

# Diagrammes d'état des fluides réels purs

## Extrait du programme

Ces outils sont réinvestis dans la partie **3** à l'occasion de l'étude des diagrammes thermodynamiques. 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                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>3. Diagrammes d'état des fluides réels purs.</b>                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Enthalpie de changement d'état.                                              | Citer des ordres de grandeur d'enthalpies massiques de vaporisation.<br>Calculer l'énergie récupérable par transfert thermique lors de la condensation totale d'un fluide.                                                                                                                                          |
| Variation élémentaire d'enthalpie au cours d'un changement d'état isotherme. | Lier la variation élémentaire de l'enthalpie à l'enthalpie de changement d'état.                                                                                                                                                                                                                                    |
| Règle des moments.                                                           | Utiliser la règle des moments.                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Diagrammes de Clapeyron (P,v), entropique (T,s).                             | Représenter, pour chaque diagramme, l'allure des courbes isothermes, isobares, isochores, isentropiques, isenthalpes.<br>Établir l'équation de ces courbes dans la limite du gaz parfait, dans la limite du liquide incompressible et indilatable.<br>Exploiter un diagramme pour déterminer une grandeur physique. |

## Sommaire

### 1 Rappels sur les transitions de phase d'un corps pur

#### 1.1 Etats physiques d'un corps pur

#### 1.2 Diagramme de phases (P, T)

### 2 Fonctions d'état

#### 2.1 Enthalpie de changement d'état

#### 2.2 Entropie de changement d'état

### 3 Equilibre liquide-vapeur

#### 3.1 Vocabulaire

#### 3.2 Titre massique en vapeur

#### 3.3 Règle des moments

### 4 Diagramme de Clapeyron (P,v)

#### 4.1 Présentation

#### 4.2 Equations des courbes dans la limite du gaz parfait et du liquide incompressible et indilatable

#### 4.3 Règle des segments

### 5 Diagramme entropique (T,s)

#### 5.1 Présentation

#### 5.2 Equations des courbes dans la limite du gaz parfait et du liquide incompressible et indilatable

#### 5.3 Règle des segments

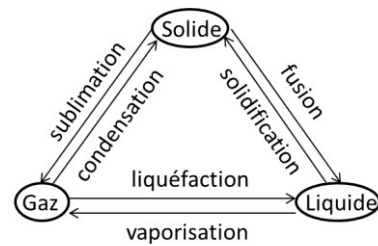
### 6 Applications des diagrammes aux fluides réels : étude d'une machine frigorifique

- 7 Questions de cours**
- 8 Questions à choix multiples**
- 9 Exercices**
  - 9.1 Mélange eau-glace**
  - 9.2 Energie récupérable lors de la condensation totale d'un fluide**
  - 9.3 Détermination de l'état du fluide**
  - 9.4 Détermination de l'état d'une vapeur**
  - 9.5 Machine à vapeur : cycle de Rankine**
  - 9.6 Machine à vapeur**
  - 9.7 Centrale 2016 Physique-Chimie 1**

# 1 Rappels sur les transitions de phase d'un corps pur

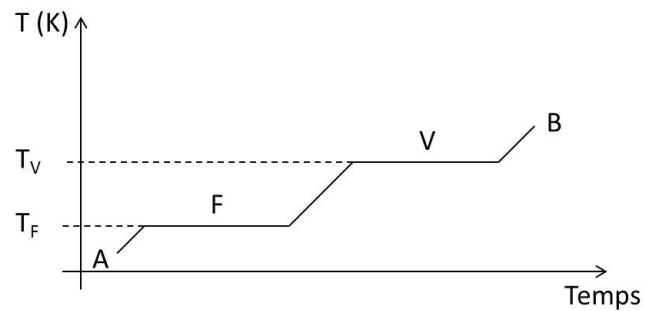
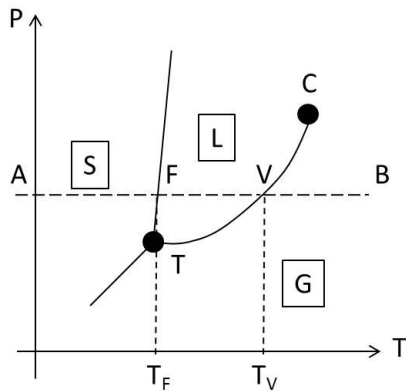
## 1.1 Etats physiques d'un corps pur

On distingue 3 états physiques différents d'un corps pur : **solide, liquide, gaz**.



## 1.2 Diagramme de phases (P, T)

Pour un corps pur soumis aux seules forces de pression, il suffit de la donnée de deux paramètres intensifs pour caractériser un état d'équilibre. Ces paramètres peuvent être la pression,  $P$ , et la température,  $T$ .

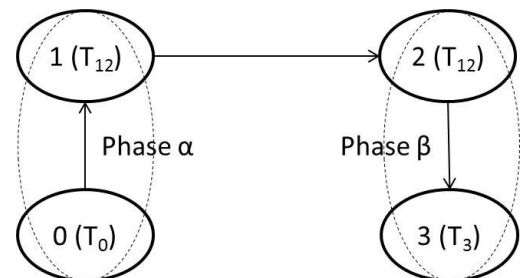


Les **changements d'état** se font à **température constante**. Lors d'un changement d'état si la température est fixée, alors la pression l'est aussi. Un de ces deux paramètres intensifs suffit à décrire l'état d'équilibre.

## 2 Fonctions d'état

Dans toute cette partie, on prendra appui sur la transformation suivante :

Un corps pur de masse  $m$  est sous une phase  $\alpha$  à la température  $T_0$ . On fait chauffer ce corps pur dont la température atteint alors  $T_{12}$ . A  $T_{12}$ , ce corps pur change d'état et passe sous la phase  $\beta$ . On rappelle que le changement d'état se fait sous température et pression constante. On continue alors à chauffer ce corps jusqu'à la température  $T_3$ .

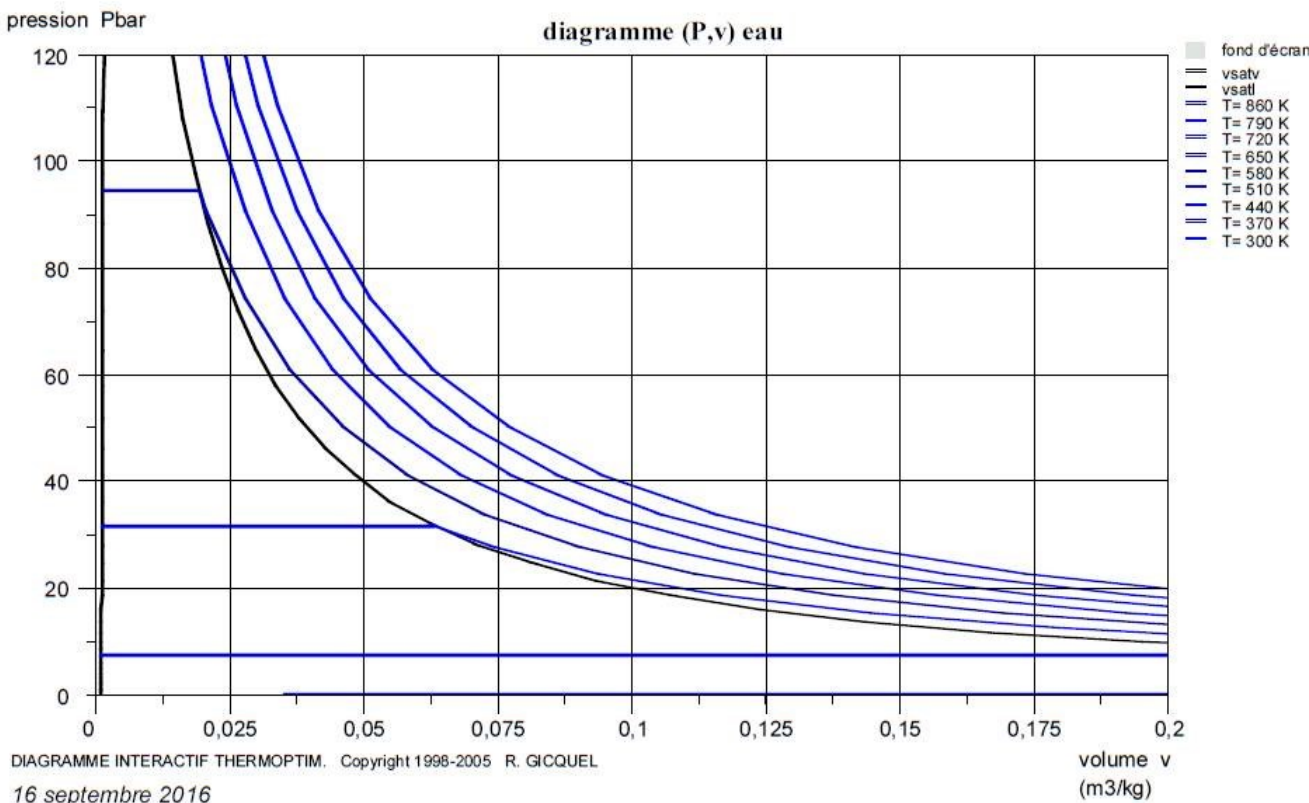


4 Diagramme de Clapeyron (P,v)

4.1 Présentation

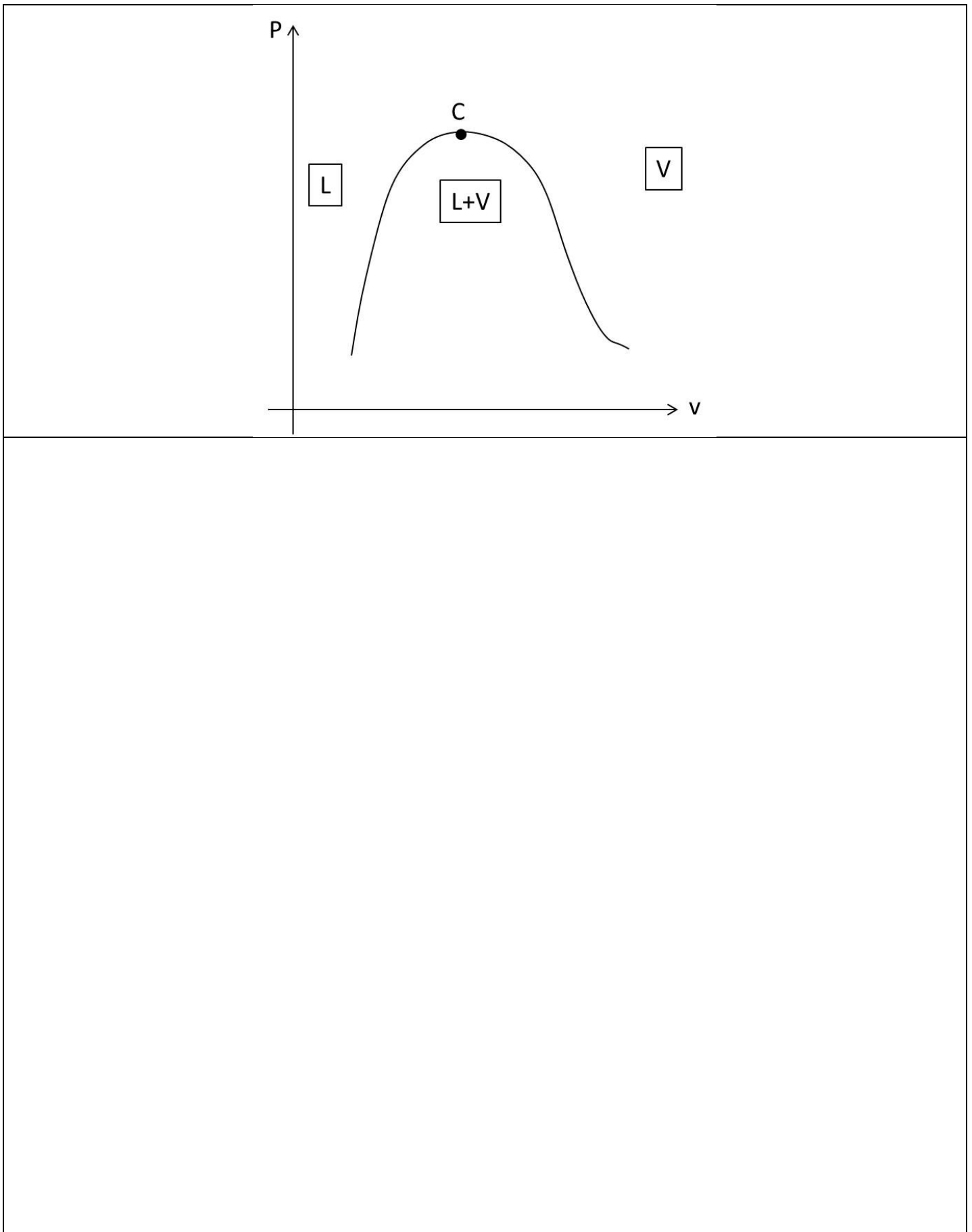


Exemple de diagramme (P,v) de l'eau avec réseau d'isothermes:

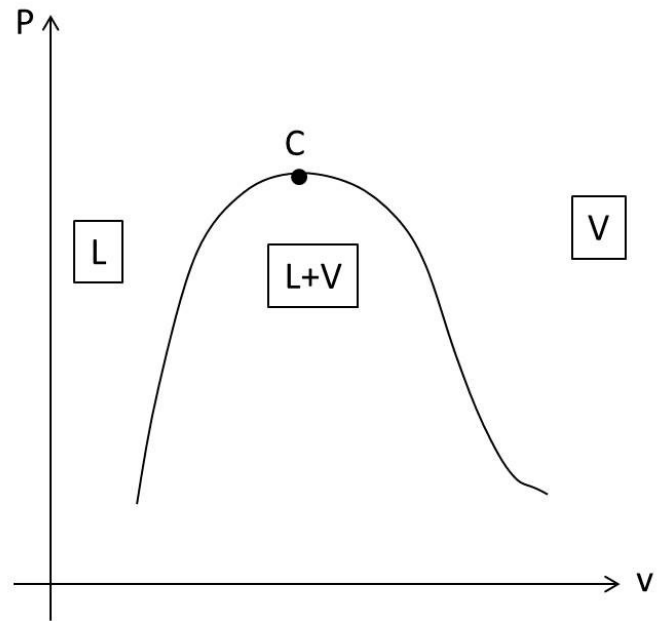


## 4.2 Equations des courbes dans la limite du gaz parfait et du liquide incompressible et indilatable

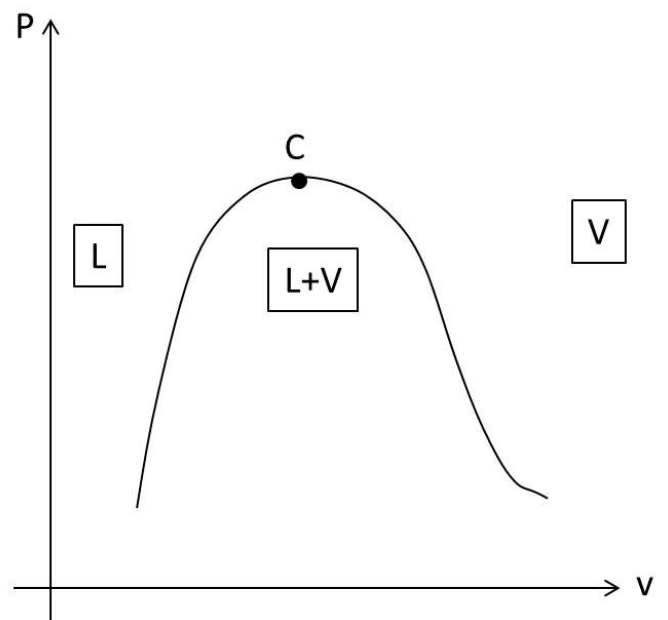
**Isothermes** (aussi appelé isothermes d'Andrews) :



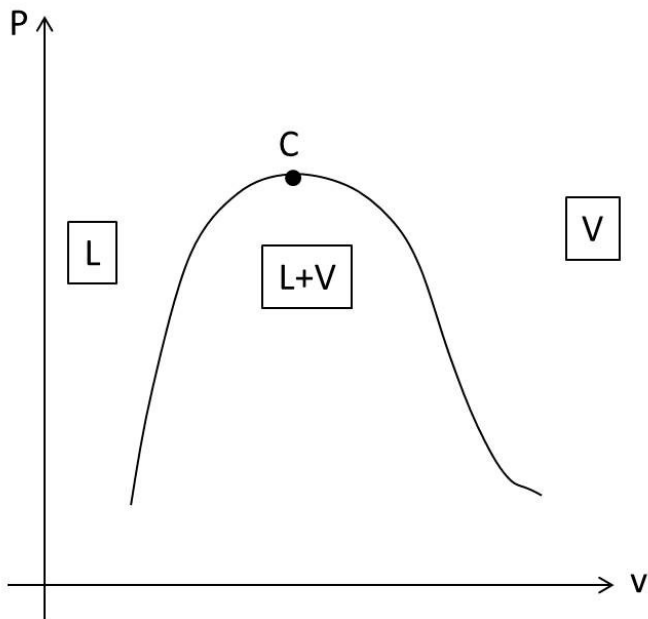
Isobares :



Isochores :

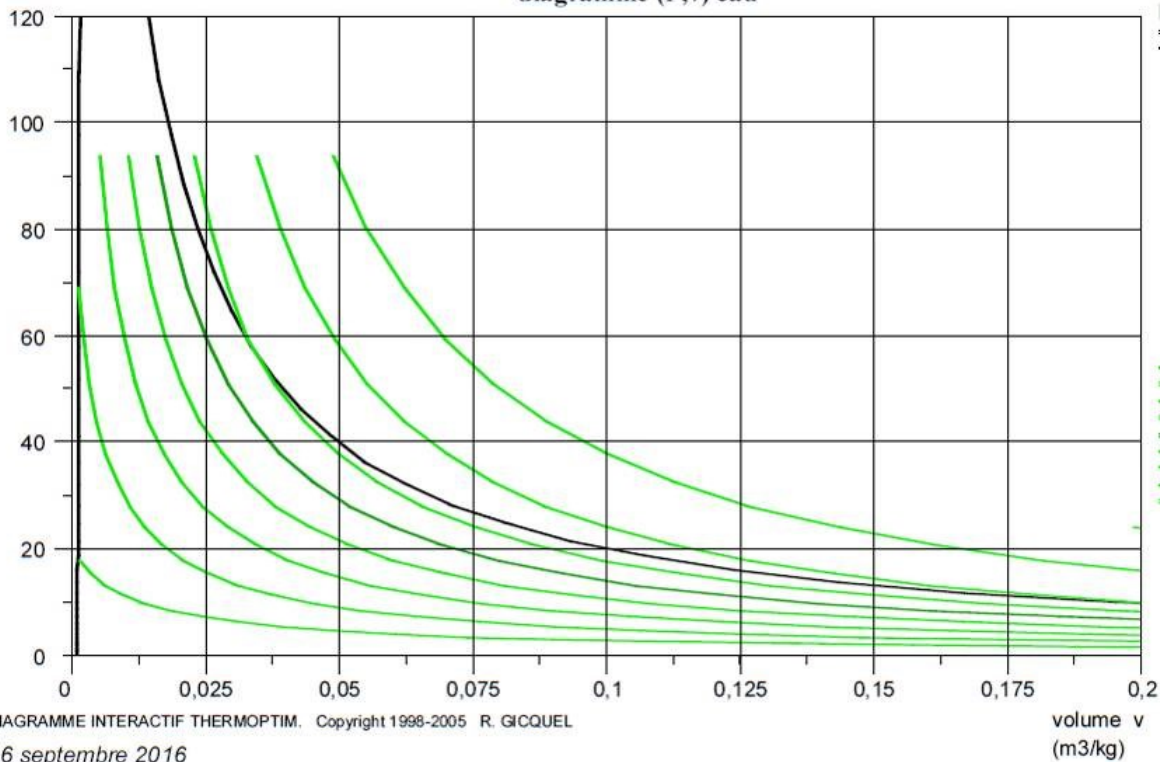


Isentropiques :

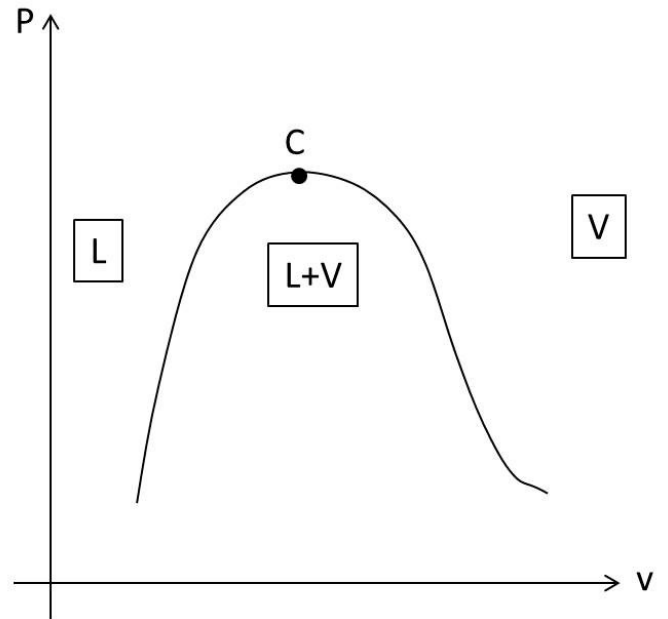


pression Pbar

diagramme (P,v) eau

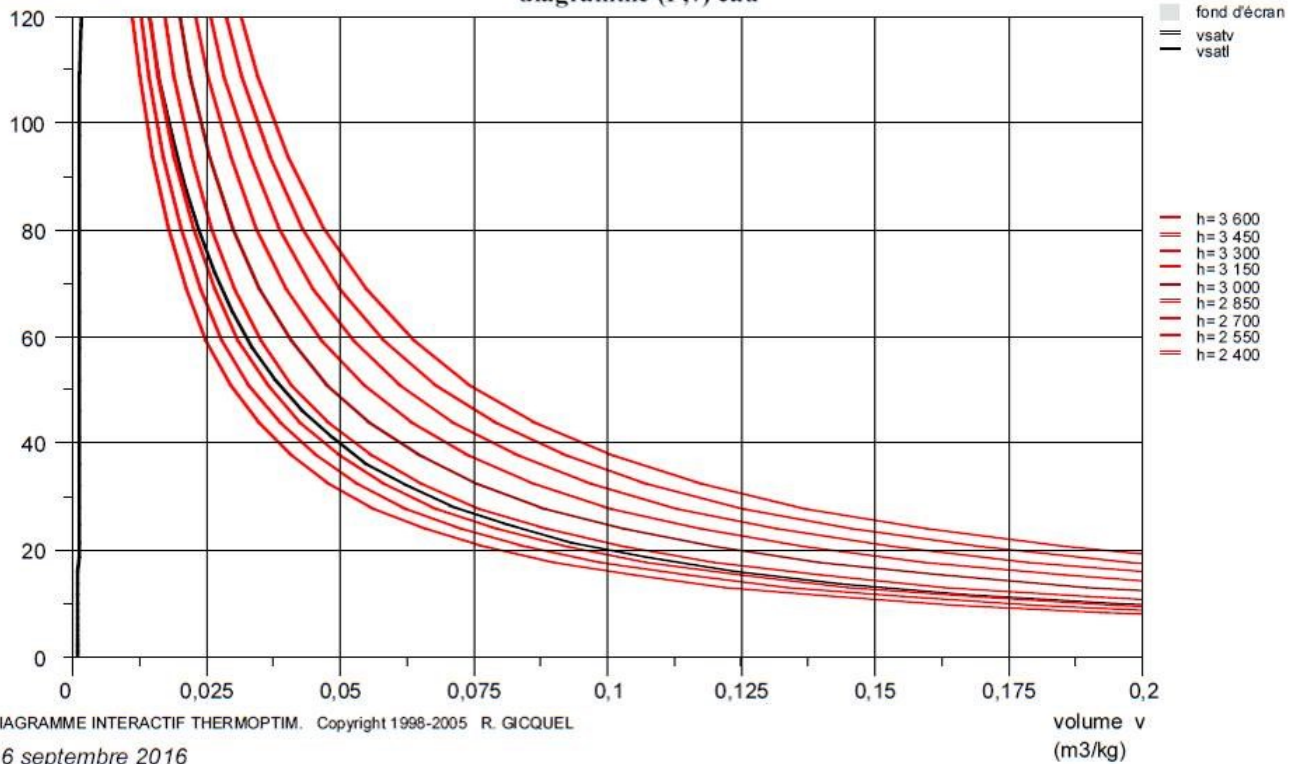


Isenthalpes :

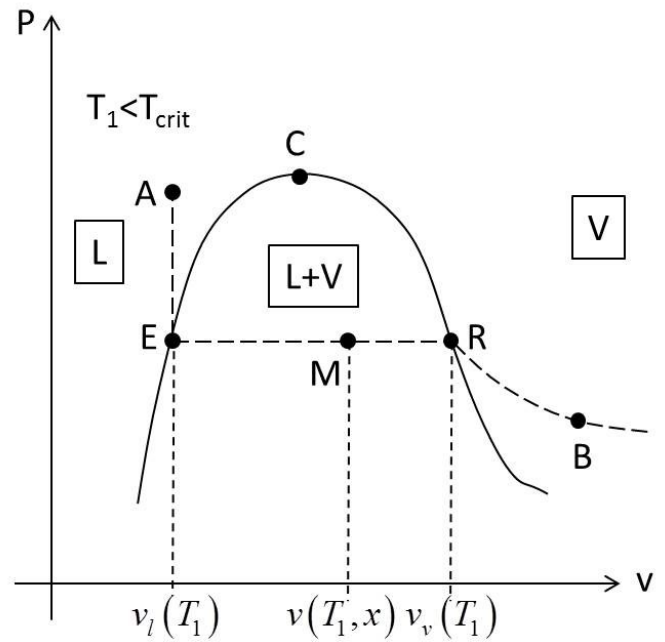


pression Pbar

diagramme (P,v) eau

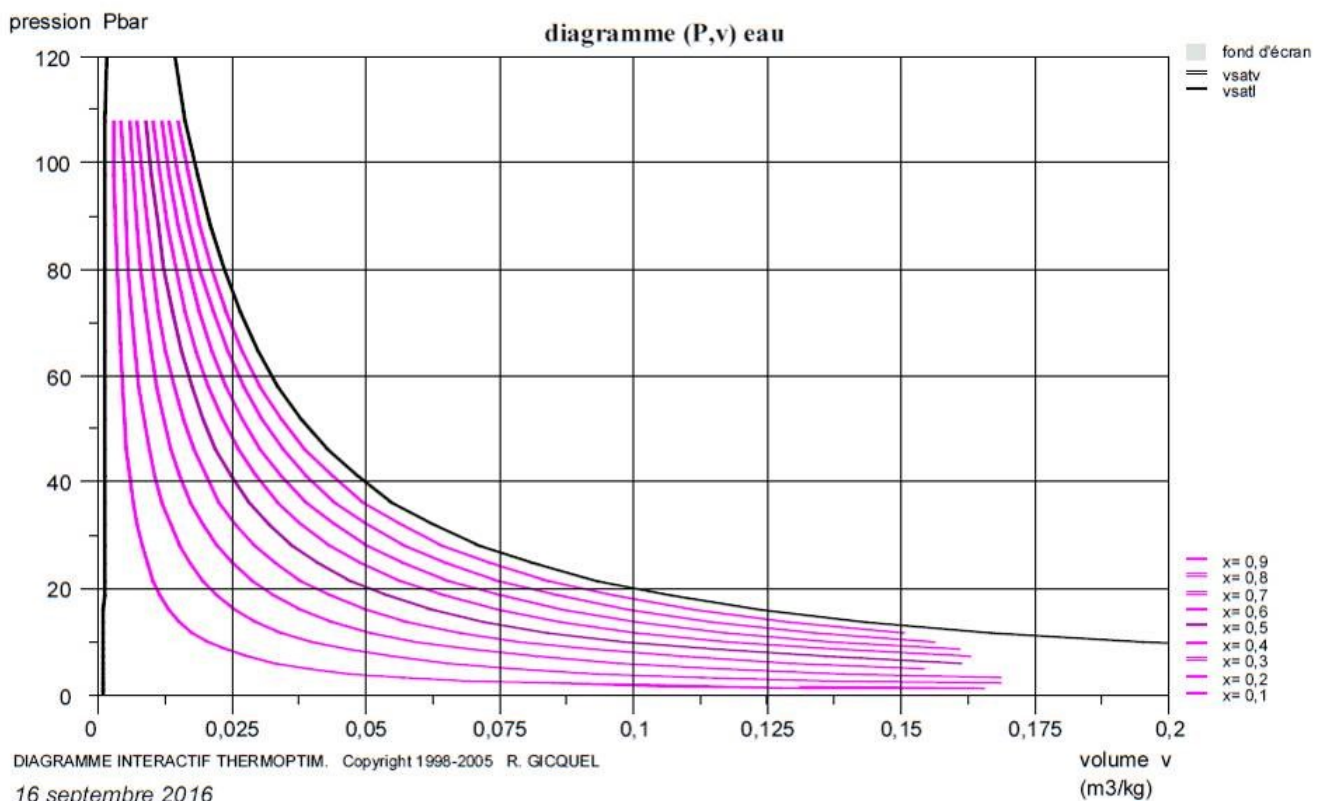


### 4.3 Règle des segments



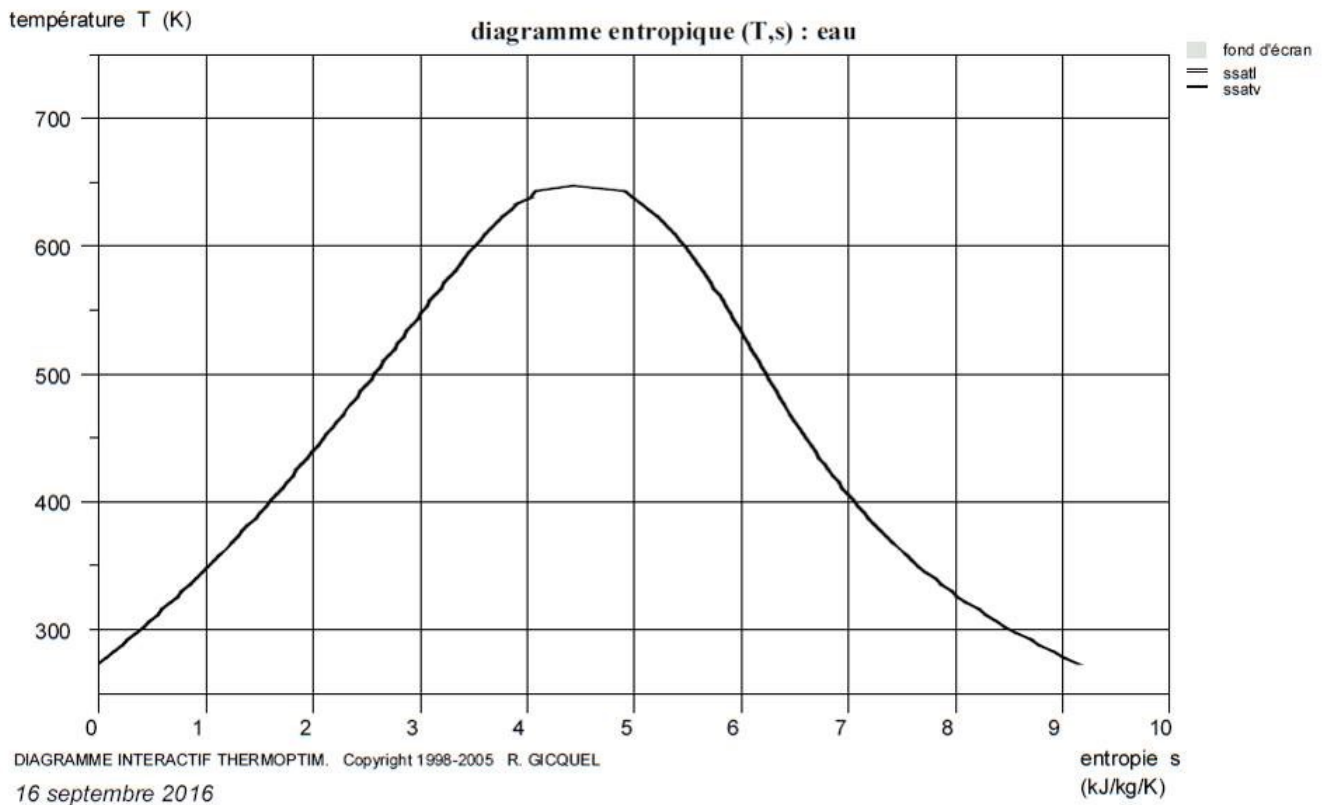
#### Remarque :

On peut ainsi définir des courbes isotitre : courbes sur lesquelles le titre massique en vapeur reste constant.



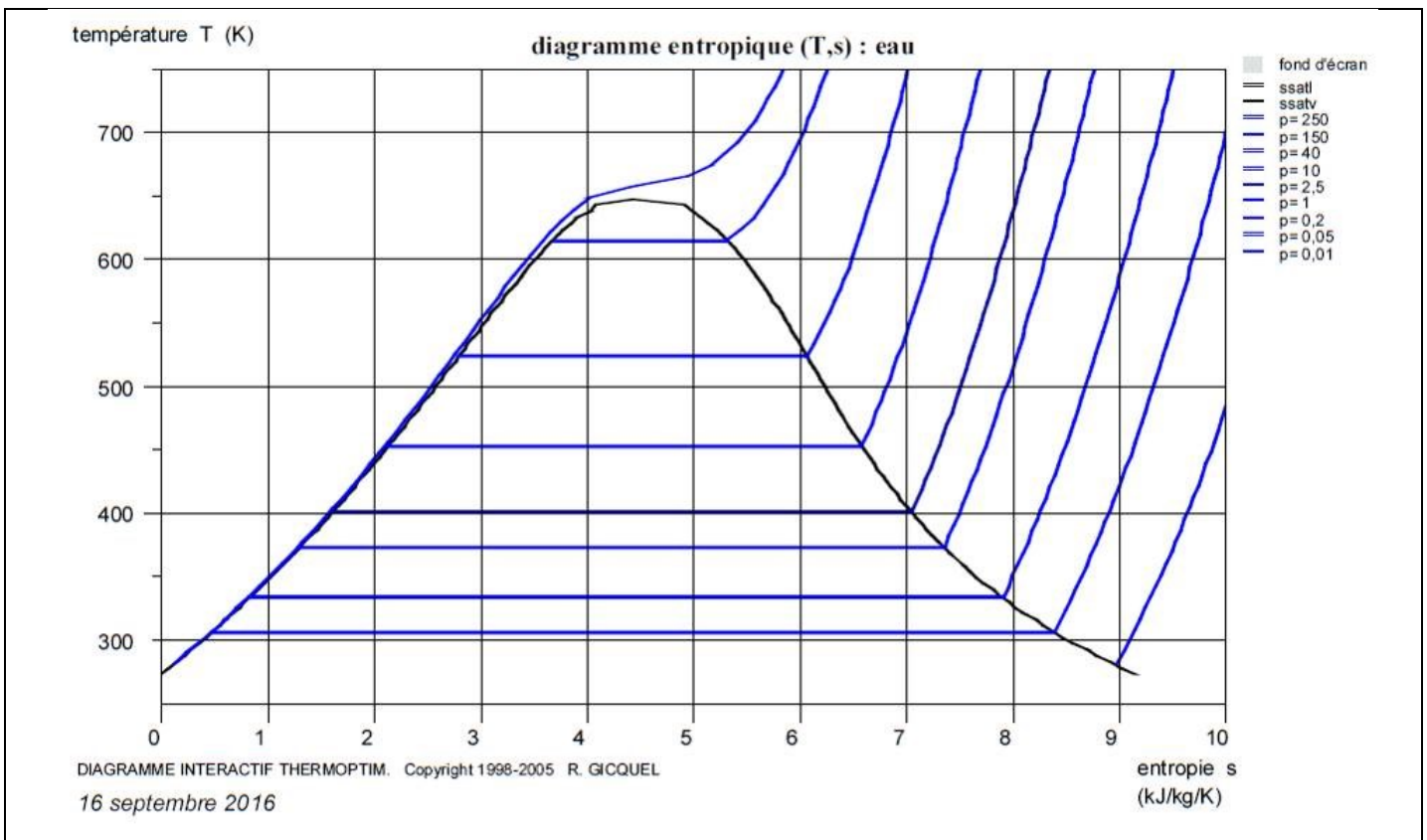
## 5 Diagramme entropique (T,s)

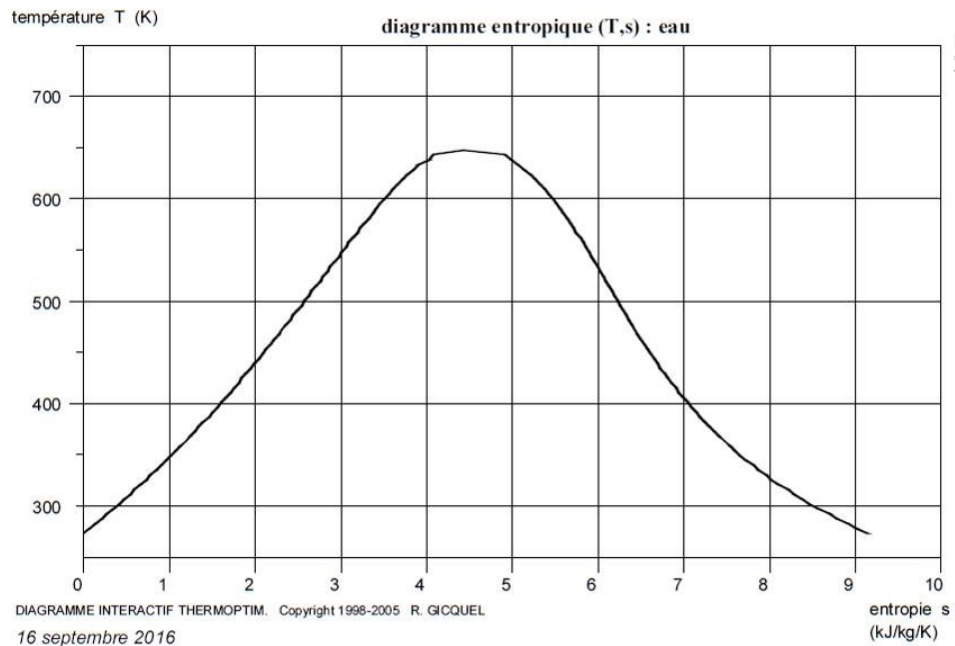
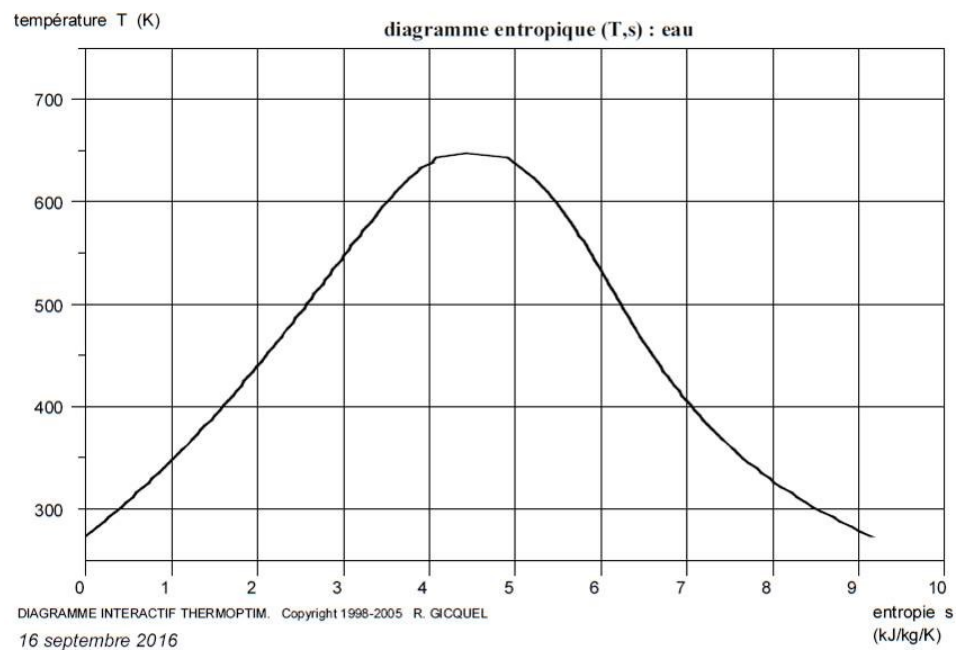
### 5.1 Présentation



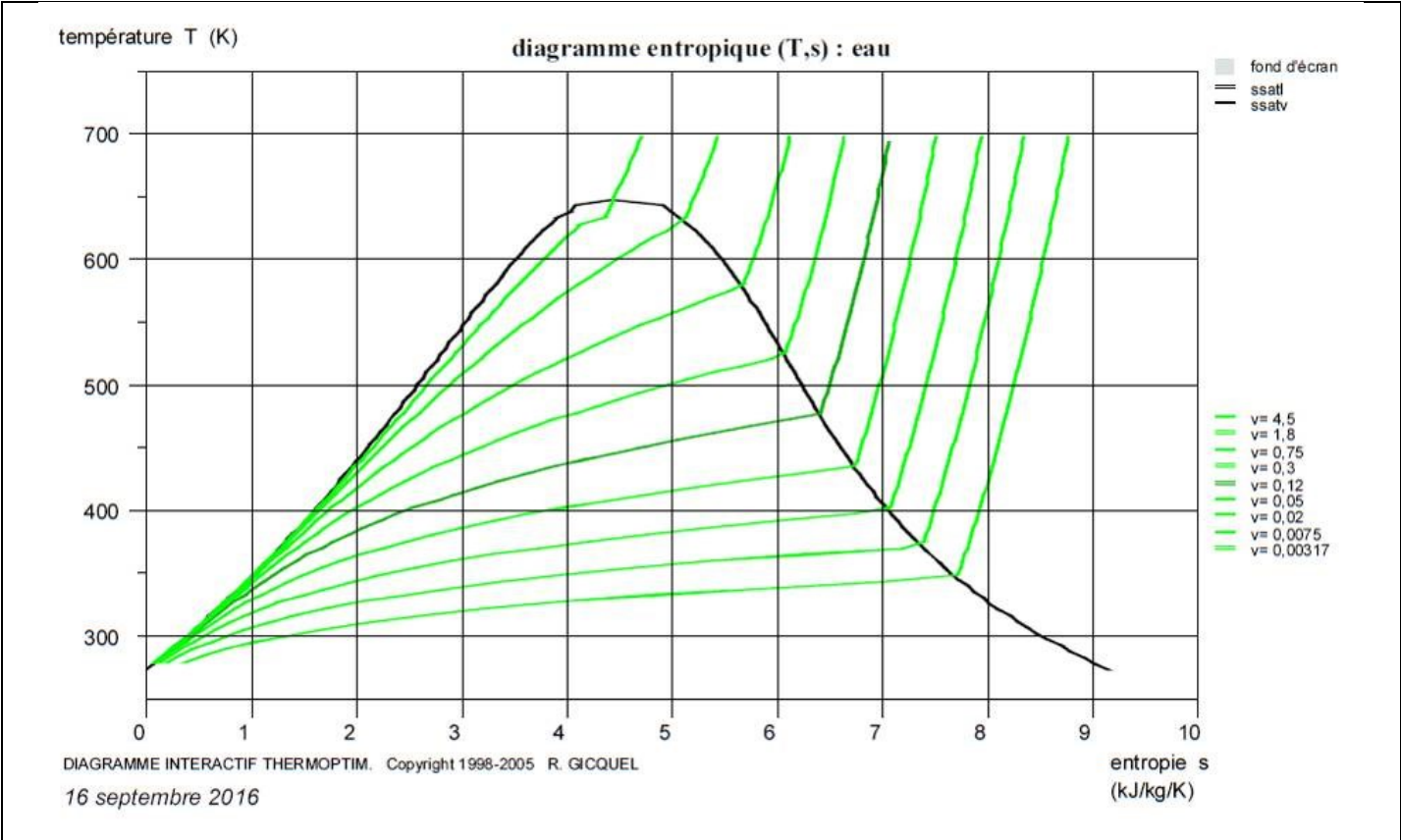
## 5.2 Equations des courbes dans la limite du gaz parfait et du liquide incompressible et indilatable

### Isobares :

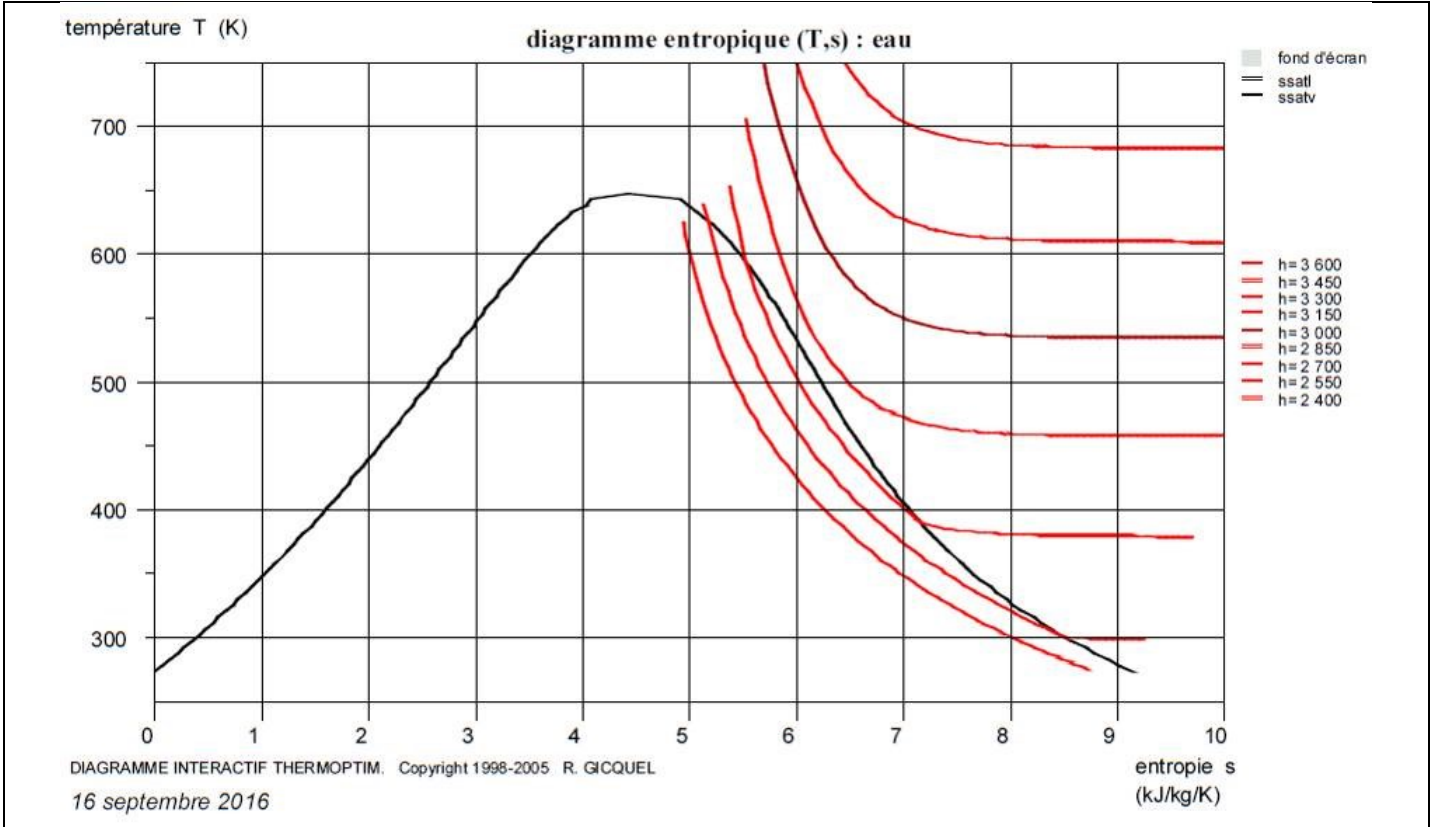


**Isothermes :****Isentropiques :**

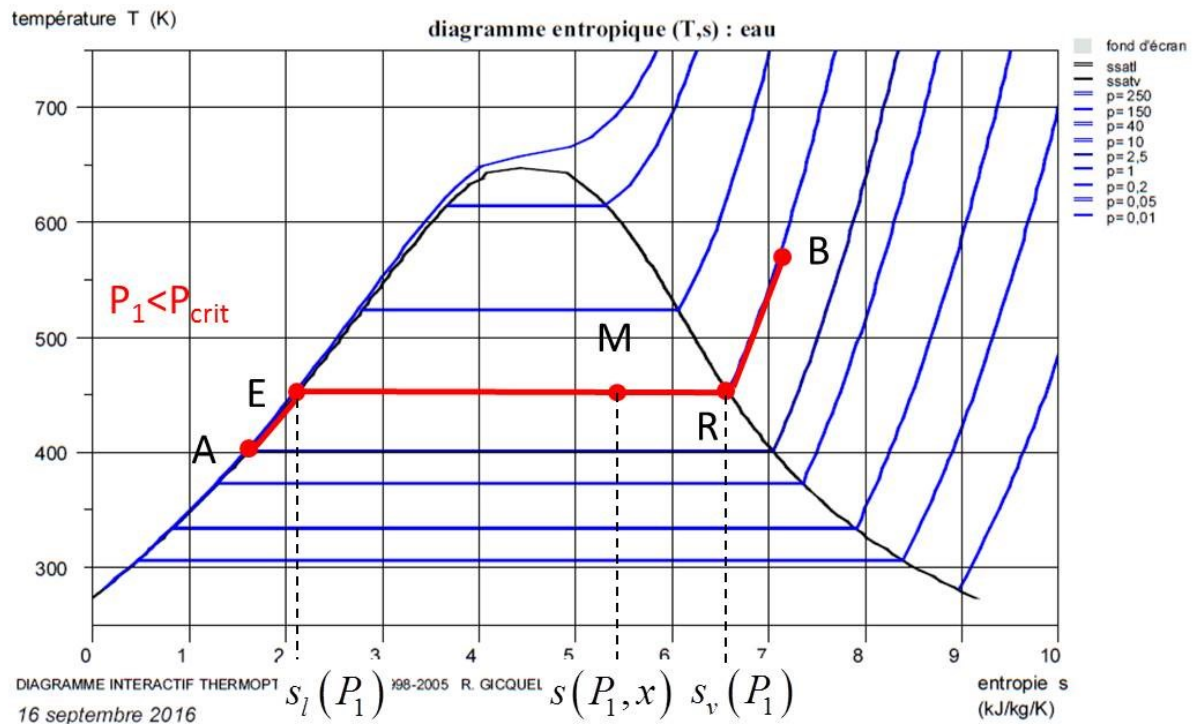
Isochores :



Isenthalpes :

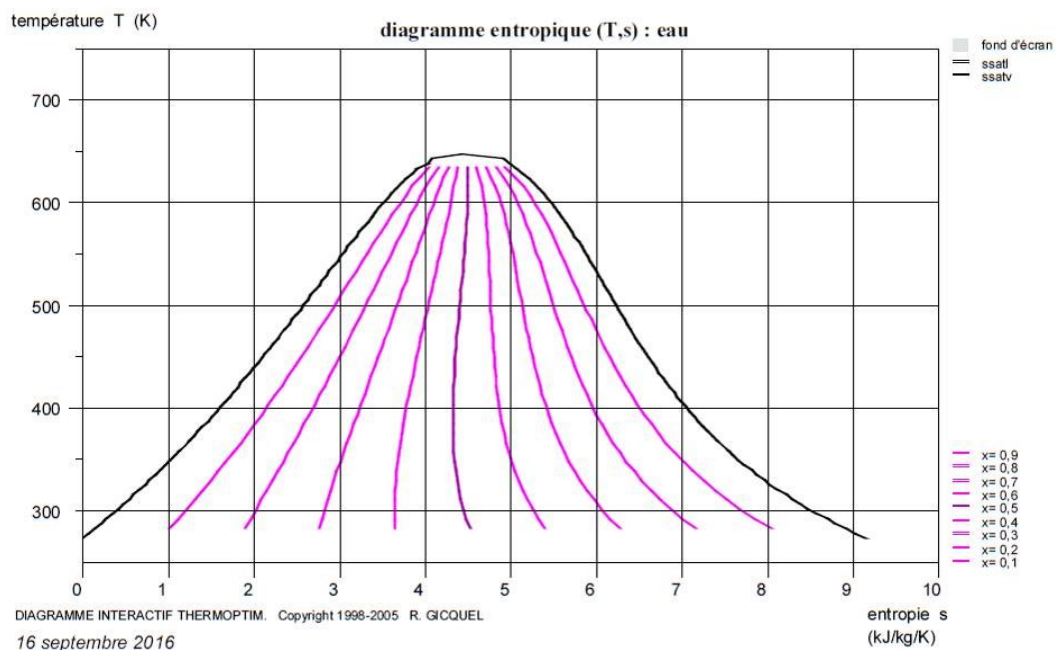


### 5.3 Règle des segments



#### Remarque :

On peut ainsi définir des courbes isotitre : courbes sur lesquelles le titre massique en vapeur reste constant.

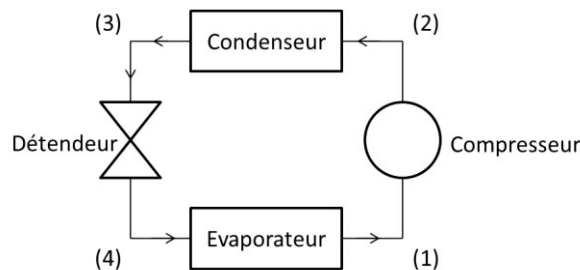


## 6 Applications des diagrammes aux fluides réels : étude d'une machine frigorifique

L'étude des réfrigérateurs sera reprise au chapitre 6 du cours de thermodynamique, mais nous allons nous appuyer sur son étude ici pour utiliser le diagramme entropique d'un fluide réel. Ce fluide est le fluide frigorifique R134a que l'on retrouve dans un réfrigérateur.

Son cycle est composé de la manière suivante :

- de (1) à (2) : le fluide est à l'état de vapeur saturante sèche à la température  $T_1 = -30^\circ\text{C}$ . Il subit une compression adiabatique réversible le menant à la pression  $P_2$ . Cette transformation est donc isentropique et mène à un état de vapeur sèche.
- de (2) à (3) : l'évolution est isobare. Un transfert thermique a lieu entre le fluide et une source chaude. Dans l'état (3), le liquide est saturant à la pression  $P_2$  et à la température  $T_3 = 40^\circ\text{C}$ .
- de (3) à (4) : le fluide subit une détente isenthalpique (adiabatique). L'état (4) ramène à la même pression que l'état (1). On notera  $x_4$  le taux de vapeur correspondant.
- de (4) à (1) : l'évolution est isobare. Un transfert thermique a lieu entre le fluide et la source froide (enceinte réfrigérée).



1) Tracer son cycle dans un diagramme de Clapeyron.

2) Tracer son cycle sur le diagramme entropique fourni (page suivante).

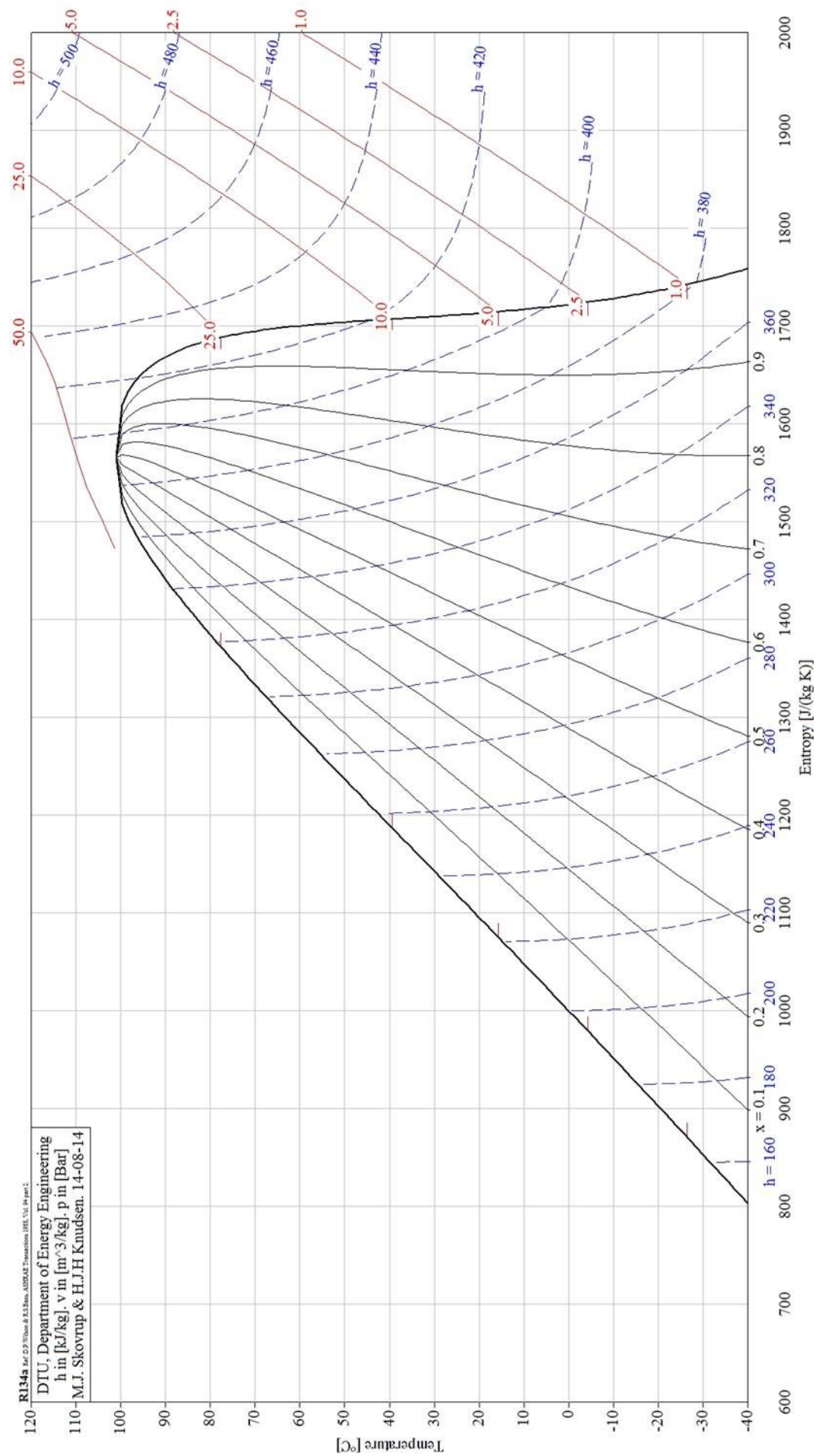
3) Lire sur le diagramme :  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $T_2$ ,  $x_4$ ,  $h_4$ ,  $s_4$

4) Retrouver la valeur de  $x_4$  par une règle des moments

5) On donne la table thermodynamique suivante :

| $T[^\circ\text{C}]$ | $P[\text{Bar}]$ | $h_{\text{gas}}[\text{kJ.kg}^{-1}]$ | $h_{\text{liq}}[\text{kJ.kg}^{-1}]$ | $s_{\text{gas}}[\text{kJ}.\text{(kg.K)}^{-1}]$ | $s_{\text{liq}}[\text{kJ}.\text{(kg.K)}^{-1}]$ |
|---------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| -30                 | 0.8             | 379.31                              | 161,91                              | 1,75                                           | 0,85                                           |
| 40                  | 10              | 418.65                              | 256,16                              | 1,71                                           | 1,19                                           |

Connaissant  $x_4$ , retrouver la valeur de l'enthalpie massique au point 4.



R134a Rev 2.0 1/10/06 & 8.1/06, ASHRAE Transactions 119, Vol. 114, Part 2  
DTU, Department of Energy Engineering  
h in [kJ/kg], v in [m³/kg], p in [Bar]  
M.J. Skovrup & H.J.H Knudsen, 14-08-14

## 7 Questions de cours

- 1) Définir la notion d'enthalpie massique de changement d'état. Citer des ordres de grandeur d'enthalpies massiques de vaporisation.
- 2) Quelles transformations sont associées à des enthalpies massiques de changement d'état positives ?
- 3) Lier la variation élémentaire de l'enthalpie à l'enthalpie de changement d'état.
- 4) Définir le titre massique en vapeur.
- 5) Donner la règle des moments.
- 6) Représenter un diagramme de Clapeyron avec différentes isothermes et nommer les courbes qui s'y trouvent.
- 7) Représenter un diagramme entropique (T,s) avec différentes isobares et nommer les courbes qui s'y trouvent.
- 8) Sur un diagramme de Clapeyron, retrouver les équations des courbes isothermes dans la limite du gaz parfait et dans la limite du liquide incompressible et indilatable.
- 9) Sur un diagramme de Clapeyron, retrouver les équations des courbes isobares et isochores dans la limite du gaz parfait et dans la limite du liquide incompressible et indilatable.
- 10) Sur un diagramme de Clapeyron, retrouver les équations des courbes isentropiques dans la limite du gaz parfait et dans la limite du liquide incompressible et indilatable.
- 11) Sur un diagramme de Clapeyron, retrouver les équations des courbes isenthalpes dans la limite du gaz parfait et dans la limite du liquide incompressible et indilatable.
- 12) Sur un diagramme entropique (T,s), retrouver les équations des courbes isobares dans la limite du gaz parfait et dans la limite du liquide incompressible et indilatable.
- 13) Sur un diagramme entropique (T,s), retrouver les équations des courbes isothermes et isentropiques dans la limite du gaz parfait et dans la limite du liquide incompressible et indilatable.
- 14) Sur un diagramme entropique (T,s), retrouver les équations des courbes isochores dans la limite du gaz parfait.
- 15) Sur un diagramme entropique (T,s), retrouver les équations des courbes isenthalpes dans la limite du gaz parfait.

## 8 Questions à choix multiples

## 9 Exercices

### 9.1 Mélange eau-glace

On mélange sous  $P=1\text{bar}$  une masse  $m_1$  d'eau liquide à  $T_1=300\text{K}$  et une masse  $m_2$  de glace à  $T_2=270\text{K}$ . La température de changement d'état sous cette pression est  $T_f=273\text{K}$ , avec une enthalpie de fusion  $l_f=334\text{kJ.kg}^{-1}$ . Les capacités thermiques massiques de l'eau liquide et de la glace sont respectivement  $c_1=4,2.10^3\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $c_2=2,1.10^3\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

On suppose que le récipient dans lequel évolue le système est calorifugé : on considère la transformation adiabatique et isobare.

- 1) A partir de quelle valeur du rapport  $m_1 / m_2$ , l'eau est-elle intégralement liquide dans l'état final ?
- 2) Même question pour un état solide.
- 3) Entre les deux valeurs trouvées précédemment, quel est l'état du système à l'équilibre ?

### 9.2 Energie récupérable lors de la condensation totale d'un fluide

Un fluide sous forme de vapeur change d'état sous pression constante  $P$  d'une température initiale  $T_v$  (température de vaporisation) à une température finale  $T_f$  (température de fusion) pour aboutir sous forme solide.

Les enthalpies massiques de vaporisation et fusion sont respectivement  $l_v$  et  $l_f$ . La capacité thermique massique du corps pur à l'état liquide est notée  $c$ , elle est supposée indépendante de la température et de la pression.

1) Détailler les transformations envisagées sous forme de schéma. Comment appelle-t-on la transformation permettant de passer directement de l'état initial à l'état final ?

2) Quel est le transfert thermique reçu par l'unité de masse de fluide au cours de cette évolution ? Commenter le signe.

3) Faire l'application numérique si le fluide est de l'eau, sous pression  $P = 10^5 \text{ Pa}$ . On adoptera les valeurs  $c \approx 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $l_f = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$

### 9.3 Détermination de l'état du fluide

A la sortie d'une turbine, sous  $P = 20 \text{ bar}$ , un fluide a été récupéré. L'équilibre liquide-vapeur a lieu à  $T_e$ . Son enthalpie massique est notée  $h$ . Les tables de vapeur fournissent les renseignements suivants :

| Pression             | Température           | Enthalpie massique du liquide saturant | Enthalpie massique de la vapeur saturante sèche |
|----------------------|-----------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $P = 20 \text{ bar}$ | $T_e = 485 \text{ K}$ | $h_l(T_e) = 909 \text{ kJ.kg}^{-1}$    | $h_v(T_e) = 2801 \text{ kJ.kg}^{-1}$            |

Déterminer l'état du fluide si  $h = 2000 \text{ kJ.kg}^{-1}$ . Quelle est alors la température ?

### 9.4 Détermination de l'état d'une vapeur

On considère un extrait d'une table thermodynamique d'un fluide très utilisé dans les installations domestiques.

| Pression         | Température           | Enthalpie massique du liquide saturant | Enthalpie massique de la vapeur saturante sèche |
|------------------|-----------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $5 \text{ bar}$  | $T_1 = 273 \text{ K}$ | $h_l(T_1) = 200 \text{ kJ.kg}^{-1}$    | $h_v(T_1) = 405 \text{ kJ.kg}^{-1}$             |
| $13 \text{ bar}$ | $T_2 = 307 \text{ K}$ | $h_l(T_2) = 242 \text{ kJ.kg}^{-1}$    | $h_v(T_2) = 416 \text{ kJ.kg}^{-1}$             |

1) Quelles sont l'enthalpie et l'entropie massiques de vaporisation de ce fluide à  $0^\circ\text{C}$  ?

2) Préciser la température et l'enthalpie massique d'un mélange liquide-vapeur de titre massique égal à 30%, sous une pression de 13 bar.

3) Une évolution isenthalpique fait passer une quantité fixée de fluide, de la pression 13 bar à la pression 5 bar. L'état initial est liquide saturant. Déterminer la température et la composition du fluide après évolution.

4) Lorsque les pressions dans l'état initial et dans l'état final sont les mêmes que précédemment, mais à partir d'un état initial de vapeur saturante sèche, l'état final est-il un mélange liquide-vapeur ? Peut-on en préciser la température à l'aide des données fournies ?

### 9.5 Machine à vapeur : cycle de Rankine

Dans une machine à vapeur, l'eau décrit un cycle de Rankine :

- AB : l'eau liquide ( $P_1, T_1$ ) à saturation est comprimée de façon isentropique dans une pompe jusqu'à la pression  $P_2$  de la chaudière. Cette transformation se fait pratiquement sans variation de volume. On raisonne sur l'unité de masse.

- BD et DE : l'eau liquide est injectée dans la chaudière, s'y réchauffe jusqu'à  $T_2$  (BD) et s'y vaporise (DE) à la pression  $P_2$ .

- EF : la vapeur est admise dans le cylindre ( $T_2, P_2$ ) et on effectue une détente isentropique jusqu'à la température initiale  $T_1$  : on obtient un mélange liquide-vapeur de titre massique  $x$  en vapeur.

- FA : le piston par son retour chasse le mélange dans le condenseur où il se liquéfie totalement.

1) Donner l'allure du cycle dans le diagramme de Clapeyron en faisant figurer les deux isothermes  $T_1$  et  $T_2$ . On justifiera que la température de B est très voisine de celle de A.

2) Exprimer le rendement de ce moteur thermique uniquement en termes enthalpiques :

$$\rho = f(H_A, H_B, H_D, H_E, H_F).$$

3) Donner l'allure du cycle en diagramme entropique (T,s) fourni (page suivante).

4) A partir de données expérimentales, calculer le rendement du cycle.

Données :

| $P(\text{bar})$ | $T(^{\circ}\text{C})$ | Liquide                                                                 |                                                     | Vapeur                                                                  |                                                     |
|-----------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|                 |                       | $s_l \left( \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right)$ | $h_l \left( \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \right)$ | $s_v \left( \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right)$ | $h_v \left( \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \right)$ |
| $P_1 = 0,2$     | $T_1 = 60$            | 0,83                                                                    | 251                                                 | 7,9                                                                     | 2608                                                |
| $P_2 = 12$      | $T_2 = 188$           | 2,2                                                                     | 798                                                 | 6,52                                                                    | 2783                                                |

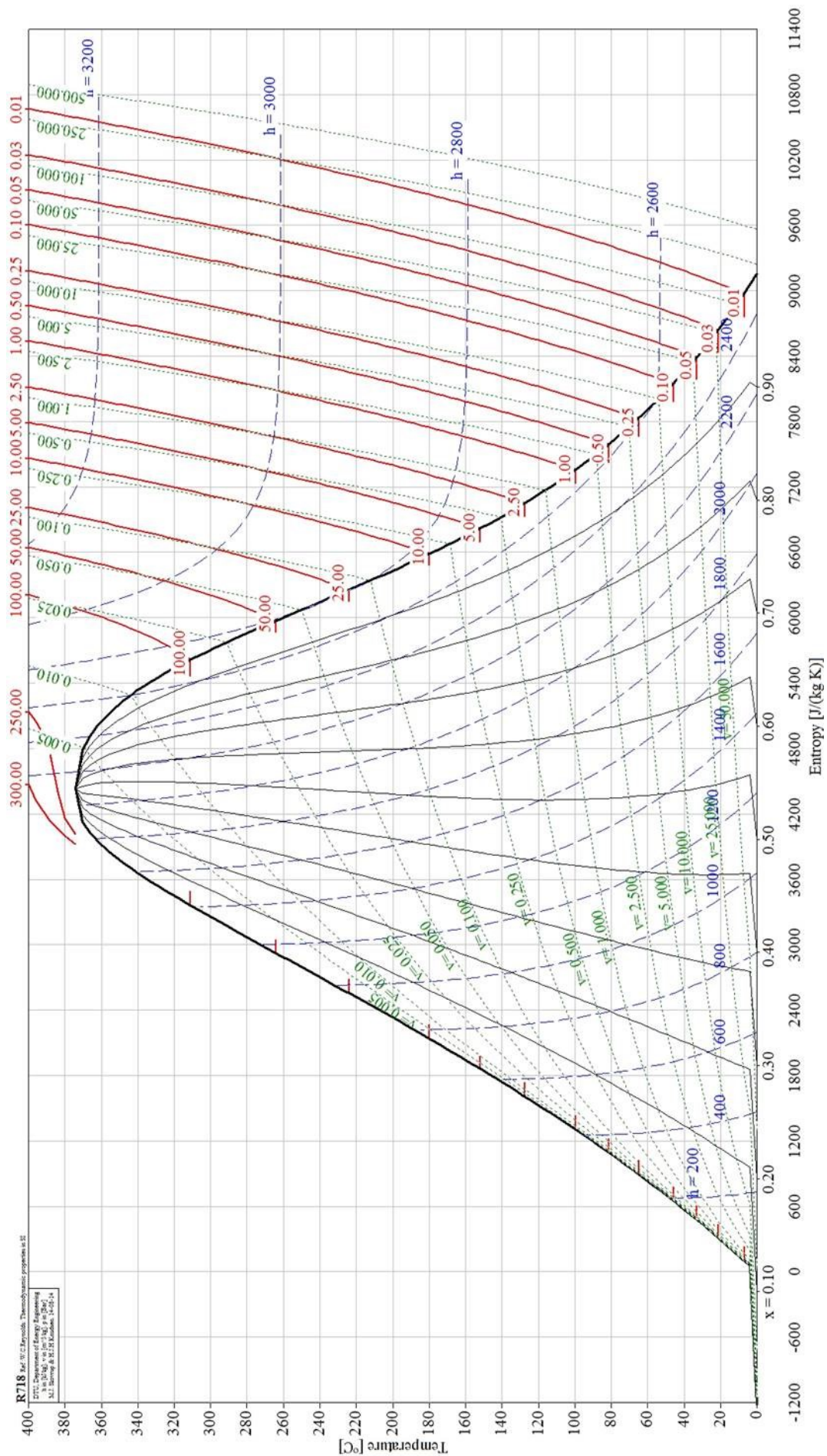
## 9.6 Machine à vapeur

Dans un cycle de machine à vapeur, la phase motrice est une détente de la vapeur d'eau dans un cylindre fermé par un piston mobile.

Cette détente est suffisamment rapide pour que les transferts thermiques puissent être négligés. On supposera également cette détente réversible.

Cette détente a lieu à partir de vapeur saturante sèche à  $T_1 = 485\text{K}$  et on obtient un mélange liquide-vapeur à  $T_2 = 373\text{K}$ . les enthalpies de vaporisations sont  $l_1 = 1892 \text{ kJ} / \text{kg}$  à  $T_1$  et  $l_2 = 2258 \text{ kJ} / \text{kg}$  à  $T_2$ . On donne la capacité thermique de l'eau liquide :  $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Calculer le titre en vapeur final. On pourra s'aider d'une représentation de la détente dans un diagramme entropique.



## 9.7 Centrale 2016 Physique-Chimie 1

En régime permanent d'écoulement, le fluide R134a subit les transformations suivantes (on peut se reporter à la figure 5)

- $1 \rightarrow 2$  : le fluide à l'état gazeux sous la pression  $P_b$  est comprimé dans un compresseur à piston. Il ressort à la pression  $P_h$ . On considère que cette compression est isentropique ;
- $2 \rightarrow 3$  : le gaz se refroidit de façon isobare jusqu'au condenseur (seau de droite contenant une masse d'eau  $m_e$ ). On parle de désurchauffe. Au point  $3$  le gaz est assimilé à de la vapeur saturante sèche ;
- $3 \rightarrow 3'$  : le gaz se condense au contact thermique de l'eau du condenseur (seau de droite) jusqu'au liquide saturé ;
- $3' \rightarrow 4$  : dans le tuyau de cuivre, le liquide se refroidit de façon isobare jusqu'au détendeur. On parle de sous-refroidissement ;
- $4 \rightarrow 5$  : le liquide subit une détente dans le détendeur ; il commence à se vaporiser ; la pression de sortie est  $P_b$  (manomètre de gauche). Cette détente peut être considérée comme adiabatique ;
- $5 \rightarrow 6$  : le fluide poursuit sa vaporisation à la pression  $P_h$  notamment dans le serpentin évaporateur baignant dans de l'eau (seau de gauche contenant une masse d'eau  $m_e$ ) ;
- $6 \rightarrow 1$  : dans le tuyau de cuivre, le gaz se réchauffe de façon isobare jusqu'à l'entrée du compresseur. On parle de surchauffe. Elle permet de s'assurer qu'aucune goutte de liquide ne pénètre dans le compresseur.

On obtient le tableau 2.

|                                             | 1            | 2            | 3     | 3'                   | 4                    | 5     | 6     |
|---------------------------------------------|--------------|--------------|-------|----------------------|----------------------|-------|-------|
| $P$ (bar)                                   | 2,9          | 6,8          | 6,8   | 6,8                  | 6,8                  | 2,9   | 2,9   |
| $\theta$ (°C)                               | 12           | 44           | 26    | 26                   | 19                   | 0     | 0     |
| $T$ (K)                                     | 285          | 317          | 299   | 299                  | 292                  | 273   | 273   |
| $x$                                         | vapeur sèche | vapeur sèche | 1     | 0                    | Liquide              | $x_5$ | 1     |
| $v$ (m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> )     | 0,073        | 0,033        | 0,030 | $8,3 \times 10^{-4}$ | $8,1 \times 10^{-4}$ | 0,012 | 0,070 |
| $h$ (kJ·kg <sup>-1</sup> )                  | 408          | 430          | 412   | 233                  | 226                  | $h_5$ | 396   |
| $s$ (kJ·K <sup>-1</sup> ·kg <sup>-1</sup> ) | 1,76         | $s_2$        | 1,72  | 1,13                 | 1,09                 | 1,08  | 1,72  |

Tableau 2

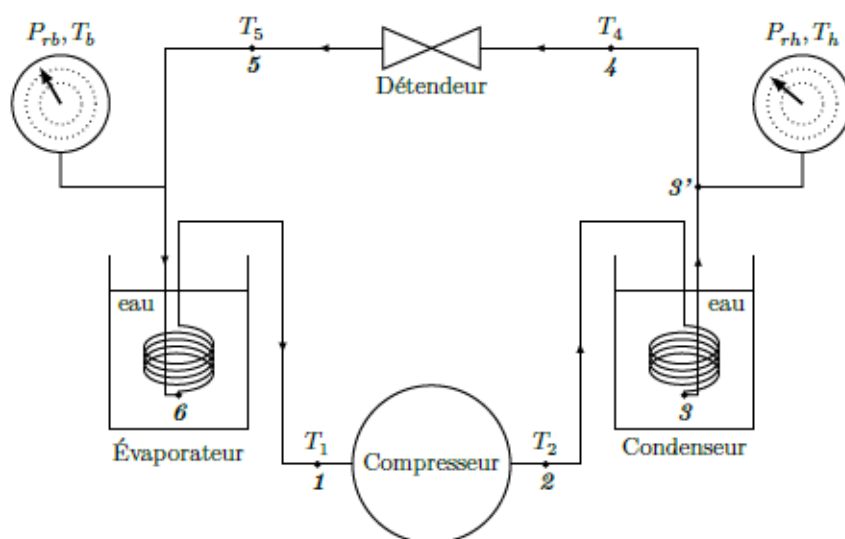


Figure 5 Schéma d'ensemble de la pompe à chaleur

### II.B – Diagramme enthalpique

On considère le diagramme enthalpique (ou diagramme des frigorisites) fourni sur le document réponse. Sur ce diagramme, on peut identifier la courbe de saturation composée de la courbe d'ébullition (liquide saturé,  $x = 0$ ,

courbe de gauche) et de la courbe de rosée (vapeur saturante sèche,  $x = 1$ , courbe de droite). On peut également identifier les isotitres, les isothermes, les isentropiques et les isochores.

**II.B.1)** Commenter l'allure des isothermes dans chaque domaine (vapeur sèche, état diphasé, phase liquide).

**II.B.2)** Placer les points **1**, **2**, **3**, **3'**, **4**, **5** et **6** sur le diagramme des frigoristes et tracer le cycle parcouru par le fluide.

**II.B.3)**

a) Lors du changement d'état  $A \rightarrow B$  d'un corps pur à la température  $T$ , quelle relation a-t-on entre  $\Delta s_{AB}(T)$  et  $\Delta h_{AB}(T)$  ?

b) Vérifier numériquement cette relation pour  $T = 299 \text{ K}$ .

c) Déterminer graphiquement la valeur de l'enthalpie massique de vaporisation du fluide R134a pour  $T = 273 \text{ K}$ . Commenter l'ordre de grandeur en comparant à des ordres de grandeur connus.

**II.B.4)** Déterminer la valeur de la fraction massique  $x = m_g/m$  au point **5**.

