Présentation du diagramme . . . 3
II.2. Allure des courbes . . . 4
II.3. Règle des moments . . . 5
III. Diagramme des frigoristes . . . 6
III.1. Présentation du diagramme . . . 6
III.2. Règle des moments . . . 6
IV. Diagramme entropique . . . 6
IV.1. Présentation du diagramme . . . 6
IV.2. Règle des moments . . . 7


## I. Enthalpie et entropie de changement d'état

Dans cette partie, nous allons définir les enthalpies et entropies pour la vaporisation d'un corps pur, c'est-à-dire pour le passage de son état liquide à son état gazeux, mais il est évidemment possible de généraliser ces définitions aux autres changements d'état.

### I.1. Enthalpie de changement d'état

L'**enthalpie massique de vaporisation** d'un corps pur correspond à la différence entre les enthalpies massiques de son état liquide et de son état gazeux :

$$\Delta_{\text{vap}}h(T) = h_{\text{G}}(T, P_{\text{sat}}) - h_{\text{L}}(T, P_{\text{sat}})$$

où $P_{\text{sat}}(T)$ est la **pression de vapeur saturante** à la température $T$, c'est-à-dire la pression correspond au changement d'état à cette température. L'enthalpie massique de vaporisation est parfois notée $\ell_{\text{vap}}$ et appelée **chaleur latente massique de vaporisation**.

L'enthalpie massique de liquéfaction d'un corps pur, qui correspond au passage de son état gazeux à son état liquide, est l'opposé de son enthalpie massique de vaporisation car :

$$\Delta_{\text{liq}}h(T) = h_{\text{L}}(T, P_{\text{sat}}) - h_{\text{G}}(T, P_{\text{sat}}) = -\Delta_{\text{vap}}h(T).$$

On donne quelques ordres de grandeur :

- enthalpie massique de fusion de l'eau sous 1 bar à 273 K : $\Delta_{\text{fus}}h = 334\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;
- enthalpie massique de vaporisation de l'eau sous 1 bar à 373 K : $\Delta_{\text{vap}}h = 2258\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;
- enthalpie massique de vaporisation du R134a (fluide réfrigérant utilisé dans les climatiseurs) sous 10 bar à 313 K : $\Delta_{\text{vap}}h = 163\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Les enthalpies massiques de l'eau sont plus élevées que celles des fluides habituellement utilisés pour des applications industrielles.

L'**enthalpie de vaporisation** d'un corps pur de masse $m$ correspond à sa variation d'enthalpie lors de sa vaporisation :

$$\boxed{\Delta H = m\,\Delta_{\text{vap}} h}.$$

**Application :**

Calculons l'énergie récupérable par transfert thermique lors de la condensation isobare d'une masse $m = 2{,}0\,\text{kg}$ de vapeur d'eau sous $1\,\text{bar}$ depuis la température $T_{\text{vap}} = 373\,\text{K}$ jusqu'à la température $T_{\text{fus}} = 273\,\text{K}$, en décomposant cette condensation en trois transformations successives :

1. une liquéfaction à $T_{\text{vap}}$ ;
2. un refroidissement de $T_{\text{vap}}$ à $T_{\text{fus}}$ ;
3. une solidification à $T_{\text{fus}}$.

On suppose que la capacité thermique massique de l'eau liquide est indépendante de la température et vaut $c = 4{,}2\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

On exprime la variation d'enthalpie pour chacune de ces trois transformations :

1. pour la liquéfaction : $\Delta H_1 = m\,\Delta_{\text{liq}} h = -m\,\Delta_{\text{vap}} h$ ;
2. pour le refroidissement : $\Delta H_2 = m\,c\left(T_{\text{fus}} - T_{\text{vap}}\right)$ ;
3. pour la solidification : $\Delta H_3 = m\,\Delta_{\text{sol}} h = -m\,\Delta_{\text{fus}} h$ ;

d'où la variation d'enthalpie pour la condensation : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$, avec $\Delta H = Q$ d'après le premier principe de la thermodynamique pour cette transformation isobare.
On en déduit alors l'énergie récupérable par transfert thermique : $E_{\text{réc}} = -Q = m\left[\Delta_{\text{vap}} h + c\left(T_{\text{vap}} - T_{\text{fus}}\right) + \Delta_{\text{fus}} h\right] = 6{,}0.10^6\,\text{J}$.

## I.2. Entropie de changement d'état

L'**entropie massique de vaporisation** d'un corps pur est reliée à son enthalpie massique de vaporisation telle que :

$$\boxed{\Delta_{\text{vap}} s = \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}}$$

avec $T_{\text{vap}}$ la température à laquelle est réalisée la vaporisation.

L'**entropie de vaporisation** d'un corps pur de masse $m$ correspond à sa variation d'entropie lors de sa vaporisation :

$$\boxed{\Delta S = m\,\Delta_{\text{vap}} s}.$$

**Application :**

Calculons la variation d'entropie lors de la condensation de la vapeur d'eau de l'application précédente.
On rappelle que la variation d'entropie massique lors d'une transformation isobare où la température passe de $T_A$ à $T_B$ s'exprime :

$$\Delta s = c\ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right).$$

On exprime la variation d'entropie pour chacune de ces trois transformations :

1. pour la liquéfaction : $\Delta S_1 = m\,\Delta_{\text{liq}} s = m\,\dfrac{\Delta_{\text{liq}} h}{T_{\text{vap}}} = -m\,\dfrac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}$ ;
2. pour le refroidissement : $\Delta S_2 = m\,c\ln\left(\dfrac{T_{\text{fus}}}{T_{\text{vap}}}\right)$ ;
3. pour la solidification : $\Delta S_3 = -m\,\dfrac{\Delta_{\text{fus}} h}{T_{\text{fus}}}$ ;

d'où la variation d'entropie pour la condensation : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = m\left[-\dfrac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}} + c\ln\left(\dfrac{T_{\text{fus}}}{T_{\text{vap}}}\right) - \dfrac{\Delta_{\text{fus}} h}{T_{\text{fus}}}\right] = -1{,}7.10^4\ \text{J·K}^{-1}$.

### I.3. Titres massiques d'un système diphasé

On considère un corps pur à l'équilibre liquide-gaz, c'est-à-dire que sa phase liquide est en équilibre avec sa phase gazeuse, de masse totale $m = m_{\text{L}} + m_{\text{G}}$, avec $m_{\text{L}}$ la masse de liquide et $m_{\text{G}}$ la masse de gaz.

On définit le **titre massique en liquide** et le **titre massique en gaz** tels que :

$$\boxed{x_{\text{L}} = \frac{m_{\text{L}}}{m}} \quad \text{et} \quad \boxed{x_{\text{G}} = \frac{m_{\text{G}}}{m}}.$$

Les titres massiques correspondent donc aux proportions de chaque phase dans le système diphasé, d'où la propriété :

$$x_{\text{L}} + x_{\text{G}} = 1.$$

Le titre massique en gaz est parfois appelé **titre massique en vapeur** et noté $x_{\text{V}}$, ou simplement **titre massique** et noté $x$.

Au cours de la vaporisation isobare et isotherme d'un corps pur, la variation élémentaire $\mathrm{d}x_{\text{L}}$ du titre massique en liquide correspond à une masse élémentaire $\mathrm{d}m_{\text{L}} = m\,\mathrm{d}x_{\text{L}}$ de liquide qui se vaporise, d'où une variation élémentaire d'enthalpie :

$$\mathrm{d}H = \Delta_{\text{vap}} h\,\mathrm{d}m_{\text{L}} = \Delta_{\text{vap}} h\,m\,\mathrm{d}x_{\text{L}}$$

et une variation élémentaire d'entropie :

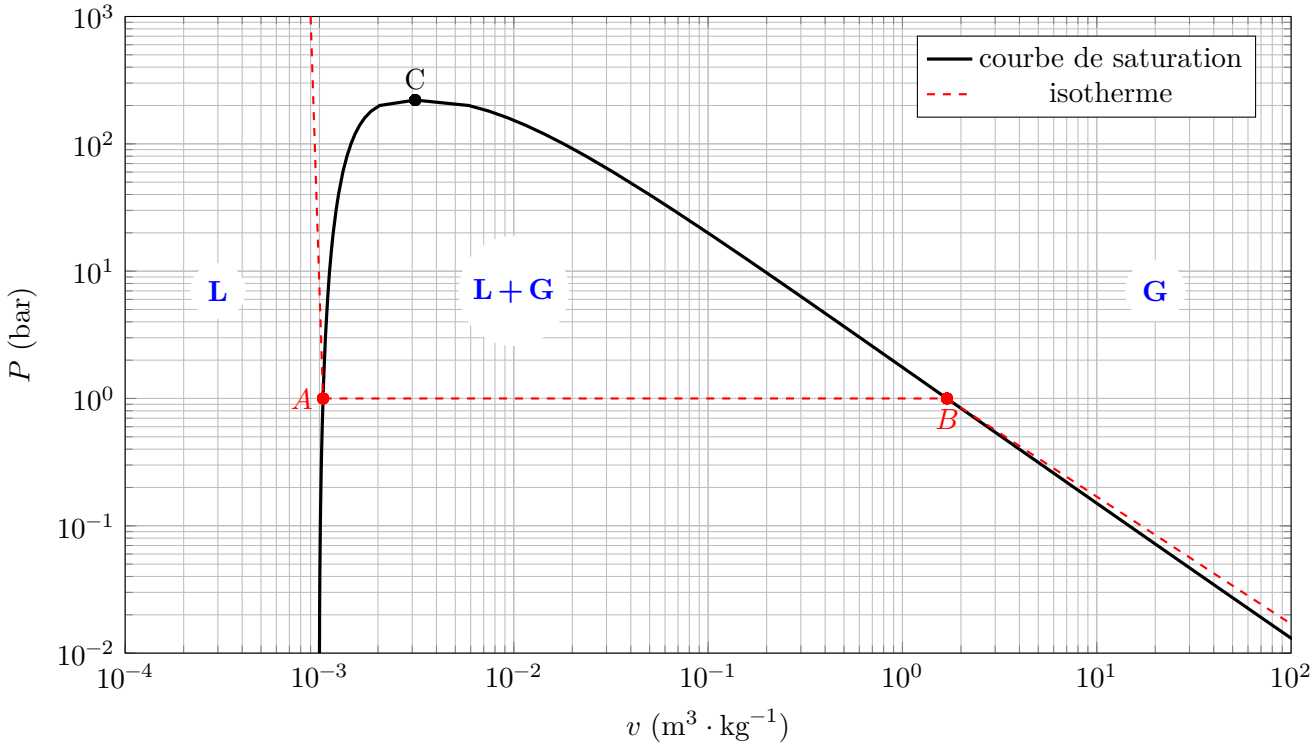
$$\mathrm{d}S = \Delta_{\text{vap}} s\,\mathrm{d}m_{\text{L}} = \Delta_{\text{vap}} s\,m\,\mathrm{d}x_{\text{L}}.$$

## II. Diagramme de Clapeyron

### II.1. Présentation du diagramme

Un **diagramme de Clapeyron** $(P, v)$ représente l'évolution de la pression $P$ d'un corps pur en fonction de son volume massique $v$.

On représente ci-dessous le diagramme de Clapeyron de l'eau pour les phases liquides et gazeuses, en échelle logarithmique.




- La courbe séparant les domaines **L** et **L + G** est appelée la **courbe d'ébullition**, elle correspond à l'apparition de la première bulle de gaz, on dit que le liquide est **saturant**.
- La courbe séparant les domaines **L + G** et **G** est appelée la **courbe de rosée**, elle correspond à l'apparition de la première goutte de liquide, on dit que la vapeur est **saturante**.
- La courbe formée par la réunion de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée est appelée la **courbe de saturation**.
- Le point $C$ à l'extrémité haute de la courbe de saturation est le **point critique**, au-delà se trouve le domaine du **fluide supercritique**.

Prenons l'exemple d'une vaporisation isotherme à la température $T = 373\,\text{K}$. Ce changement d'état est alors isobare à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T = 373\,\text{K}) = 1\,\text{bar}$, et il correspond à parcourir le palier horizontal $AB$ du domaine **L + G** dans le diagramme de Clapeyron, depuis le point $A$ où se trouve le liquide saturant de volume massique $v_{\text{L}} = 1{,}0.10^{-3}\,\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, jusqu'au point $B$ où se trouve la vapeur saturante de volume massique $v_{\text{G}} = 1{,}7\,\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

## II.2. Allure des courbes

**Application :**

Déterminons l'allure des courbes représentant les transformations suivantes dans un diagramme de Clapeyron :

1. une transformation isobare ;
2. une transformation isochore ;
3. une transformation isotherme pour un gaz parfait ;
4. une transformation isentropique pour un gaz parfait ;
5. une transformation pour une phase condensée incompressible et indilatable.

1. Une transformation isobare correspond à $P = \text{cste}$, elle est donc représentée par une droite horizontale.
2. Une transformation isochore correspond à $V = \text{cste}$, d'où : $v = \dfrac{V}{m} = \text{cste}$, elle est donc représentée par une droite verticale.

3. Une transformation isotherme pour un gaz parfait correspond à $T = \text{cste}$, avec $T = \dfrac{P\,V}{n\,R} = \dfrac{P\,V\,M}{m\,R} = \dfrac{P\,v\,M}{R}$, d'où : $P = \dfrac{\text{cste}}{v}$, elle est donc représentée par une hyperbole.
4. Une transformation isentropique pour un gaz parfait correspond à $S = \text{cste}$, et on obtient : $P\,V^\gamma = \text{cste}$ d'après la loi de Laplace avec $\gamma > 1$, d'où : $P = \dfrac{\text{cste}}{v^\gamma}$, elle est donc représentée par une courbe qui décroit plus rapidement qu'une hyperbole.
5. Une transformation pour une phase condensée incompressible et indilatable correspond à $V = \text{cste}$, c'est-à-dire à une transformation isochore, elle est donc représentée par une droite verticale.

### II.3. Règle des moments

La **règle des moments** permet d'exprimer les titres massiques d'un système diphasé de volume massique $v$ constitué d'un corps pur à l'équilibre liquide-gaz, en fonction du volume massique du liquide saturant $v_\text{L}$ et du volume massique de la vapeur saturante $v_\text{G}$.

Pour cela, on exprime le volume total du système :

$$V = V_\text{L} + V_\text{G} = m_\text{L}\,v_\text{L} + m_\text{G}\,v_\text{G} = m\,x_\text{L}\,v_\text{L} + m\,x_\text{G}\,v_\text{G} = m\,x_\text{L}\,v_\text{L} + m\,(1-x_\text{L})\,v_\text{G}$$

avec $V = v\,m$, d'où on en déduit le titre massique en liquide :

$$\boxed{x_\text{L} = \frac{v_\text{G} - v}{v_\text{G} - v_\text{L}}}$$

et le titre massique en gaz :

$$\boxed{x_\text{G} = 1 - x_\text{L} = \frac{v - v_\text{L}}{v_\text{G} - v_\text{L}}}.$$

**Application :**

Déterminons les titres massiques $x_\text{L}$ et $x_\text{G}$ d'un mélange eau liquide – vapeur d'eau de volume massique $v = 0{,}10\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ à la pression $P = 10\,\text{bar}$.

On place sur le diagramme de Clapeyron de l'eau :

- le point $M(v, P)$ qui correspond au mélange ;
- le point $M_\text{L}(v_\text{L}, P)$, projeté de $M$ sur la courbe d'ébullition, qui correspond au liquide saturant de volume massique $v_\text{L} = 1{,}1.10^{-3}\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ;
- le point $M_\text{G}(v_\text{G}, P)$, projeté de $M$ sur la courbe de rosée, qui correspond à la vapeur saturante de volume massique $v_\text{G} = 2{,}0.10^{-1}\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$.

La règle des moments donne : $x_\text{L} = 50\%$ et $x_\text{G} = 50\%$.

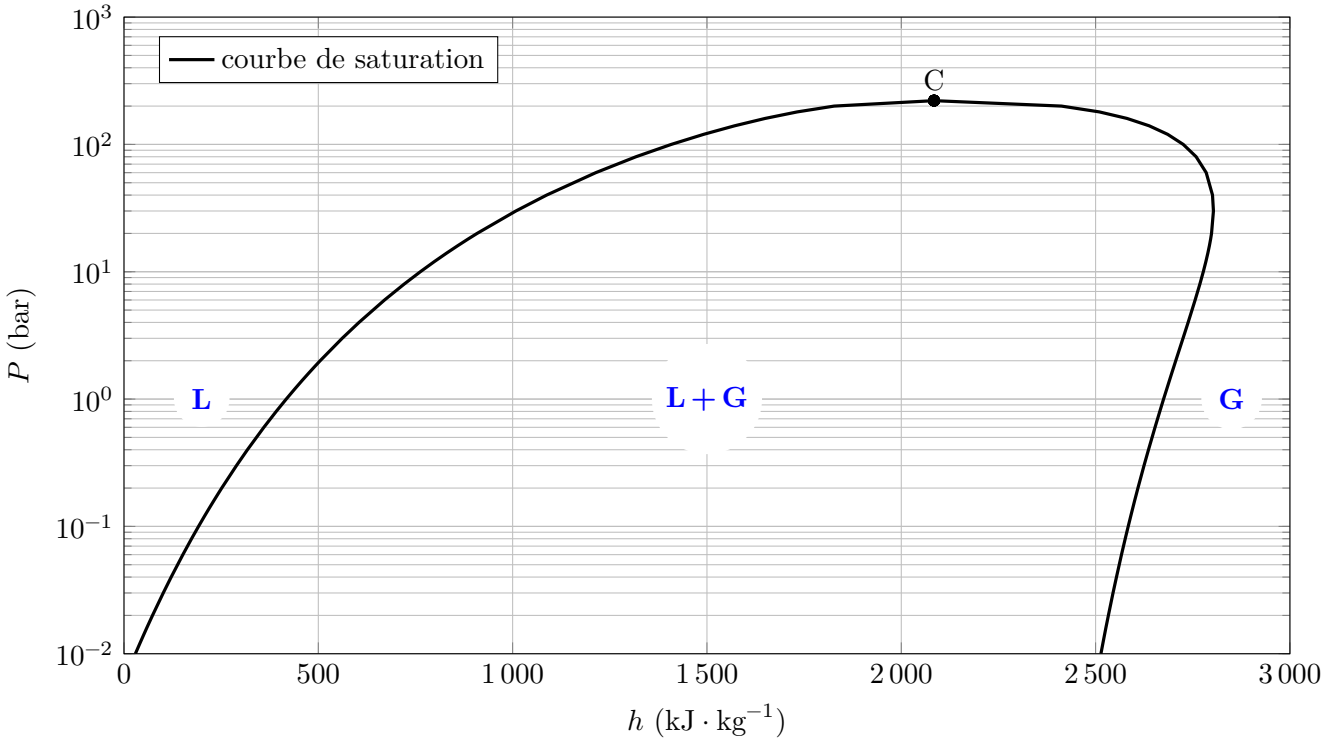
Il est également possible d'exprimer la règle des moments comme un rapport de distances entre différents points sur le diagramme de Clapeyron. Pour l'application précédente, on a par exemple : $x_\text{L} = \dfrac{M\,M_\text{G}}{M_\text{L}\,M_\text{G}}$ et $x_\text{G} = \dfrac{M_\text{L}\,M}{M_\text{L}\,M_\text{G}}$ (attention aux points considérés pour chaque titre).

# III. Diagramme des frigoristes

## III.1. Présentation du diagramme

Un **diagramme des frigoristes** $(P, h)$ représente l'évolution de la pression $P$ d'un corps pur en fonction de son enthalpie massique $h$.

On représente ci-dessous le diagramme des frigoristes de l'eau pour les phases liquides et gazeuses, en échelle semi-logarithmique.




On retrouve les mêmes courbes et points caractéristiques que le diagramme de Clapeyron.

## III.2. Règle des moments

**Application :**

Déterminons la règle des moments permettant d'exprimer les titres massiques d'un système diphasé d'enthalpie massique $h$ constitué d'un corps pur à l'équilibre liquide-gaz, en fonction de l'enthalpie massique du liquide saturant $h_\text{L}$ et de l'enthalpie massique de la vapeur saturante $h_\text{G}$.

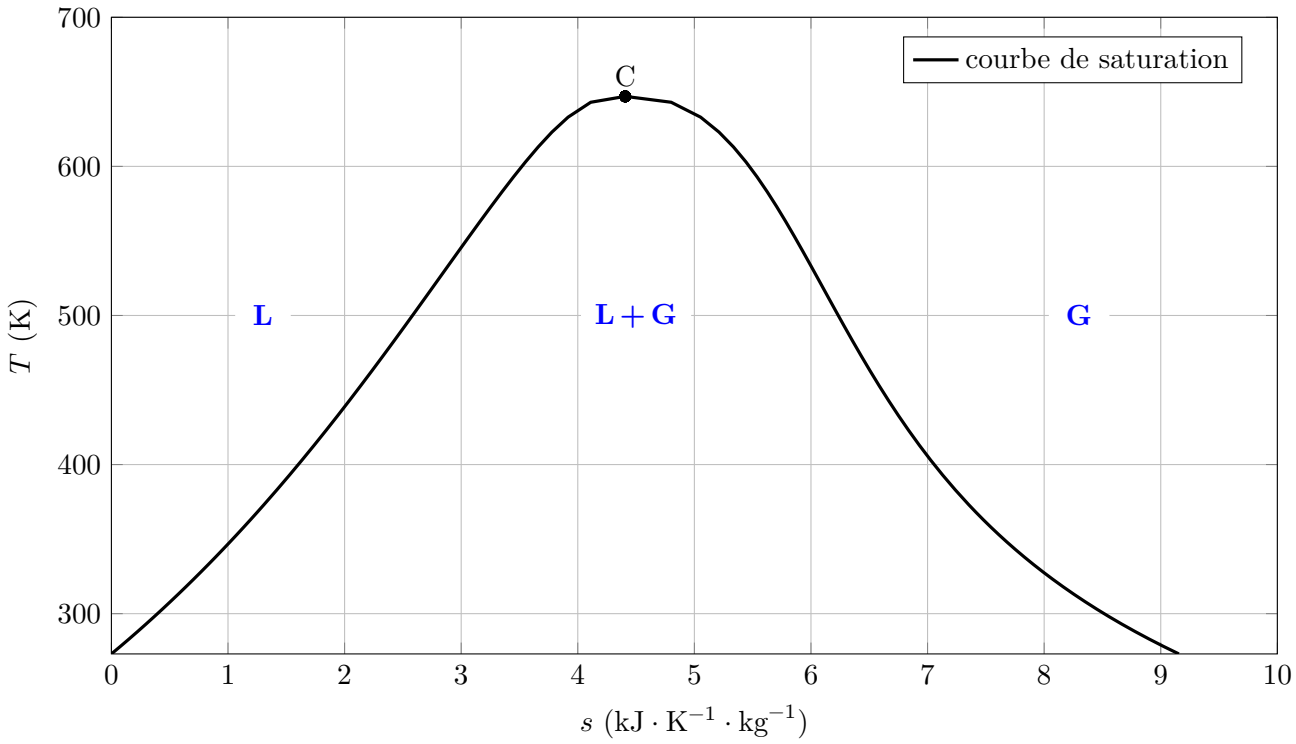
On commence par exprimer l'enthalpie totale du système : $H = H_\text{L} + H_\text{G} = m_\text{L}\, h_\text{L} + m_\text{G}\, h_\text{G} = m\, x_\text{L}\, h_\text{L} + m\, x_\text{G}\, h_\text{G} = m\, x_\text{L}\, h_\text{L} + m\,(1 - x_\text{L})\, h_\text{G}$, avec $H = h\, m$, d'où on en déduit : $x_\text{L} = \dfrac{h_\text{G} - h}{h_\text{G} - h_\text{L}}$ et $x_\text{G} = 1 - x_\text{L} = \dfrac{h - h_\text{L}}{h_\text{G} - h_\text{L}}$.

# IV. Diagramme entropique

## IV.1. Présentation du diagramme

Un **diagramme entropique** $(T, s)$ représente l'évolution de la température $T$ d'un corps pur en fonction de son entropie massique $s$.

On représente ci-dessous le diagramme entropique de l'eau pour les phases liquides et gazeuses.




On retrouve les mêmes courbes et points caractéristiques que le diagramme de Clapeyron.

## IV.2. Règle des moments

De façon équivalente au diagramme de Clapeyron et au diagramme des frigoristes, la règle des moments permet d'exprimer les titres massiques d'un système diphasé d'entropie massique $s$ constitué d'un corps pur à l'équilibre liquide-gaz, en fonction de l'entropie massique du liquide saturant $s_\mathrm{L}$ et de l'entropie massique de la vapeur saturante $s_\mathrm{G}$.

On obtient :

$$x_\mathrm{L} = \frac{s_\mathrm{G} - s}{s_\mathrm{G} - s_\mathrm{L}} \qquad \text{et} \qquad x_\mathrm{G} = \frac{s - s_\mathrm{L}}{s_\mathrm{G} - s_\mathrm{L}}.$$