

Diagrammes et tables thermodynamiques

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.

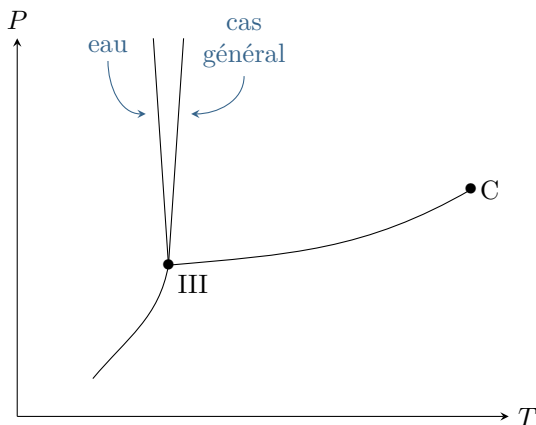
Plan du cours

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	Diagramme de Clapeyron (P,v)	5
II.1	Allure du diagramme	5
II.2	Courbes iso	6
II.3	Application : détermination des proportions de chaque phase	7
III	Diagramme des frigoristes (log P, h)	8
III.1	Allure du diagramme	8
III.2	Courbes iso	8
III.3	Lecture d'un diagramme réel	9
IV	Diagramme entropique (T,s)	11
IV.1	Allure du diagramme	11
IV.2	Courbes iso	11
V	Diagramme de Mollier ou diagramme enthalpique (h,s)	12
V.1	Allure du diagramme	12
V.2	Courbes iso	13
VI	Tables thermodynamiques	13
VI.1	Tables du liquide et de la vapeur sèche	13
VI.2	Tables de la vapeur saturante	14

Le but de ce chapitre est d'apprendre à lire et utiliser des tables et diagrammes thermodynamiques, c'est-à-dire des bases de 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 CO_2 .

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 :
 - ↪ température 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 :**

$$\Delta_{\text{vap}}s(T) = s_V(T, P_{\text{sat}}(T)) - s_L(T, P_{\text{sat}}(T)) > 0 \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{liq}}s = s_L - s_V = -\Delta_{\text{vap}}s$$

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 transformations infinitésimales.

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 - 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.

II.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.

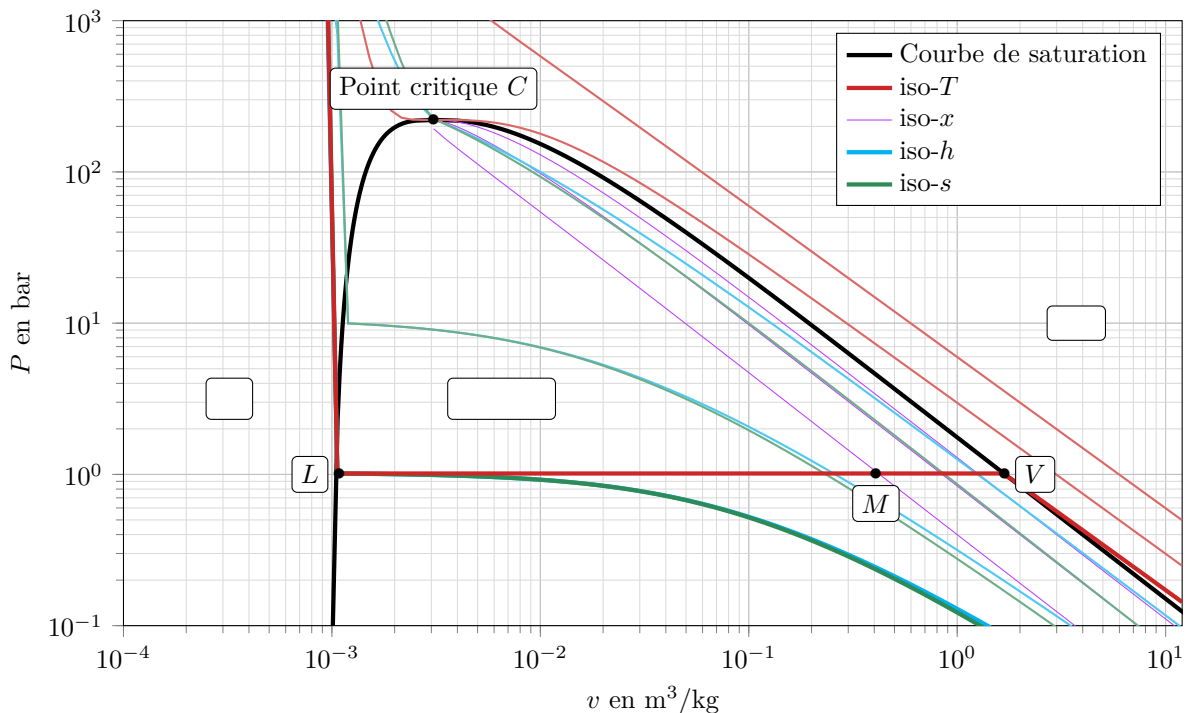


Figure 1 – Diagramme de Clapeyron de l'eau.

- Attribution des domaines :

Espace 8

Sens physique de v dans le domaine diphasé :

Espace 9

- **Courbe de saturation**

▷ Courbe séparant les domaines L et L+V :

Espace 10

▷ Courbe séparant les domaines L+V et V :

Espace 11

▷ 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.


Importance de la courbe de saturation : Raisonnons sur le liquide saturant. Ses fonctions d'état (volume massique, enthalpie massique, etc.) ne dépendent pas des proportions des phases dans le système.

↔ elles prennent la même valeur qu'il y ait peu de liquide et beaucoup de vapeur ou le contraire.

Où les lire sur le diagramme ?

Espace 12


Conclusion :



Espace 13

Réciproquement, les fonctions d'état de la vapeur saturante se lisent sur la courbe de rosée.

II.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'extraient 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 : idéalement, le but est d'obtenir une équation de la forme $y = f(x)$ (ici, $P = f(v)$) valable pour la courbe iso- z ... ou d'identifier deux courbes iso. Le calcul diffère beaucoup d'un cas à l'autre, mais consiste toujours à raisonner sur les différentielles, à combiner entre

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

- **Isobares** :

- **Isochores** :

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

▷ *Limite du liquide indilatable incompressible* :

Espace 14

▷ *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 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 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 !** Ce n'est pas vrai dans la limite du gaz parfait.

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

Exercice C1 : 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.

Espace 20

III - 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.

III.1 - Allure du diagramme

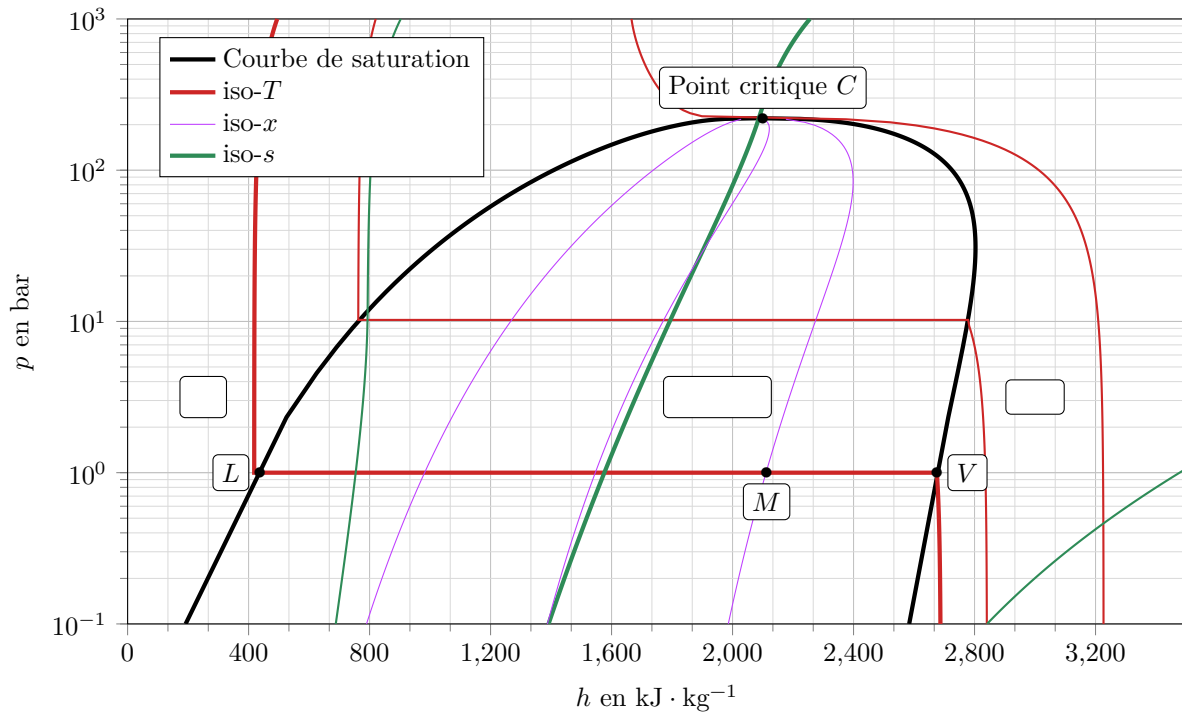


Figure 2 – Diagramme des frigoristes de l'eau.

▷ 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.

III.2 - Courbes iso

- **Isobares :**
- **Isenthalpes :**
- **Isothermes :**

▷ Limite du liquide incompressible :

Espace 22

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

Espace 23

▷ *Limite du gaz parfait* :

Espace 24

- **Isentropes :**

- ▷ *Limite du liquide incompressible :*

Espace 25

- **Isotitres : interprétation graphique du théorème des moments**

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

Espace 26

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.

III.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 C2 : 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 ;

Espace 27

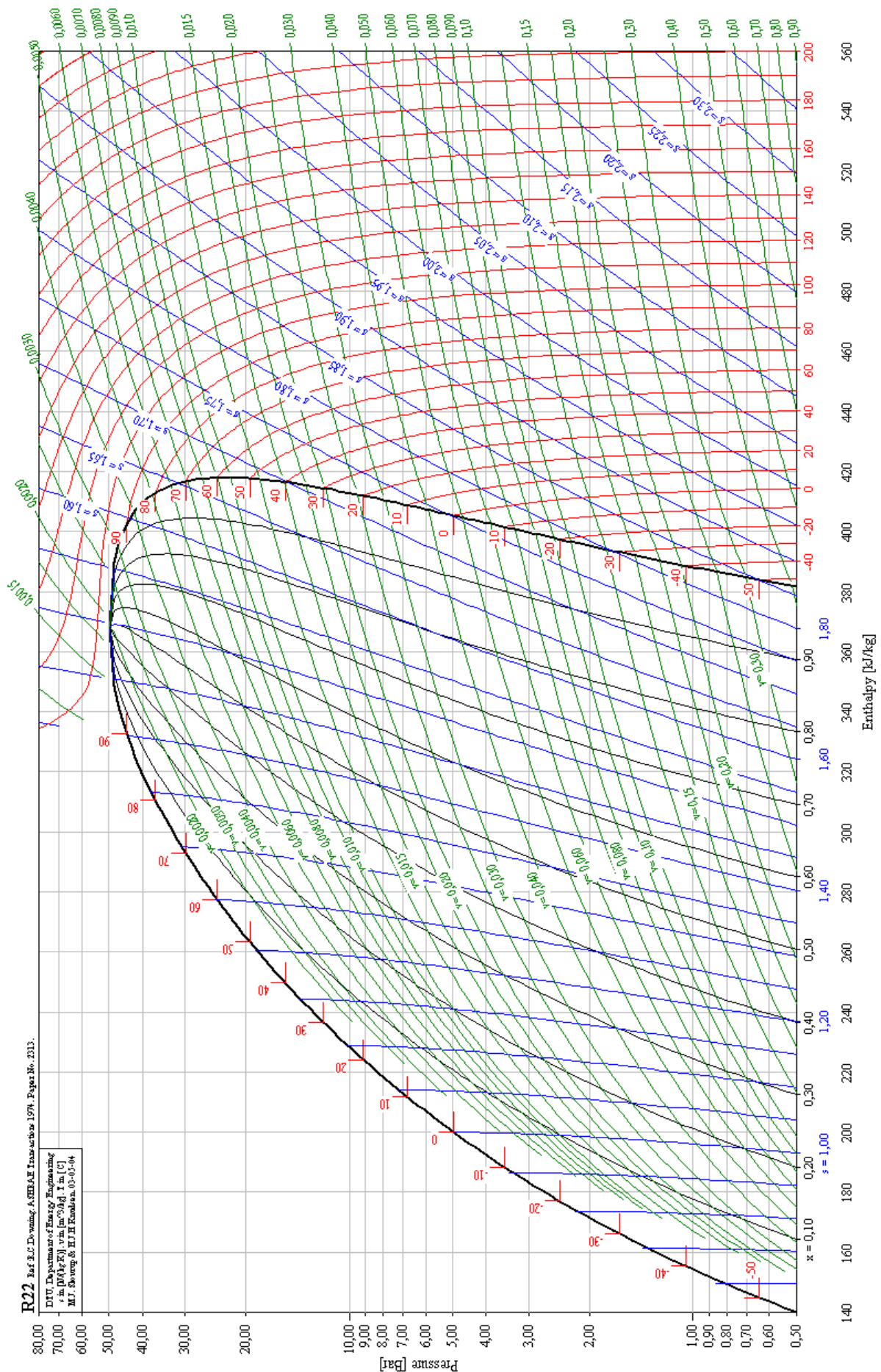


Figure 3 – Diagramme des frigorisistes du R22. Le cadre en haut à gauche indique les grandeurs représentées et leur unité : « s in kJ/(kgK), T in °C, v in $m^3 \cdot kg^{-1}$ »

IV - 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.

IV.1 - Allure du diagramme

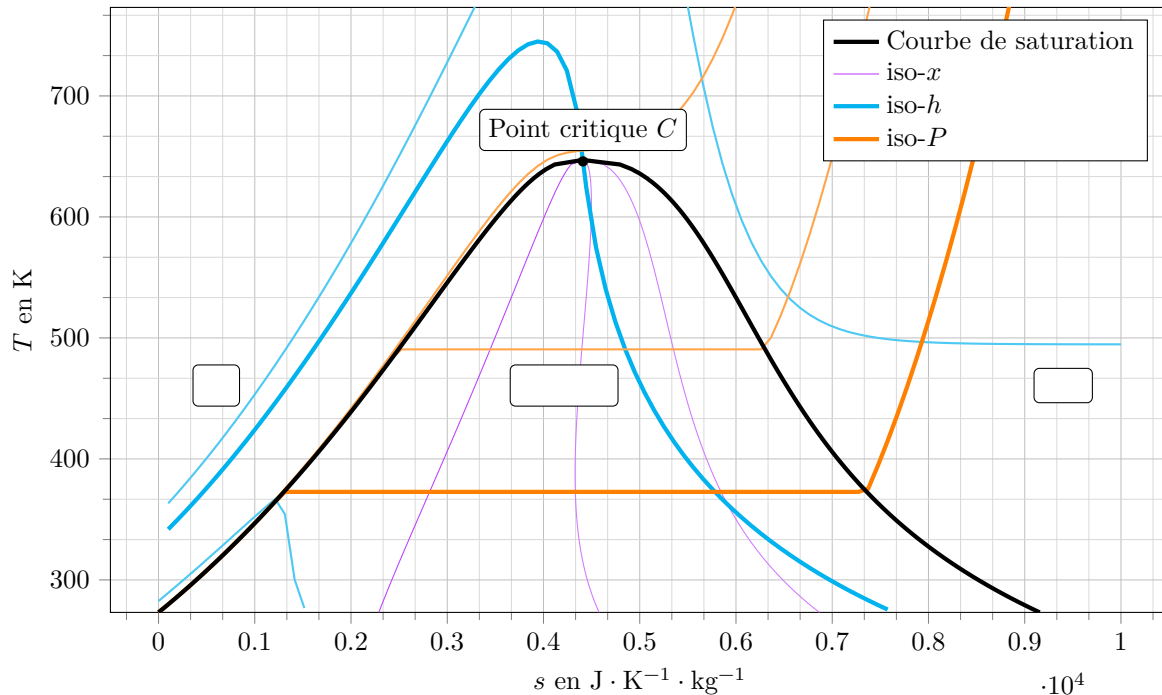


Figure 4 – Diagramme entropique de l'eau.

▷ Attribution des domaines :

Espace 28

- ▷ 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

- **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).
- ▷ *Domaine diphasé* : les isobares et les isothermes sont confondues.
- ▷ *Limite du gaz parfait* :

Espace 29

Remarque : Les équations sont formellement identiques dans le cas du liquide incompressible : les isobares sont donc également des branches d'exponentielles croissantes dans ce domaine.

• **Isenthalpes**

▷ Limite du gaz parfait :

Espace 30

• **Isotitres**

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

V - 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.

V.1 - Allure du diagramme

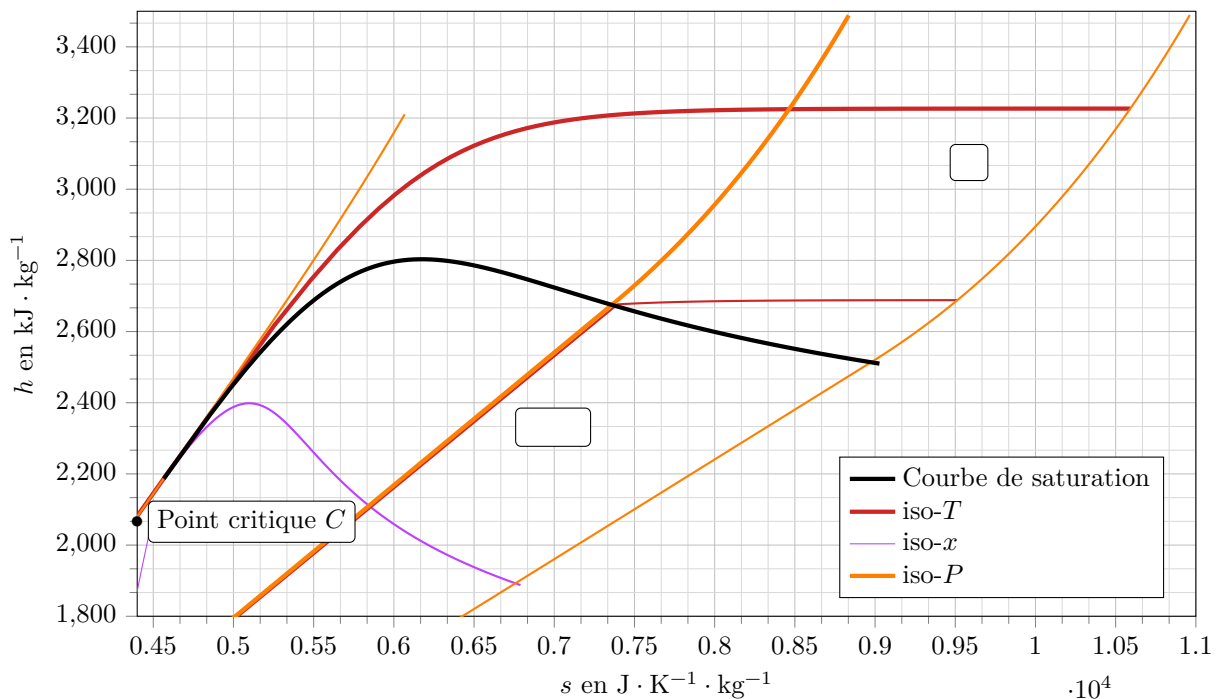


Figure 5 – Diagramme de Mollier de l'eau.

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.

V.2 - Courbes iso

- **Isenthalpes :**

- **Isentropes :**

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 :*

Espace 31

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 :* on peut montrer (mais c'est un peu trop technique pour nous) que les isobares sont des branches d'exponentielle.

- **Isothermes**

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

▷ *Limite du gaz parfait :*

Espace 32

VI - 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.

VI.1 - Tables du liquide et de la vapeur sèche

- **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 indilatable incompressible :

Espace 33

• 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.

VI.2 - 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 précisée par l'énoncé.

• Grandeurs de changement d'état

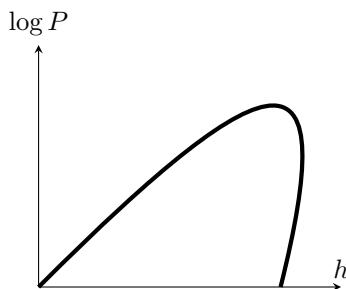
Les grandeurs de changement d'état se déduisent directement des tables de la vapeur saturante. Par exemple,

Espace 34

• Identifier un système diphasé

Connaissant la valeur moyenne d'une grandeur d'état pour le système, une table de vapeur saturante permet de déterminer directement son état physique. Raisonons par exemple sur l'enthalpie : on suppose connaître h et la pression P .

Raisonnement graphique : sur un diagramme des frigoristes.



Démonstration : à partir du théorème des moments.

Espace 35

Un système est diphasé si ses grandeurs d'état moyennes (h, s ou v) sont comprises entre celles du liquide saturant et de la vapeur saturante :

$$h_L < h < h_V \quad s_L < s < s_V \quad v_L < v < v_V$$



- **Application**

Exercice C3 : 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 - À quelle(s) température(s) la ligne « saturation » de la table de vapeur surchauffée correspond-elle ?
- 2 - La vapeur est-elle sèche ou saturante à l'état final ?
- 3 - Déterminer la température finale.
- 4 - Le cas échéant, déterminer le titre en vapeur dans l'état final.
- 5 - Déterminer l'enthalpie finale du système.

Données : extraits de tables thermodynamiques.

▷ Table de la vapeur saturante :

P (bar)	T (°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 ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1	99,63	$1,04 \cdot 10^{-3}$	1,694	417	2258
10	179,9	$1,13 \cdot 10^{-3}$	0,194	763	2778

▷ Table de la vapeur surchauffée à 1 bar :

T (°C)	1 bar		10 bar	
	v ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	h ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	v ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	h ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Saturation	1,694	2675	0,194	2778
200	2,172	2875	0,206	2827
500	3,565	3488	0,3541	3479
800	4,952	4158	0,494	4154