



BLAISE PASCAL
PT 2018-2019

Tables et diagrammes d'état

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 1 « Thermodynamique et mécanique des fluides », bloc 3 « Diagrammes d'état des fluides réels purs ».

Ces outils [les identités thermodynamiques] sont réinvestis dans le bloc 3 à l'occasion de l'étude des changements d'état des corps purs. On y exploite également les diagrammes et tables des fluides réels, afin d'habituer les étudiants à ne pas se limiter à des situations idéales (gaz parfait...).

Notions et contenus	Capacités exigibles
Notion de phase.	Définir et dénombrer les phases d'un système physico-chimique.
Enthalpie de changement d'état.	Citer des ordres de grandeur d'enthalpies massiques de vaporisation. Calculer l'énergie récupérable par transfert thermique lors de la condensation totale d'un fluide à pression constante.
Variations élémentaires d'enthalpie et d'entropie au cours d'un changement d'état isotherme.	Lier mathématiquement les variations élémentaires de l'enthalpie et de l'entropie à l'enthalpie de changement d'état.
Règle des moments.	Utiliser la règle des moments.
Diagrammes de Clapeyron (P, v), entropique (T, s), de Mollier (h, s) et des frigoristes ($\log P, h$).	Représenter, pour chaque diagramme, l'allure des courbes isothermes, isobares, isochores, isentropes, 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.
Tables thermodynamiques.	Exploiter les tables thermodynamiques pour calculer des grandeurs physiques dans le domaine diphasique, ou pour prévoir l'état physique d'un fluide.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Au concours

- ▷ Écrit : tous les ans à l'épreuve B, par définition de l'épreuve B.
- ▷ Oral : souvent.

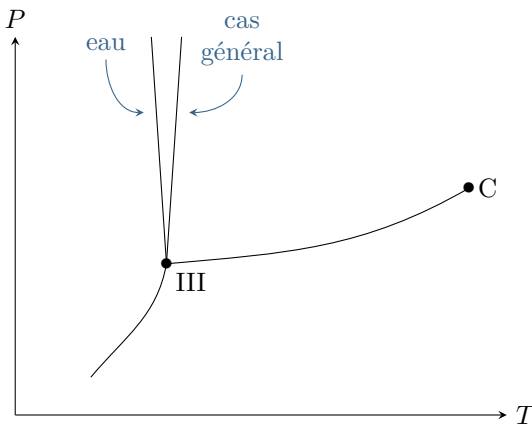
Plan du cours

I	Rappels sur l'équilibre liquide-vapeur	3
I.1	Diagramme de phase.	3
I.2	Vocabulaire spécifique à l'équilibre liquide-vapeur	3
I.3	Enthalpie et entropie de changement d'état	4
I.4	Théorème des moments	4
II	Tables thermodynamiques	5
III	Diagramme de Clapeyron (P, v)	7
III.1	Allure du diagramme	7
III.2	Courbes iso	8
III.3	Application : détermination des proportions de chaque phase	9
IV	Diagramme des frigoristes (log P, h)	9
IV.1	Allure du diagramme	9
IV.2	Courbes iso	9
IV.3	Lecture d'un diagramme réel	11
V	Diagramme entropique (T, s)	13
V.1	Allure du diagramme	13
V.2	Courbes iso	13
V.3	Application : interprétation graphique d'un transfert thermique.	14
VI	Diagramme de Mollier ou diagramme enthalpique (h, s)	15
VI.1	Allure du diagramme	15
VI.2	Courbes iso	15

Le but de ce chapitre est d'apprendre à lire et utiliser des tables et diagrammes thermodynamiques, c'est-à-dire des bases données permettant de déterminer les valeurs des fonctions d'état d'espèces chimiques. Ces diagrammes, basés sur des données expérimentales, permettent donc d'aller plus loin que les modèles (trop) simples du gaz parfait et de la phase condensée indilatable et incompressible. Ils seront très utiles pour quantifier les performances des machines thermiques. Ces machines ne faisant intervenir que des fluides, on se limite aux états liquide et gazeux.

I - Rappels sur l'équilibre liquide-vapeur

I.1 - Diagramme de phase



- ▷ À température donnée, il y a au plus une pression pour laquelle la coexistence liquide-vapeur est possible, et réciproquement.
- ▷ Lorsque la température augmente, la pression de coexistence augmente.
 - ↪ en altitude, la pression est plus faible donc la température d'ébullition aussi : l'eau bout à moins de 100 °C.
- ▷ La ligne de coexistence se termine au **point critique** : au delà, les phases liquide et gaz ne sont plus discernables.
- ▷ Le diagramme de phase ne renseigne pas sur la proportion des phases en présence.



Vidéo du point triple du tertibutanol.



Vidéo d'expériences autour des notions de point critique et fluide supercritique réalisées avec du CO₂.

I.2 - Vocabulaire spécifique à l'équilibre liquide-vapeur

- ▷ Changement d'état liquide → vapeur :
- ▷ Changement d'état vapeur → liquide :
- ▷ Liquide sans vapeur :
- ▷ Vapeur sans liquide :
- ▷ Liquide en équilibre avec sa vapeur :
- ▷ Vapeur en équilibre avec son liquide :
 - ↪ pression de coexistence liquide-vapeur :
- ▷ Liquide pur en limite de vaporisation :
- ▷ Vapeur sèche en limite de liquéfaction :
- ▷ Les proportions des phases présentes dans un système diphasé sont décrites par les **titres en vapeur ou en liquide**,

Espace 1

Remarque : il est d'usage de nommer « titre » sans plus de précision, noté simplement x , le titre en vapeur.

1.3 - Enthalpie et entropie de changement d'état

- **Enthalpie de changement d'état**

- ▷ **Définition :**

Espace 2

Elle dépend de la température, ou de façon équivalente de la pression. Elle s'annule au point critique : comme les deux phases ne sont plus distinguables, leur enthalpie massique est identique.

- ▷ **Interprétation :**

→ en termes de fonction d'état :

Espace 3

→ en termes de transfert thermique :

Espace 4

- ▷ **Ordre de grandeur :** quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour les fluides utilisés en thermodynamique industrielle.

- **Entropie de changement d'état**

- ▷ **Définition :**

$$\Delta_{\text{vap}}s(T) = s_{\text{V}}(T, P_{\text{éq}}(T)) - s_{\text{L}}(T, P_{\text{éq}}(T)) > 0 \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{liq}}s = s_{\text{L}} - s_{\text{V}} = -\Delta_{\text{vap}}s$$

Elle dépend de la température, ou de façon équivalente de la pression.

- ▷ **Lien à l'enthalpie de changement d'état :**

Espace 5

Démonstration : utiliser l'identité thermodynamique et le caractère isobare du changement d'état à température donnée, cf. chapitre sur les principes de la thermodynamique.

1.4 - Théorème des moments

On s'intéresse à une grandeur additive Z pouvant être indifféremment l'enthalpie, l'entropie ou le volume. On suppose le système diphasé, la masse totale m étant répartie en m_{V} et m_{L} entre les deux phases.

Espace 6

Les titres en liquide et vapeur d'un système diphasé à la température T (pression $P_{\text{sat}}(T)$) se déduisent des fonctions d'état des deux phases à T et des caractéristiques moyennes du système,

Espace 7

Moyen mnémotechnique : deux V et deux L dans chaque formule.

II - Tables thermodynamiques

On appelle **table thermodynamique** la reproduction sous forme de tableau d'une base de données sur les fonctions d'état du fluide, données en fonction de la température et de la pression. Des valeurs intermédiaires s'obtiennent par interpolation. En fonction de l'état physique du fluide, on distingue trois types de table : liquide pur, vapeur sèche et vapeur saturante.



Exemples de tables thermodynamiques pour l'eau pure, compilées par Olivier Cleynen en annexe de son livre « Thermodynamique de l'ingénieur » (Framabook, donc librement téléchargeable), que j'apprécie beaucoup.

• Tables du liquide

Ces tables donnent les valeurs des fonctions d'état massiques du liquide pur, usuellement h , s et v . En toute rigueur, ces valeurs dépendent de T et P donc il devrait s'agir d'un tableau à double entrée ... mais on ne donne souvent qu'un tableau simple.

↪ approximation du liquide incompressible :

Espace 8

Remarque : on rencontre parfois des tables « du liquide comprimé », où apparaît la pression.

• Tables de la vapeur sèche

Ces tables donnent les valeurs des fonctions d'état massiques de la vapeur sèche. Il s'agit de tables à double entrée, en fonction de T et P , plus souvent présentées comme un tableau simple à plusieurs colonnes (h , v , s , etc.) par valeur de pression.

• Tables de la vapeur saturante

Comme la pression de coexistence dépend de façon univoque de la température, il s'agit cette fois de tables rigoureusement à une seule entrée qui peut être la température T ou la pression P . Ces tables donnent :

- ▷ la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$ ou la température d'équilibre $T_{\text{eq}}(P)$;
- ▷ les fonctions d'état massiques du liquide saturant h_L , s_L et v_L ;
- ▷ les fonctions d'état massiques de la vapeur saturante h_V , s_V et v_V .

Remarque : les grandeurs d'état du liquide saturant sont parfois notées h' , s' , v' et celles de la vapeur saturante h'' , s'' , v'' ... mais si cette convention est utilisée, elle sera forcément précisée par l'énoncé.

On en déduit alors directement l'enthalpie de changement d'état,

Espace 9

- **Application**

Exercice C1 : Chauffage isochore

Dans un ballon indéformable de 1 m^3 initialement vide, on introduit une masse d'eau sous pression de 1 bar. On chauffe le ballon jusqu'à ce que la pression intérieure atteigne 10 bar. Répondre aux questions suivantes pour $m_1 = 10 \text{ kg}$ et $m_2 = 2 \text{ kg}$.

- 1 - La vapeur est-elle sèche ou saturante à l'état final ?
- 2 - Déterminer la température finale.
- 3 - Le cas échéant, déterminer le titre en vapeur dans l'état final.
- 4 - Déterminer l'enthalpie finale du système.

Données : extraits de tables thermodynamiques.

▷ Table de pression de la vapeur saturante :

P (bar)	T ($^{\circ}\text{C}$)	v_L ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	v_V ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	h_L ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	h_V ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
10	179,9	$1,13 \cdot 10^{-3}$	0,194	763	2778

▷ Table de la vapeur surchauffée à 10 bar :

T ($^{\circ}\text{C}$)	v ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	h ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Saturation	0,194	2778
200	0,206	2827
500	0,3541	3479
800	0,494	4154

III - Diagramme de Clapeyron (P, v)

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

Chaque diagramme est porteur d'informations partielles sur le fluide : ainsi, un diagramme (P, v) ne renseigne pas directement sur l'enthalpie massique.

↪ à chaque diagramme sont superposés des réseaux de courbes renseignant sur les autres fonctions d'état.

III.1 - Allure du diagramme

Le **diagramme de Clapeyron** (P, v) représente la pression P en fonction du volume massique $v = 1/\rho$. Les axes sont généralement gradués en échelle logarithmique.

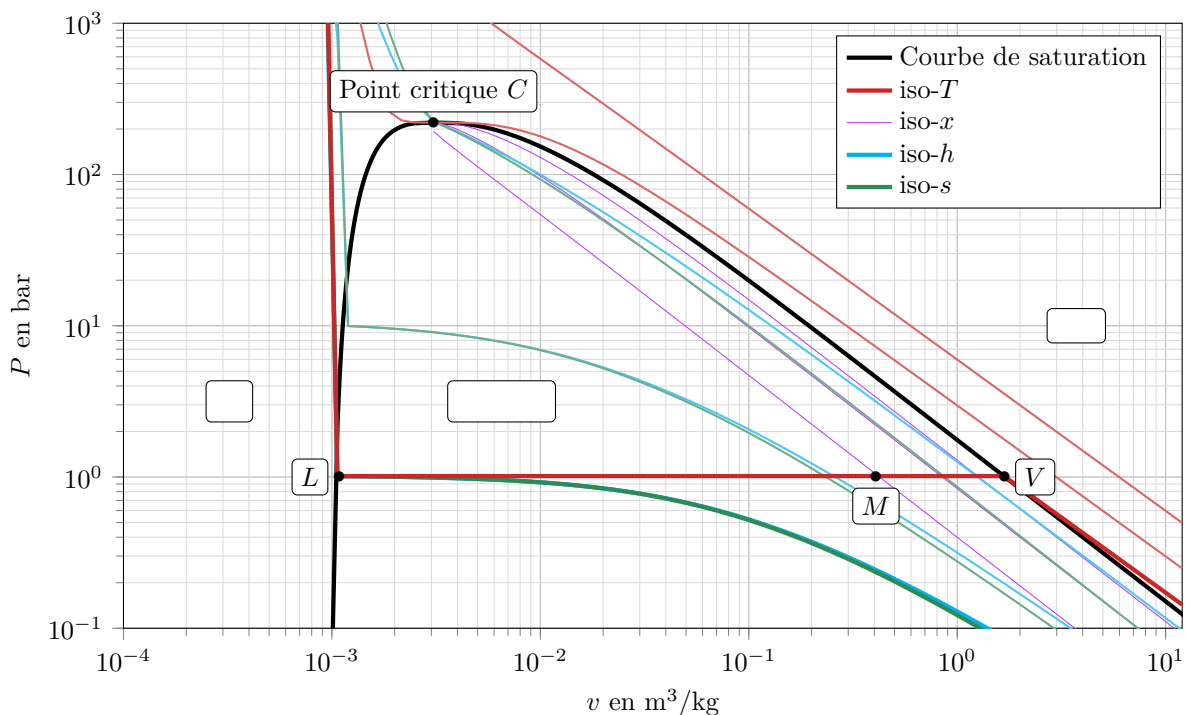


Figure 1 – Diagramme de Clapeyron de l'eau.

▷ Attribution des domaines :

Espace 11

▷ Courbe séparant les domaines L et L+V :

Espace 12

↪ on y lit les fonctions d'état du liquide saturant (ici v_L en fonction de P), puisqu'elles ne dépendent pas des proportions des phases dans le système.

▷ Courbe séparant les domaines L+V et V :

Espace 13

↪ on y lit les fonctions d'état de la vapeur saturante (ici v_V en fonction de P), puisqu'elles ne dépendent pas des proportions des phases dans le système..

▷ Réunion des deux courbes précédentes : **courbe de saturation**, dont le sommet est le point critique, les deux phases étant indiscernables toutes leurs fonctions d'état massiques sont égales.

III.2 - Courbes iso

La fonction d'état (massique) z est constante le long d'une courbe iso- z d'un diagramme thermodynamique.

Les courbes iso se déterminent expérimentalement (ou plutôt s'extrait de base de données d'origine expérimentale), il n'est pas possible d'en donner une équation analytique exacte. Cependant, on peut généralement interpréter leur allure dans le domaine diphasé et dans les limites du liquide incompressible et du gaz parfait.

Méthode : ici, le but est d'obtenir une relation entre P et v valable pour la courbe iso- z ... ou d'identifier deux courbes iso. Le calcul diffère beaucoup d'un cas à l'autre, mais consiste à combiner entre

- ▷ l'équation d'état : $Pv = RT/M$ (gaz parfait) ou $v = v(T)$ indépendant de P (liquide incompressible);
- ▷ le fait que sur une courbe iso- z , $dz = 0$;
- ▷ les identités thermodynamiques : $dh = T ds + v dP$ ou $du = T ds - P dv$;
- ▷ la loi de Joule : $dh = c_P dT$.

- **Isobares :**
- **Isochores :**
- **Isothermes : « isothermes d'Andrews »**

▷ *Limite du liquide incompressible :*

Espace 14

Dans la limite du liquide incompressible,
les isothermes et les isochores sont confondues quel que soit le diagramme.

▷ *Domaine diphasé :* paliers (ou plateaux) de saturation.

Espace 15

Dans le domaine diphasé,
les isobares et les isothermes sont confondues quel que soit le diagramme.

▷ *Limite du du gaz parfait :*

Espace 16

Remarque : L'isotherme critique ne présente pas de plateau, mais une tangente horizontale au point critique. Pour les isothermes au delà du point critique, la tangente présente toujours une pente négative.

- **Isenthalpes**
- ▷ *Limite du liquide incompressible :*

Espace 17

▷ *Limite du du gaz parfait :*

Espace 18

Dans la limite du liquide incompressible et dans la limite du gaz parfait,
les isothermes et les isenthalpes sont confondues quel que soit le diagramme.

- **Isentropes**

▷ *Limite du liquide incompressible :*

Espace 19

Dans la limite du liquide incompressible, les isothermes et les isentropes sont confondues quel que soit le diagramme.

🔴🔴🔴 **Attention !** Confusion fréquente : ce n'est pas vrai dans la limite du gaz parfait.

III.3 - Application : détermination des proportions de chaque phase

Exercice C2 : Titre en vapeur à partir du diagramme de Clapeyron

Considérons un système représenté par le point M du diagramme de Clapeyron de la figure 1. Déterminer le titre en vapeur.

Un titre se détermine sur un diagramme à partir du théorème des moments.

Espace 20

IV - Diagramme des frigoristes ($\log P, h$)

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

C'est sans doute le diagramme le plus utile pour analyser les performances des machines thermiques.

Comme l'énergie, l'enthalpie n'est connue qu'à une constante additive près : on choisit usuellement $h = 0$ pour le liquide saturant à la température du point triple.

IV.1 - Allure du diagramme

Voir figure 2.

▷ Attribution des domaines :

Espace 21

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

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

IV.2 - Courbes iso

- **Isobares :**

- **Isenthalpes :**

- **Isothermes :**

▷ *Limite du liquide incompressible :*

Espace 22

▷ *Domaine diphasé :* paliers (ou plateaux) de saturation.

Espace 23

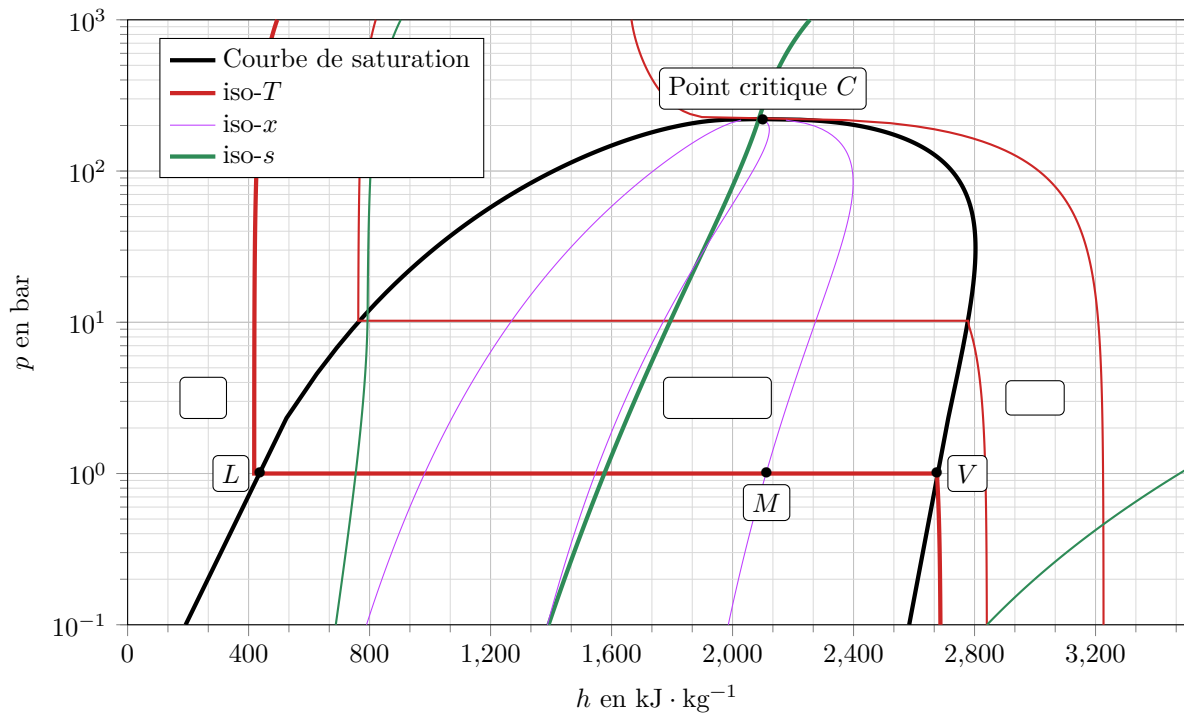


Figure 2 – Diagramme des frigoristes de l'eau.

▷ Limite du du gaz parfait :

Espace 24

● Isentropes :

▷ Limite du liquide incompressible :

Espace 25

▷ Limite du du gaz parfait :

Espace 26

● Isotitres : interprétation graphique du théorème des moments

Quand l'échelle des abscisses est linéaire, le théorème des moments s'interprète graphiquement.

En corollaire, les trois isotitres représentées figure 2 ($x = 0,25 ; 0,5$ et $0,75$) séparent chaque plateau de saturation en quatre portions de longueur égale.

IV.3 - Lecture d'un diagramme réel

Le diagramme tabulé du fluide réfrigérant R22 est représenté figure 3. Sur un diagramme réel, les graduations peuvent être données sur les axes ou sur les courbes. Les courbes « parfaitement » horizontales ou verticales ne sont représentées que par des encoches sur la courbe de saturation.

Exercice C3 : Lecture du diagramme des frigoristes du R22

Sur le diagramme du R22, déterminer :

- ▷ la pression de vapeur saturante à 20 °C ;
- ▷ l'enthalpie de vaporisation sous 20 bar ;
- ▷ l'entropie de vaporisation à 0 °C en utilisant deux méthodes différentes ;
- ▷ l'état physique et l'enthalpie massique du système sous 3 bar et à 50 °C.
- ▷ le domaine de pression et de température pour lequel il se comporte en gaz parfait ;

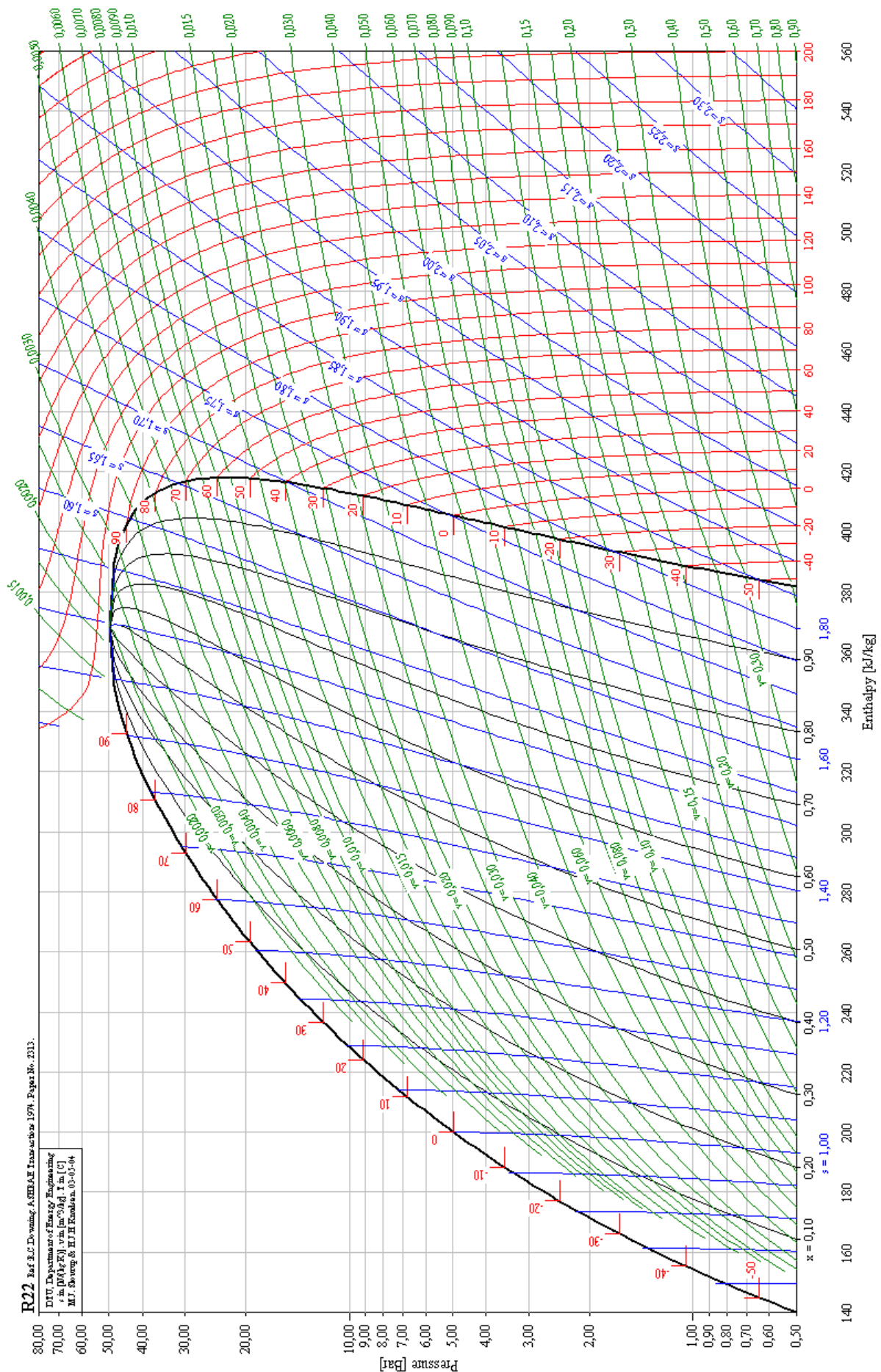


Figure 3 – Diagramme des frigoris du R22. Le cadre en haut à gauche indique les grandeurs représentées et leur unité : « s in kJ/(kgK), T in $^{\circ}\text{C}$, v in $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ »

V - Diagramme entropique (T, s)

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

On choisit habituellement par convention $s = 0$ pour le liquide saturant à la température du point triple.

V.1 - Allure du diagramme

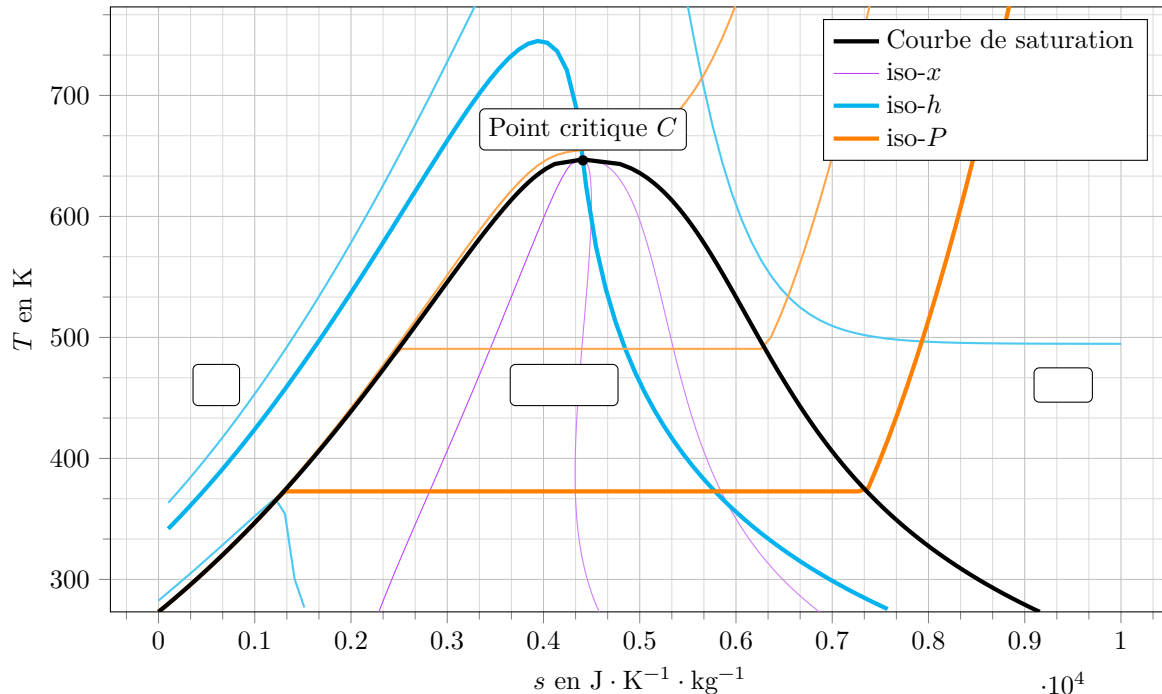


Figure 4 – Diagramme entropique de l'eau.

▷ Attribution des domaines :

Espace 29

- ▷ Les propriétés du liquide saturant se lisent sur la courbe d'ébullition, côté gauche de la courbe de saturation, et celles de la vapeur saturante sur la courbe de rosée, côté droit.
- ▷ Les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent au point critique.

V.2 - Courbes iso

- Isothermes :
- Isentropes :

Or pour un liquide incompressible les isentropes et les isothermes sont normalement confondues.

↪ le domaine liquide incompressible ne peut pas s'observer sur un diagramme entropique.

- Isobares

- ▷ *Domaine liquide* : la pression n'ayant quasiment pas d'influence sur une phase liquide, les isobares sont très resserrées au voisinage de la courbe d'ébullition (et sont donc à peine discernables sur la figure 4).

Espace 30

- ▷ *Domaine diphasé* : les isobares et les isothermes sont confondues.
- ▷ *Limite du gaz parfait* : l'identité thermodynamique et la loi de Joule s'écrivent comme pour un liquide incompressible.
 - ↪ les isobares ont également l'allure d'exponentielles croissantes.

- **Isenthalpes**

- ▷ *Limite du gaz parfait* :

Espace 31

- **Isotitres**

L'interprétation graphique du théorème des moments est valable. Les isotitres séparent chaque plateau de saturation en portions égales.

V.3 - Application : interprétation graphique d'un transfert thermique

Rappel : l'aire sous la courbe représentative d'une transformation dans le diagramme de Clapeyron s'interprète comme le travail total des forces de pression,

$$W_P = \int_{IF} \delta W_P = \int_{IF} -P dV = -m \int_{IF} P dv.$$

Transfert thermique à la limite réversible : le même raisonnement se retrouve.

Espace 32

↪ l'aire sous la courbe représentative de la transformation dans le diagramme entropique s'interprète comme le transfert thermique reçu à la limite réversible.

Comparaison au transfert thermique reçu dans le cas irréversible :

Espace 33

VI - Diagramme de Mollier ou diagramme enthalpique (h, s)

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

On choisit conventionnellement $h = 0$ et $s = 0$ pour le liquide saturant à la température du point triple.

VI.1 - Allure du diagramme

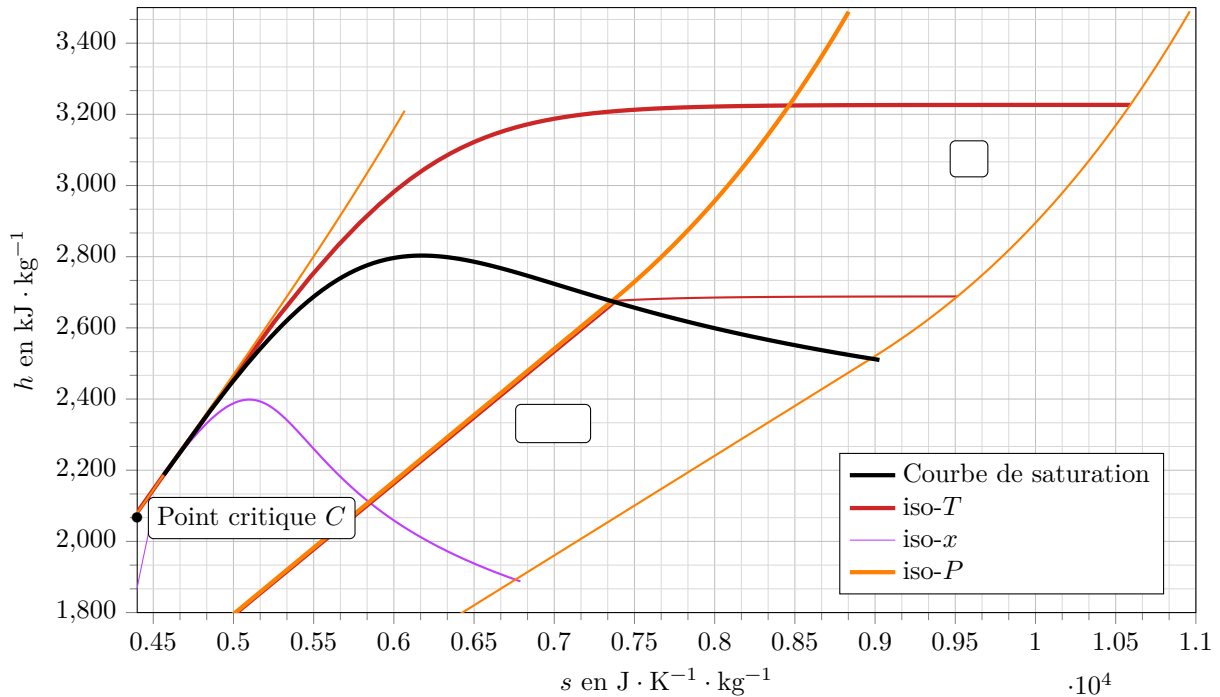


Figure 5 – Diagramme de Mollier de l'eau.

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

Certaines valeurs d'enthalpie massique et d'entropie massique sont incompatibles : le diagramme n'est donc pas « plein », mais seulement tracé entre deux isobares extrêmes.

VI.2 - Courbes iso

- **Isenthalpes :**
- **Isentropes :**

Or pour un liquide incompressible, les isentropes et les isenthalpes sont normalement confondues avec les isothermes.

↪ le domaine liquide incompressible ne peut pas s'observer sur un diagramme de Mollier.

- **Isobares**

▷ *Domaine diphasé :*

Remarque : La pente de l'isobare critique est égale à $T_c \neq 0$, ce qui explique que le point critique n'est pas le sommet de la courbe de saturation.

▷ *Limite du gaz parfait :*

Espace 35

- **Isothermes**

▷ *Domaine diphasé :* confondues avec les isobares, ce sont donc des droites.

▷ *Limite du gaz parfait :*

Espace 36

Merci à *Christophe Cayssiols*, professeur en PT à *Champigny-sur-Marne*, de m'avoir donné les codes sources permettant de tracer les diagrammes légendés.