

## Diagrammes d'état des fluides réels purs

### Plan du cours

#### I - Généralités sur les changements d'état

- 1 - Corps pur, trois états
- 2 - Diagramme  $p-T$
- 3 - Propriétés de l'équilibre diphasique
- 4 - Le diagramme de Clapeyron

#### II - Variation d'enthalpie et d'entropie au cours d'un changement d'état

- 1 - Enthalpie de changement d'état
- 2 - Entropie de changement d'état
- 3 - Notations et ordre de grandeur
- 4 - Bilan
- 5 - Exemple d'une condensation : calcul de l'énergie récupérable

#### III - Utilisation du diagramme de Clapeyron ( $p-v$ )

- 1 - Présentation du diagramme
- 2 - Allure et équation des courbes
- 3 - Rappels sur les titres massiques
- 4 - Déterminer une composition étant donné un point du diagramme
- 5 - Utilisation du diagramme pour déterminer des grandeurs physiques

#### IV - Utilisation du diagramme entropique ( $T-s$ )

- 1 - Présentation du diagramme
- 2 - Allure et équation des courbes iso
- 3 - Utilisation du diagramme pour déterminer des grandeurs physiques

#### V - Utilisation du diagramme enthalpique ( $\log p-h$ )

#### VI - Utilisation d'une table de données

### Ce qu'il faut connaître

————— (cours : I)

- <sub>1</sub> Quelle est la définition d'un corps pur ? Donner des exemples et des contre-exemples.
- <sub>2</sub> Qu'est-ce qu'une phase ? Quel est le nom des différents changements d'état ?

————— (II)

- <sub>3</sub> ★ Pour une masse  $m$  de corps pur changeant d'état, quelle est la relation entre :
  - enthalpie massique de changement d'état et transfert thermique reçu ?
  - entre enthalpie massique de changement d'état et entropie massique de changement d'état ? (donc entre  $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$ ,  $Q_{\text{reçu}}$ ,  $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$ ).
- <sub>4</sub> ★ Quel est le signe de l'enthalpie massique de changement d'état pour les différents changements d'état ? (pour solide  $\rightarrow$  liquide  $\rightarrow$  gaz ? et pour gaz  $\rightarrow$  liquide  $\rightarrow$  solide ?)  
Comment l'interpréter en termes de transfert thermique à fournir au corps pur, ou de transfert thermique récupéré par le milieu extérieur ?
- <sub>5</sub> Quel est l'ordre de grandeur des enthalpies massiques de vaporisation : pour l'eau, pour un fluide réfrigérant typique ? (voir table dans les documents)

————— (III et IV)

- <sub>6</sub> ★ Tracer l'allure d'un diagramme  $p-T$ . Quels sont les noms et significations des points particuliers ?

- ▶<sub>7</sub> ★ Tracer l'allure du diagramme de Clapeyron pour une transition liquide-gaz. Quels sont les noms et significations des différentes courbes ou points particuliers ? Tracer des isothermes.
- ▶<sub>8</sub> ★ Tracer l'allure du diagramme entropique pour une transition liquide-gaz. Quels sont les noms et significations des différentes courbes ou points particuliers ? Tracer des isobares.
- ▶<sub>9</sub> ★ Comment s'énonce la règle des moments ? <sup>a</sup>
- ▶<sub>10</sub> Tracer l'allure des courbes pour :
  - une évolution isotherme ou isentropique dans les diagrammes  $p-v$  et  $p-V$  ;
  - une évolution isobare ou isenthalpe dans le diagramme  $T-s$ .
  - (En plus des cas triviaux comme évolution isobare dans le diagramme  $p-v$ , etc.)

## Ce qu'il faut savoir faire

**Remarque :** La liste ci-dessous comporte les savoir faire généraux, ainsi que des exemples concrets de questions qui peuvent être posées. Ces exemples ne sont pas exhaustifs : d'autres questions peuvent aussi être abordées.

————— (cours : II)

- ▶<sub>11</sub> Calculer l'énergie thermique récupérable ou absorbée lors d'un changement d'état (voir cours II.5, TD VI).
  - On considère les trois transformations suivantes, réalisées à la suite sous 1 bar : liquéfaction d'1 kg d'eau, refroidissement d'1 kg d'eau de 100°C à 0°C, solidification d'1 kg d'eau. Dans chacun des cas, exprimer et calculer le transfert thermique cédé au milieu extérieur. (Les données nécessaires sont dans le tableau du paragraphe documents. Correction : cours II.5)
- ▶<sub>12</sub> Calculer le changement d'entropie lors d'un changement d'état.
  - On reprend l'exemple précédent : exprimer et calculer le changement d'entropie pour la liquéfaction et la solidification.

————— (cours : III et IV)

- ▶<sub>13</sub> Exprimer une grandeur extensive  $A$  et/ou sa grandeur massique  $a$  associée étant donnés (i) les grandeurs intensives  $a_l$  et  $a_v$  des phases liquide saturé et vapeur saturée et (ii) les titres massiques  $x_l$  et  $x_v$  (voir TD I.1).
  - Soit un fluide à l'équilibre sous deux phases. On donne le titre massique en vapeur  $x_v$ , l'enthalpie massique de la vapeur saturante sèche  $h_v$ , celle du liquide saturé  $h_l$ . Donner l'expression de l'enthalpie massique du fluide. <sup>b</sup>
- ▶<sub>14</sub> Étant donné un point dans le diagramme  $p-v$  ou dans le diagramme  $T-s$ , donner les titres massiques en vapeur et en liquide (voir cours, TD II).
  - On place  $m = 10$  g d'eau liquide dans une enceinte de volume  $V = 10$  L initialement sous vide. Tout se passe au contact d'un thermostat à 100°C. On donne le volume massique du liquide saturé à 100°C  $v_l = 1.04 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , et celui de la vapeur saturée à 100°C  $v_v = 1.673 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Exprimer  $x_l$  et  $x_v$  dans l'état final en fonction de  $m$ ,  $V$ ,  $v_l$  et  $v_v$ . <sup>c</sup>
- ▶<sub>15</sub> Savoir démontrer la relation  $x_v = (a - a_l)/(a_v - a_l)$  (dite relation des moments), avec  $a$  valant  $v$  ou  $h$  ou  $s$  ou ...). <sup>d</sup>

a. Partir de  $a = x_l a_l + x_v a_v$  et isoler  $x_v$  ou  $x_l$ , avec  $a$  qui peut être le volume massique  $v$ , l'enthalpie massique  $h$ , l'entropie massique  $s$ .

b. Enthalpie massique du fluide :  $h = x_v h_v + x_l h_l$ .

c. Voir TDII pour d'autres exemples. Pour celui-ci : on a initialement un volume massique  $v = \frac{V}{m} = 1.0 \text{ m}^3/\text{kg}$ .  $V$  et  $m$  restent inchangés, donc c'est aussi  $v$  dans l'état final. On en déduit  $x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} = 60\%$  et  $x_l = 40\%$ .

d. Partir de  $a = x_v a_v + (1 - x_v) a_l$  et  $x_l + x_v = 1$ , puis isoler  $x_v$ .

- <sub>16</sub> Pour un gaz parfait, savoir retrouver l'équation des courbes pour une évolution isotherme, isobare, isochore, isentropique ou isenthalpe, dans les diagrammes de Watt ( $p-V$ ), de Clayperon ( $p-v$ ) ou entropique ( $T-s$ ).
- Démontrer l'équation de la courbe  $p(V)$  pour l'évolution isotherme d'un gaz parfait. Faire de même pour une évolution adiabatique réversible. (Correction : voir cours II.2.)
  - Idem avec les autres cas.
- (cours : III, IV, V, VI)
- <sub>17</sub> Savoir lire et extraire des informations d'un diagramme  $p-v$  ou  $T-s$  d'un fluide réel, ou d'une table de données (voir cours III.5 et IV.3, TD IV).

## Documents associés au cours

### Pour tout le chapitre

Eau, sous $p = 1.0$ bar		
$T_{\text{fus}} = 0.00^\circ\text{C}$ ,	$l_{\text{fus}} = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$T_{\text{vap}} = 100.00^\circ\text{C}$ , $l_{\text{vap}} = 2265 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
		$c = 4.2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ (liquide, 1 bar et $25^\circ\text{C}$ )
Fluide réfrigérant R134a (qui sert d'exemple typique de fluide utilisé dans les machines thermiques)		
$p = 2.0$ bar : $l_{\text{vap}} = 206 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$		$p = 10$ bar : $l_{\text{vap}} = 164 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Exemples de données thermodynamiques

# I Généralités sur les changements d'état

La théorie thermodynamique permet d'étudier efficacement les changements d'états. Ceci est d'autant plus utile que beaucoup de machines thermiques font subir à un fluide des transformations où il change d'état.

## I.1 Corps pur, trois états

On s'intéresse au changement d'état des corps purs.

Un **corps pur** est un corps constitué d'une seule espèce chimique.

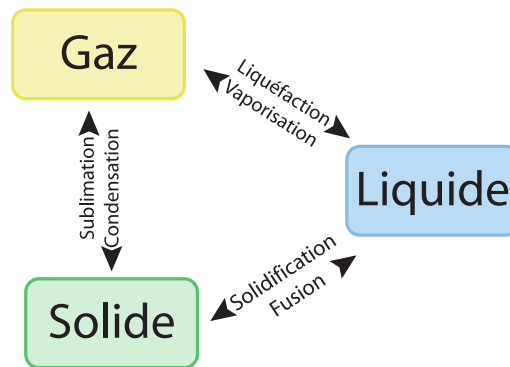
→<sub>1</sub> Donner des exemples de corps purs :

→<sub>2</sub> Et des contre-exemples :

De plus, on parle de **corps pur simple** lorsqu'il est composé d'un seul type d'atomes (Fe, H<sub>2</sub>), et de corps pur composé dans le cas contraire (H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>).

Un corps pur peut exister sous trois états différents : solide, liquide ou gaz.

Les transformations de l'un à l'autre ont des noms particuliers, rappelés ci-contre.



On utilise principalement deux types de diagrammes pour étudier les changements d'état : le diagramme  $p-T$  et le diagramme de Clapeyron  $p-v$  (avec  $v = V/m = 1/\rho$  le volume massique).

## I.2 Le diagramme $p-T$

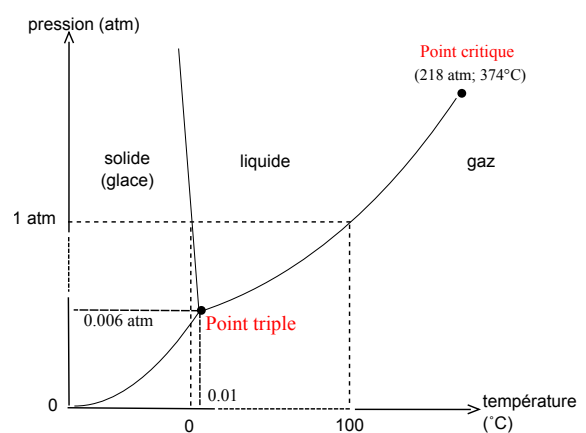
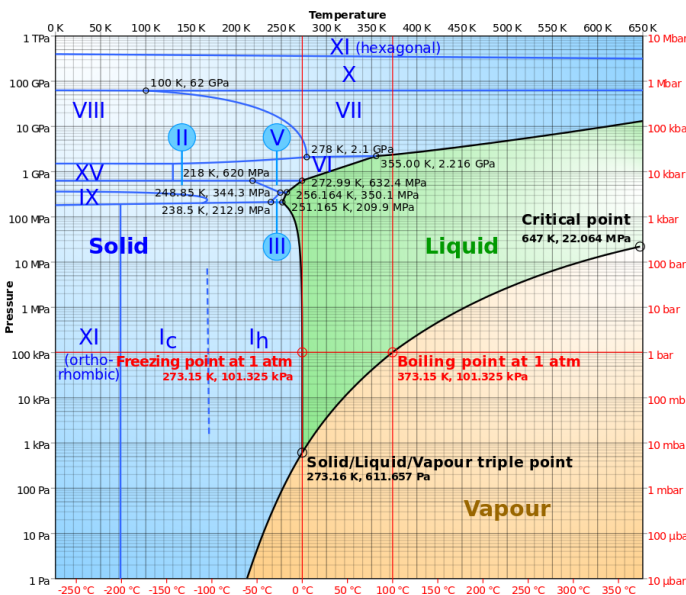


Diagramme  $p-T$  de l'eau (échelle log-log). Les chiffres romains indiquent différentes configurations cristallines pour l'eau solide (ce sont des allotropes). (Source : Wikipedia)

(On rappelle que 1 atm = 1.013 bar = 1.013 × 10<sup>5</sup> Pa.)

Pour quasiment tous les corps (sauf l'eau et quelques autres), la pente de la frontière solide-liquide est positive comme ici à droite.

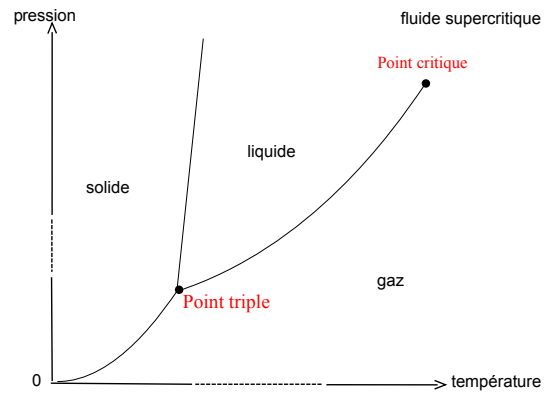


Diagramme  $p$ - $T$  schématique

Dans le diagramme  $p$ - $T$  deux points sont particuliers :

- ▶ **Le point triple T**, qui est le seul couple de température-pression pour lequel les trois phases du fluide peuvent coexister.
- ▶ **Le point critique C**, au-delà duquel le corps pur est sous une seule phase, fluide, mais qui n'est ni un gaz ni un liquide. On parle alors de **fluide supercritique**.

### I.3 Propriétés de l'équilibre diphasique

On s'intéresse en particulier à l'**équilibre liquide-vapeur**. On constate avec le diagramme  $p$ - $T$  que :

- ▶ À une température donnée, il y a au plus une pression pour laquelle la coexistence existe.
- ▶ Cette pression est appelée **pression de saturation**  $p_{\text{sat}}$ , et elle ne dépend donc que de la température.

Elle donne l'équation de la frontière liquide-gaz dans le diagramme :  $p = p_{\text{sat}}(T)$ .

- ▶ On voit donc que si on se donne la température  $T$  du système, on peut en déduire par lecture sur cette frontière la pression du système.

On peut aussi, réciproquement, connaître la température si on se donne la pression :  $T = T_{\text{sat}}(p)$ .

#### Manipulation 1 :

– Expérience :

On place un béccher d'eau sous une cloche de verre fermée hermétiquement. Une pompe permet de faire diminuer la pression sous la cloche. Un capteur de température et un de pression permettent d'obtenir  $p$  et  $T$ .



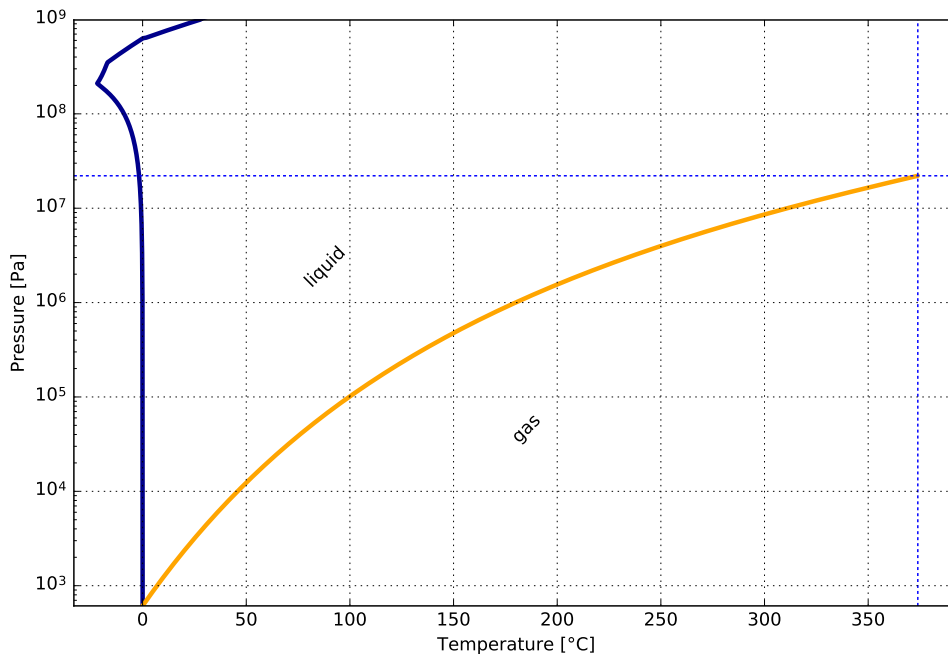
– Observations :

L'eau entre en ébullition lorsque la pression descend assez bas (vers 35 hPa).

La température reste autour de 20°C.

– Interprétation :

↪<sub>3</sub> Interpréter, et tracer l'évolution du système dans le diagramme  $p$ - $T$  ci-dessous pour la manipulation de la cloche à vide.



### Manipulation 2 :

- Expérience : On chauffe de l'eau dans un b cher, à pression ambiante, jusqu'à atteindre l'ébullition.
- Interprétation :  
 ~>4 Tracer l'évolution du système dans le diagramme  $p$ - $T$  ci-dessus.

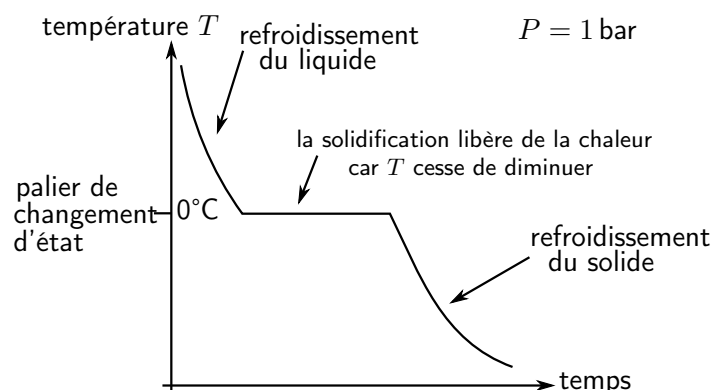
En conclusion :

- Pour un corps pur sous deux phases il suffit de se donner la pression  $p$  du système pour connaître sa température  $T$ , ou vice-versa.  
 Cette pression à l'équilibre est appelée **pression de saturation**.
- Un corollaire est que tout changement d'état isobare est aussi isotherme (et inversement, tout changement d'état isotherme est isobare).

### Manipulation 3 :

- Exp rence : On peut illustrer la seconde propriété ci-dessus en considérant un verre d'eau liquide que l'on place dans un congélateur.
- Observations : La courbe ci-contre montre l'évolution en fonction du temps de la température de l'eau, qui se solidifie.
- Interprétation : Le tout se passe de façon monobare (  la pression  $p_0$  atmosphérique), et suffisamment lentement pour avoir  $p = p_{\text{ext}}$  à tout instant, donc en fait de façon isobare.

Lorsque l'eau passe de liquide à solide, la température reste constante égale à  $T = T_{\text{sat}}(p_0) = 0^\circ\text{C}$ . On parle de palier de changement d' tat.



~>5 Tracer l'évolution du système dans le diagramme  $p$ - $T$  ci-dessus.

### Conclusion :

Lorsqu'un changement d'état a lieu sous conditions **monobares** ( $p_{\text{ext}} = \text{cst}$ ), il est en général suffisamment lent pour qu'il y ait toujours équilibre mécanique ( $p = p_{\text{ext}}$  à tout instant).

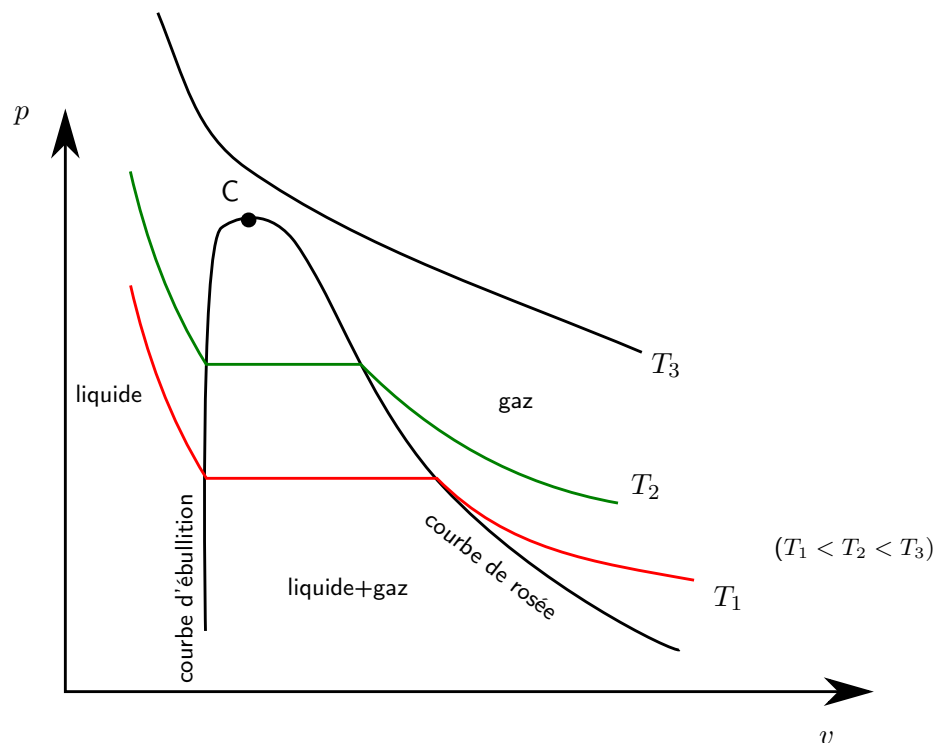
Un tel changement d'état est donc :

Si, en plus, il y a équilibre thermique à tout instant ( $T = T_{\text{ext}}$ , donc pas d'inhomogénéité de température), alors il sera également réversible.

### I.4 Le diagramme de Clapeyron $p-v$

Dans le diagramme  $p-T$ , le changement d'état a lieu lorsque l'on franchit une frontière séparant deux domaines. Lorsqu'on est sur une frontière, il y a présence des deux phases (liquide et gaz par exemple) en des proportions que le diagramme  $p-T$  ne permet pas de prédire.

C'est pourquoi nous utilisons également le diagramme  $p-v$ , dit diagramme de Clapeyron : il permet de connaître l'état du système pendant le changement de phase.

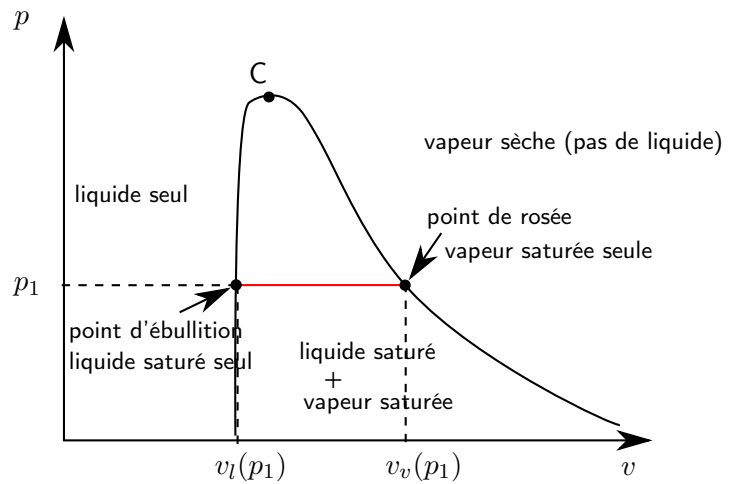


### Remarques :

- Le diagramme est tracé pour un corps pur sous une ou deux phases.
  - Un point  $M$  dans le diagramme donne :
    - en ordonnée, la pression  $p$  du système,
    - en abscisse, le volume massique  $v = V/m$  de tout le système, avec  $m$  masse totale et  $V$  volume total.
- On a la relation  $v = 1/\rho$ .

### Définitions importantes :

- **Vapeur sèche** : nom donné à une phase gazeuse lorsqu'elle est seule présente, donc en l'absence de liquide.
- **Vapeur saturée** (on dit également vapeur saturante) : nom donné à la phase gazeuse lorsqu'elle est en équilibre avec son liquide.
- **Liquide saturé** (on dit également liquide saturant) : nom donné à la phase liquide lorsqu'il est en équilibre avec son gaz.



Pour une pression donnée, la vapeur saturée et le liquide saturé ne peuvent coexister qu'à une seule température.

## II Variation d'enthalpie et d'entropie au cours d'un changement d'état

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

On peut dire, de façon un peu imprécise, que :

“Un changement d'état libère ou absorbe de l'énergie thermique.”

Cette affirmation est formalisée en introduisant l'enthalpie de changement d'état, comme suit.

#### Définition :

Considérons une phase  $\varphi_1$  et une phase  $\varphi_2$  (par exemple  $\varphi_1$  =liquide et  $\varphi_2$  =vapeur).

L'**enthalpie massique de changement d'état** est définie à une température  $T$  donnée, par :

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T, p_{\text{sat}}(T)) - h_1(T, p_{\text{sat}}(T)),$$

où  $h_2$  et  $h_1$  sont les enthalpies massiques dans chacune des phases.

Étudions ensuite un changement d'état :

- Système considéré : {une masse  $m$  de corps pur sous une phase}
- Transformation : changement d'état monobare et réversible d'une phase  $\varphi_1$  à une phase  $\varphi_2$ .  
Par exemple liq  $\rightarrow$  vap, ou liq  $\rightarrow$  sol.

Le changement d'état étant monobare et réversible, il est donc isobare et isotherme.

$\rightarrow$  On peut appliquer le 1<sup>er</sup> principe version isobare :



**Remarque :**

- Dans le cas d'une transformation infinitésimale, le changement d'état d'une masse  $dm$  d'une phase  $\varphi_1$  à une phase  $\varphi_2$  est

$$dH = (dm)\Delta h_{1\rightarrow 2}(T) = \delta Q_{\text{reçu}}.$$

En intégrant sur toute la transformation on a

$$\int_{\text{initial}}^{\text{final}} (dm)\Delta h_{1\rightarrow 2}(T) = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \delta Q_{\text{reçu}}$$

Or  $\Delta h_{1\rightarrow 2}$  est constant et peut sortir de l'intégrale. On retrouve donc bien le résultat

$$m\Delta h_{1\rightarrow 2} = Q_{\text{reçu}}.$$

**II.2 Entropie de changement d'état**

On peut dire, de façon un peu imprécise, que :

“Un changement augmente ou réduit le désordre de la matière, et donc l'entropie.”

Cette affirmation est formalisée en introduisant l'entropie de changement d'état, comme suit.

**Définition :**

Considérons une phase  $\varphi_1$  et une phase  $\varphi_2$  (par exemple  $\varphi_1$  =liquide et  $\varphi_2$  =vapeur).

**L'entropie massique de changement d'état** est définie à une température  $T$  donnée, par :

$$\Delta s_{1\rightarrow 2}(T) = s_2(T, p_{\text{sat}}(T)) - s_1(T, p_{\text{sat}}(T)),$$

où  $s_2$  et  $s_1$  sont les entropies massiques dans chacune des phases.

Étudions ensuite un changement d'état :

- Système considéré : {une masse  $dm$  de corps pur sous une phase}
- Transformation : changement d'état monobare et réversible d'une phase  $\varphi_1$  à une phase  $\varphi_2$ .

**Remarque :**

- En intégrant sur toute la transformation on a

$$\int_{\text{initial}}^{\text{final}} (dm) \Delta h_{1 \rightarrow 2} = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} T_{12} \Delta s_{1 \rightarrow 2}$$

Or  $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$ ,  $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$  et  $T_{12}$  sont constants et peuvent sortir des intégrales. On obtient donc

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2} m = T_{12} \Delta s_{1 \rightarrow 2} m,$$

soit

$$\boxed{\Delta H = T_{12} \Delta S.}$$

### II.3 Notations et ordres de grandeur

- L'enthalpie massique de changement d'état est notée de diverses façons : soit avec la lettre  $l$ , soit  $h$ , soit  $\Delta h$ .

- Pour le changement d'état liq  $\rightarrow$  gaz, elle est appelée **enthalpie massique de vaporisation**, notée  $\Delta h_{\text{vap}}$  ou  $h_{\text{vap}}$  ou  $l_{\text{vap}}$ .

**L'entropie massique de vaporisation** est notée  $\Delta s_{\text{vap}}$  ou  $s_{\text{vap}}$ .

- Pour le changement d'état sol  $\rightarrow$  liq, elle est appelée **enthalpie massique de fusion**, notée  $\Delta h_{\text{fus}}$  ou  $h_{\text{fus}}$  ou  $l_{\text{fus}}$ .

**L'entropie massique de fusion** est notée  $\Delta s_{\text{fus}}$  ou  $s_{\text{fus}}$ .

- On a  $\boxed{\Delta h_{1 \rightarrow 2} = -\Delta h_{2 \rightarrow 1}}$ . Par exemple  $\Delta h_{\text{solidification}} = -\Delta h_{\text{fus}}$ , et  $\Delta h_{\text{liquefaction}} = -\Delta h_{\text{vap}}$ .

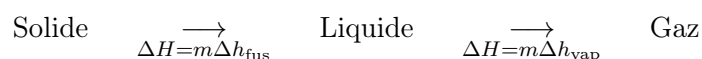
De même pour  $s$  :  $\boxed{\Delta s_{1 \rightarrow 2} = -\Delta s_{2 \rightarrow 1}}$ .

- Pour l'eau :  $\boxed{\Delta h_{\text{vap}} \simeq 2000 \text{ kJ/kg.}}$

Pour un fluide de machine thermique :  $\boxed{\Delta h_{\text{vap}} \simeq 200 \text{ kJ/kg.}}$

### II.4 Bilan

- Sens solide  $\rightarrow$  liquide  $\rightarrow$  gaz :



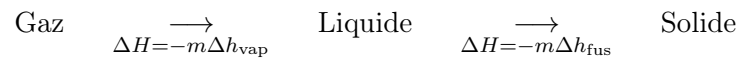
- Le désordre augmente  $\Rightarrow$
- Il faut casser des liaisons  $\Rightarrow$

Ceci implique qu'un tel changement d'état permet d'absorber un transfert thermique.

**Exemples :**

- Réfrigérateur.
- Transpiration, froid en sortant de la douche.

► Sens gaz  $\rightarrow$  liquide  $\rightarrow$  solide :



- Le désordre diminue  $\Rightarrow$
- On reforme des liaisons  $\Rightarrow$

## II.5 Exemple : calcul de l'énergie récupérable lors d'une condensation

Masse  $m = 1$  kg d'eau. Initialement à l'état de vapeur sous  $T_1 = 100^\circ\text{C}$ .

**Objectif :** obtenir l'expression de l'énergie thermique récupérable par le milieu extérieur ( $Q_{\text{cédé par le corps pur}}$ , donc  $-Q_{\text{reçu par le corps pur}}$ ) lors d'une condensation totale (donc transformation jusqu'à l'état solide, ici à  $0^\circ\text{C}$ ).

Tout se déroule de façon isobare ( $p = 1.0$  bar).

On donne  $\Delta h_{\text{fus}}(0^\circ\text{C}) = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\Delta h_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}) = 2265 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $c = 4.2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  (eau liquide, 1 bar et  $25^\circ\text{C}$ ).

### III Utilisation du diagramme de Clapeyron ( $p-v$ )

#### III.1 Présentation du diagramme

Voir partie I.

#### III.2 Allures et équations des courbes iso

On considère à chaque fois un système fermé ( $n = \text{cst}$ ,  $m = \text{cst}$ ).

##### a – Dans le modèle du gaz parfait

▶ Isotherme (à  $T_0$ ) :

espace 9

▶ Isenthalpe :

espace 10

▶ Isentropique :

espace 11

▶ Isochore :

espace 12

▶ Isobare :

espace 13

##### b – Dans le modèle de la phase condensée incompressible indilatable

▶ Pour toute évolution :

espace 14

##### c – Bilan

## d – Cas réel : allure des courbes

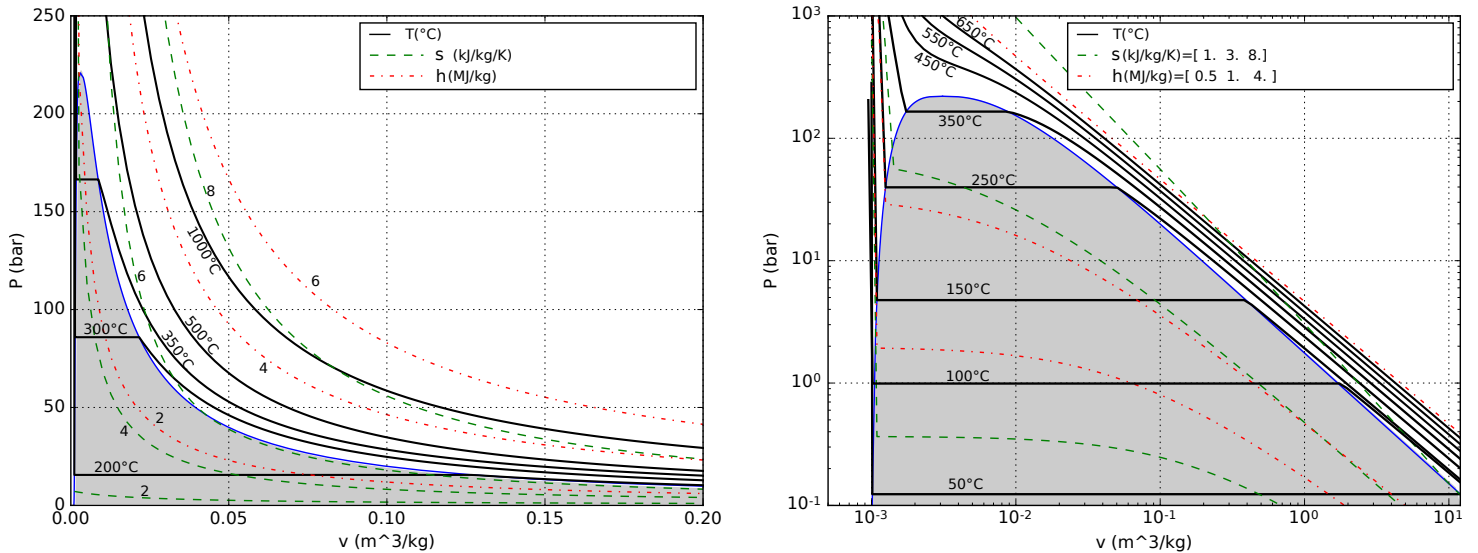


Diagramme de Clapeyron pour l'eau, à gauche échelle linéaire, à droite échelle log-log.

### III.3 Rappels sur les titres massiques

#### a – Définition

Système : {corps pur sous deux phases} (liquide et gaz par exemple)

- Masse de liquide :  $m_l$ , masse de gaz :  $m_v$ .
- Masse totale  $m = m_l + m_v$ .

On définit le titre massique liquide  $x_l = \frac{m_l}{m}$ , et le titre massique vapeur  $x_v = \frac{m_v}{m}$ .  
On a  $x_l + x_v = 1$ .

**Remarque :** On peut aussi définir les titres molaires :  $x_{m,l} = \frac{n_l}{n}$  et  $x_{m,v} = \frac{n_v}{n}$ .

#### b – Relation avec le volume massique

#### c – Relation avec d'autres grandeurs massiques

espace 15

### III.4 Déterminer une composition étant donné un point dans le diagramme

#### a – Théorème des moments

#### b – Un exemple

Prenons l'exemple donné dans les "ce qu'il faut savoir faire" : On place  $m = 10 \text{ g}$  d'eau liquide dans une enceinte de volume  $V = 10 \text{ L}$  initialement sous vide. Tout se passe au contact d'un thermostat à  $100^\circ\text{C}$ . On donne le volume massique du liquide saturé à  $100^\circ\text{C}$   $v_l = 1.04 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , et celui de la vapeur saturée à  $100^\circ\text{C}$   $v_v = 1.673 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Exprimer  $x_l$  et  $x_v$  dans l'état final en fonction de  $m$ ,  $V$ ,  $v_l$  et  $v_v$ .

### III.5 Utilisation du diagramme pour déterminer des grandeurs physiques

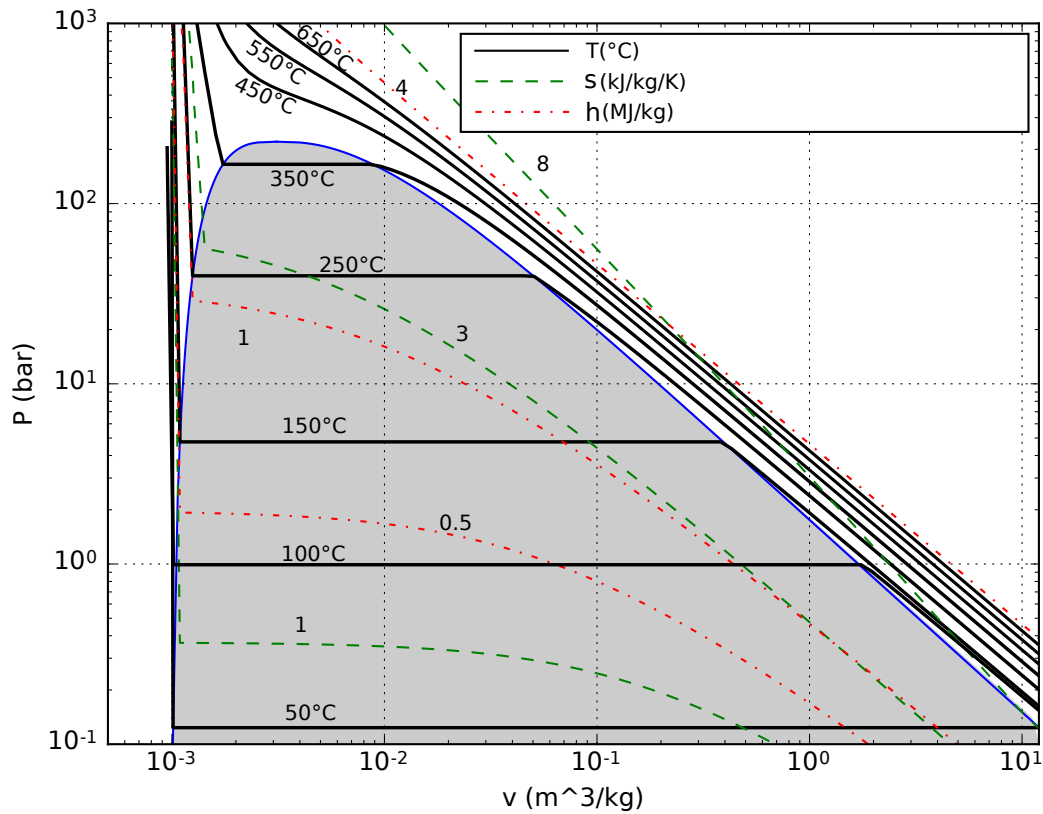


Diagramme de Clapeyron pour l'eau, échelle logarithmique.

→<sub>19</sub> À l'aide du diagramme ci-dessus, répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la valeur du volume massique de la vapeur saturée à la pression de 100 bar ? En déduire la valeur de la masse volumique correspondante.

Même question pour le liquide saturé.

- Que vaut la pression de saturation à 150 °C ?
- On effectue une détente isenthalpe d'un état 1 ( $p_1 = 30$  bar, liquide saturé) jusqu'à un état 2 (pression atmosphérique). Tracer l'évolution sur le diagramme. Lire la température dans l'état 2. Sous combien de phases le système se présente-t-il ?

## IV Utilisation du diagramme entropique ( $T-s$ )

### IV.1 Présentation du diagramme

Diagramme schématique :

espace 20

#### Remarques :

- Le diagramme est tracé pour un corps pur sous une ou deux phases.
- Un point  $M$  dans le diagramme donne :
  - en ordonnée, la température  $T$  du système,
  - en abscisse, l'entropie massique  $s = S/m$  de tout le système, avec  $m$  masse totale et  $S$  entropie totale.

### IV.2 Allures et équations des courbes iso

→ On cherche les équations  $T(s)$ . On considère à chaque fois un système fermé ( $n = \text{cst}$ ,  $m = \text{cst}$ ).

#### a – Dans le modèle du gaz parfait

##### ► Isotherme :

espace 21

##### ► Isenthalpe :

espace 22

##### ► Isentropique :

espace 23

##### ► Isochore :

espace 24

##### ► Isobare :

espace 25



b – Dans le modèle de la phase condensée incompressible indilatable

► Isochore :

espace 26

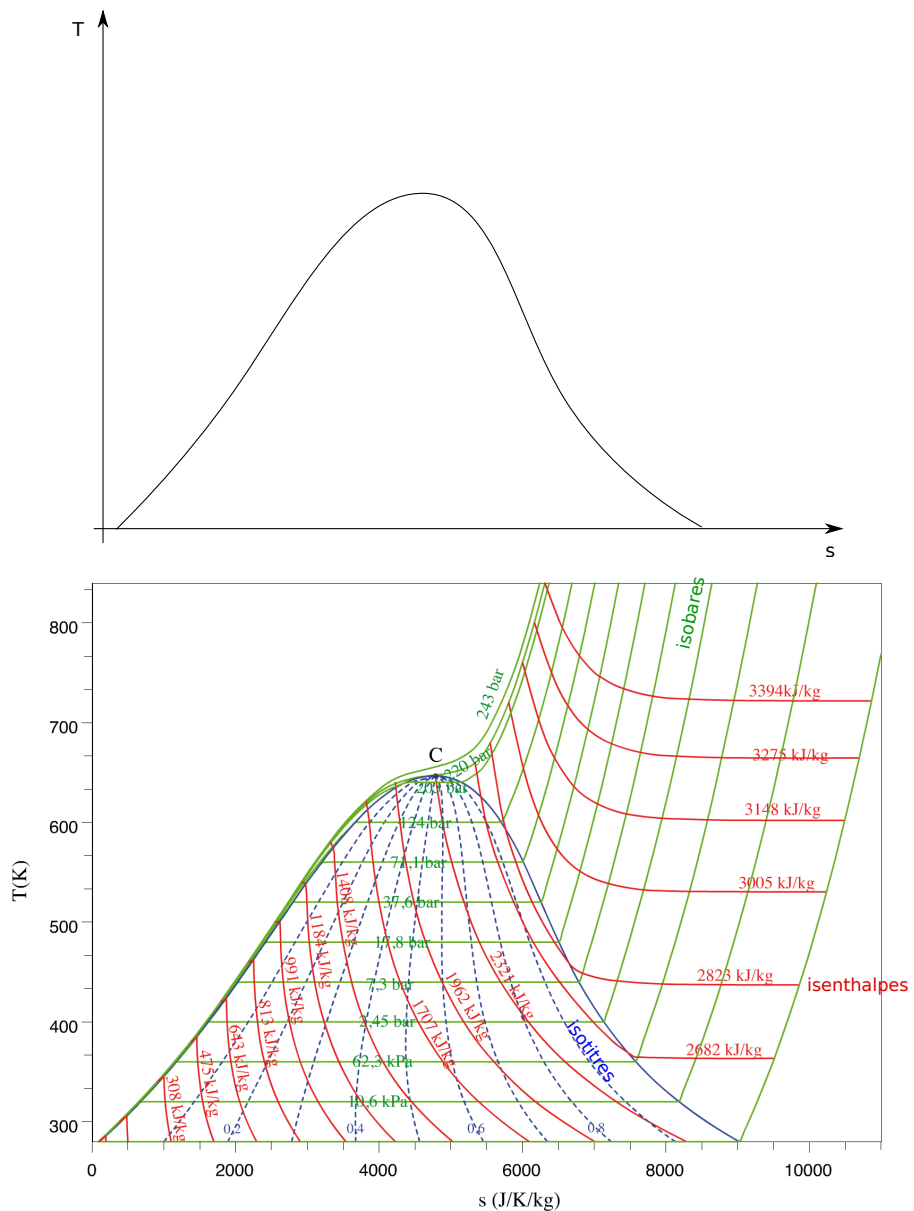
► Isobare :

espace 27

► Isenthalpe :

espace 28

c – Bilan et cas réel



### IV.3 Utilisation du diagramme pour déterminer des grandeurs physiques

On considère de l'eau, dont le diagramme est à nouveau donné ci-dessous.

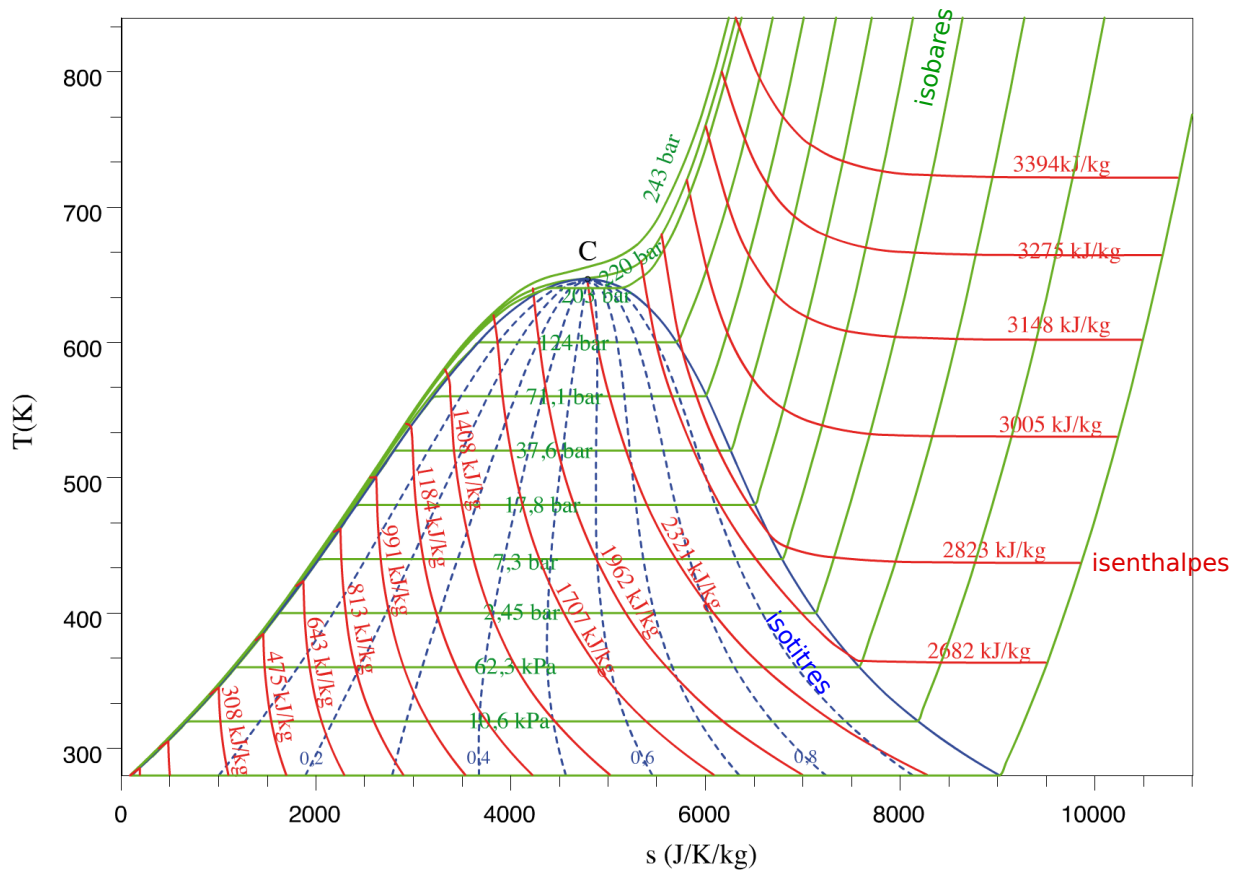


Diagramme entropique  $T-s$  pour l'eau.

→<sub>29</sub> On considère une pression de 10.6 kPa. L'entropie totale du système est  $s = 6000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

- Déterminer graphiquement la composition système.
- Que valent les entropies de la vapeur saturée et du liquide saturé à cette pression ?  
En déduire par un calcul la composition du système.
- Que vaut l'entropie de vaporisation à cette pression ?

## V Utilisation du diagramme enthalpique ( $p-h$ )

Les deux diagrammes explicitement au programme de TSI2 sont les diagrammes  $p-v$  et  $T-s$ . Il existe cependant de nombreux autres types de diagramme, et en particulier le diagramme  $(\ln p)-h$  qui est très utilisé pour les machines frigorifiques.

Ci-dessous un exemple pour l'eau.

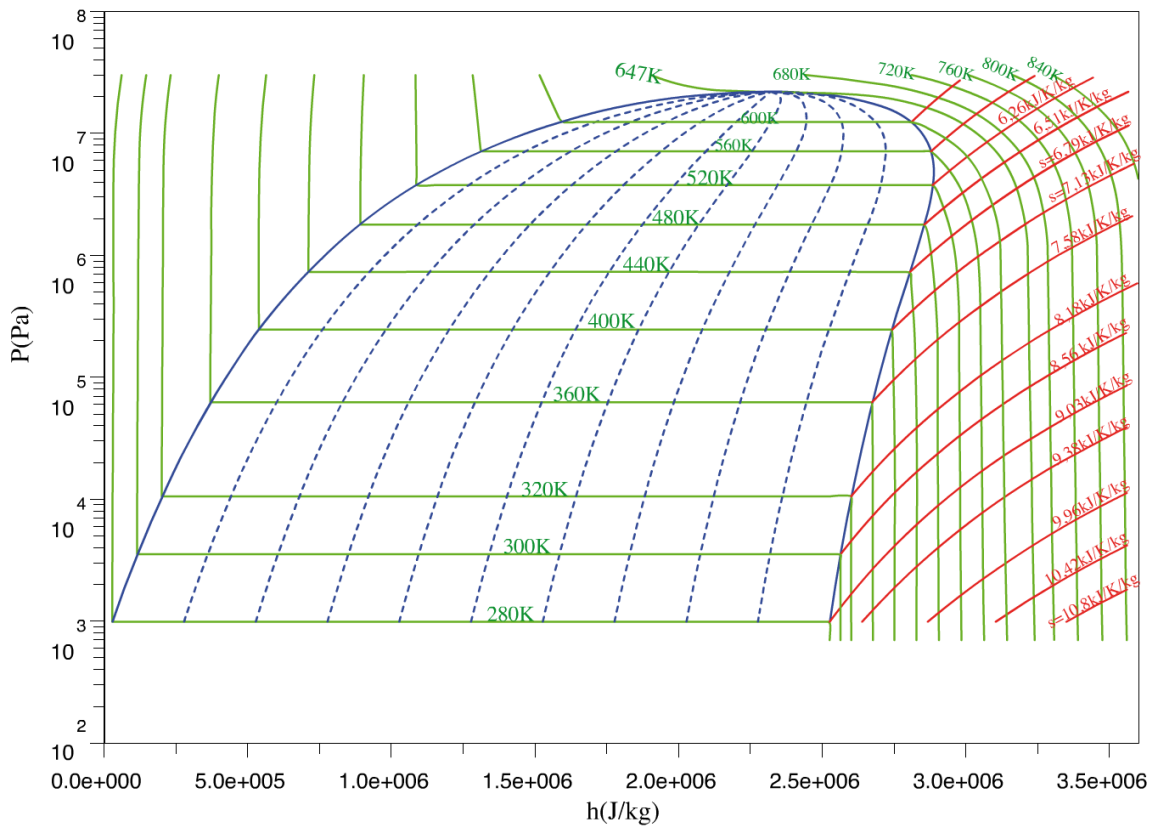


Diagramme  $(\ln p)-h$  pour l'eau (aussi appelé diagramme des frigoristes).

→<sub>30</sub> On considère de l'eau liquide saturé sous une température de 400 K. Une détente isenthalpe divise la pression du système par 10.

- Tracer l'évolution du système sur le graphique.
- Quelle est la pression initiale ? La pression finale ? La température finale ?

Que vaut l'enthalpie massique du système ?

Quelle est la composition du système dans l'état final ?

- Que vaut l'enthalpie de vaporisation à 400 K ?

## VI Utilisation d'une table de données

Exemple : tables de l'eau, (extraites des tables plus complètes du site [www.thermodynamique.fr](http://www.thermodynamique.fr)) :

Abaque n°1 : Propriétés de l'eau pure (liquide comprimé et vapeur sèche)

$\frac{m^3}{kg}$	$\frac{kJ}{kg}$	$\frac{kJ}{kg}$	$\frac{kJ}{kgK}$	°C	$\frac{m^3}{kg}$	$\frac{kJ}{kg}$	$\frac{kJ}{kg}$	$\frac{kJ}{kgK}$	°C	$\frac{m^3}{kg}$	$\frac{kJ}{kg}$	$\frac{kJ}{kg}$	$\frac{kJ}{kgK}$	
$v$	$u$	$h$	$s$	$T$	$v$	$u$	$h$	$s$	$T$	$v$	$u$	$h$	$s$	
$p = 0,01 \text{ MPa}$ ( $T_{sat} = 45,806 \text{ °C}$ )					$p = 0,05 \text{ MPa}$ ( $T_{sat} = 81,317 \text{ °C}$ )					$p = 0,10 \text{ MPa}$ ( $T_{sat} = 99,606 \text{ °C}$ )				
0,001	42	42	0,1511	10	0,001	42	42,1	0,1511	10	0,001	42	42,1	0,1511	10
0,001002	83,9	83,9	0,2965	20	0,001002	83,9	84	0,2965	20	0,001002	83,9	84	0,2965	20
14,867	2 443,3	2 592	8,1741	50	0,001012	209,3	209,4	0,7038	50	0,001012	209,3	209,4	0,7038	50
17,196	2 515,5	2 687,5	8,4489	100	3,4187	2 511,5	2 682,4	7,6953	100	1,6959	2 506,2	2 675,8	7,361	100
21,826	2 661,3	2 879,6	8,9049	200	4,3562	2 660	2 877,8	8,1592	200	2,1724	2 658,3	2 875,5	7,8356	200
26,446	2 812,2	3 076,7	9,2827	300	5,284	2 811,6	3 075,8	8,5386	300	2,6388	2 810,6	3 074,5	8,2172	300
35,68	3 132,9	3 489,7	9,8998	500	7,1338	3 132,6	3 489,3	9,1566	500	3,5655	3 132,2	3 488,7	8,8361	500
40,296	3 303,3	3 706,3	10,163	600	8,0576	3 303,1	3 706	9,4201	600	4,0279	3 302,8	3 705,6	9,0998	600
44,911	3 480,8	3 929,9	10,406	700	8,9812	3 480,6	3 929,7	9,6625	700	4,49	3 480,4	3 929,4	9,3424	700
49,527	3 665,3	4 160,6	10,631	800	9,9047	3 665,2	4 160,4	9,8882	800	4,9519	3 665	4 160,2	9,5681	800
54,142	3 856,9	4 398,3	10,843	900	10,828	3 856,8	4 398,2	10,1	900	5,4137	3 856,6	4 398	9,78	900
58,758	4 055,2	4 642,8	11,043	1 000	11,751	4 055,2	4 642,7	10,3	1 000	5,8754	4 055,1	4 642,6	9,98	1 000
63,373	4 260	4 893,7	11,233	1 100	12,674	4 260	4 893,7	10,49	1 100	6,3371	4 259,8	4 893,5	10,17	1 100
67,988	4 470,8	5 150,7	11,413	1 200	13,598	4 470,8	5 150,7	10,67	1 200	6,7988	4 470,7	5 150,6	10,35	1 200
81,834	5 135,7	5 954	11,909	1 500	16,367	5 135,6	5 953,9	11,166	1 500	8,1836	5 135,5	5 953,9	10,846	1 500
104,91	6 327,9	7 377	12,615	2 000	20,982	6 327,9	7 377	11,872	2 000	10,491	6 327,9	7 377	11,552	2 000

Abaque n°2 : Propriétés de l'eau pure aux points de saturation, triées par température.

°C	MPa	kJ kg <sup>-1</sup>			kJ kg <sup>-1</sup>			kJ K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>			m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	
		$u_L$	$u_V$	$u_{LV}$	$h_L$	$h_V$	$h_{LV}$	$s_L$	$s_V$	$s_{LV}$	$v_L$	$v_V$
$T_{sat}$	$p_{sat}$											
0,01	0,000612	[0]	2 374,9	2 374,9		2 500,9		[0]	9,1555	9,1555	0,001	205,991
5	0,000873	21	2 381,8	2 360,8	21	2 510,1	2 489	0,0763	9,0248	8,9486	0,001	147,011
10	0,001228	42	2 388,6	2 346,6	42	2 519,2	2 477,2	0,1511	8,8998	8,7487	0,001	106,303
15	0,001706	63	2 395,5	2 332,5	63	2 528,3	2 465,4	0,2245	8,7803	8,5558	0,001001	77,875
20	0,002339	83,9	2 402,3	2 318,4	83,9	2 537,4	2 453,5	0,2965	8,666	8,3695	0,001002	57,757
25	0,00317	104,8	2 409,1	2 304,3	104,8	2 546,5	2 441,7	0,3672	8,5566	8,1894	0,001003	43,337
30	0,004247	125,7	2 415,9	2 290,1	125,7	2 555,5	2 429,8	0,4368	8,452	8,0152	0,001004	32,878
35	0,005629	146,6	2 422,6	2 276	146,6	2 564,5	2 417,9	0,5051	8,3517	7,8466	0,001006	25,205
40	0,007385	167,5	2 429,4	2 261,9	167,5	2 573,5	2 406	0,5724	8,2555	7,6831	0,001008	19,515
45	0,009595	188,4	2 436,1	2 247,6	188,4	2 582,4	2 394	0,6386	8,1633	7,5247	0,00101	15,252
50	0,012352	209,3	2 442,7	2 233,4	209,3	2 591,3	2 381,9	0,7038	8,0748	7,371	0,001012	12,027
55	0,015762	230,2	2 449,3	2 219,1	230,2	2 600,1	2 369,8	0,768	7,9898	7,2218	0,001015	9,5643
60	0,019946	251,2	2 455,9	2 204,7	251,2	2 608,8	2 357,7	0,8313	7,9081	7,0769	0,001017	7,6672
65	0,025042	272,1	2 462,4	2 190,3	272,1	2 617,5	2 345,4	0,8937	7,8296	6,9359	0,00102	6,1935
70	0,031201	293	2 468,9	2 175,8	293,1	2 626,1	2 333	0,9551	7,754	6,7989	0,001023	5,0395
75	0,038595	314	2 475,2	2 161,3	314	2 634,6	2 320,6	1,0158	7,6812	6,6654	0,001026	4,1289
80	0,047414	335	2 481,5	2 146,6	335	2 643	2 308	1,0756	7,6111	6,5355	0,001029	3,4052
85	0,057867	356	2 487,8	2 131,8	356	2 651,3	2 295,3	1,1346	7,5434	6,4088	0,001032	2,8258
90	0,070182	377	2 493,9	2 117	377	2 659,5	2 282,5	1,1929	7,4781	6,2853	0,001036	2,3591
95	0,084608	398	2 500	2 102	398,1	2 667,6	2 269,5	1,2504	7,4151	6,1647	0,00104	1,9806
100	0,10142	419,1	2 506	2 087	419,2	2 675,6	2 256,4	1,3072	7,3541	6,0469	0,001043	1,6718
105	0,1209	440,1	2 511,9	2 071,8	440,3	2 683,4	2 243,1	1,3633	7,2952	5,9318	0,001047	1,4184
110	0,14338	461,3	2 517,7	2 056,4	461,4	2 691,1	2 229,6	1,4188	7,2381	5,8193	0,001052	1,2093
115	0,16918	482,4	2 523,4	2 041	482,6	2 698,6	2 216	1,4737	7,1828	5,7091	0,001056	1,0358