

## Diagrammes d'état des fluides réels purs

### Plan du cours

- I - Variation d'enthalpie et d'entropie au cours d'un changement d'état**
- 1 - Généralités sur les changements d'état
  - 2 - Enthalpie et entropie de changement d'état
  - 3 - Exemple d'une condensation : calcul de l'énergie récupérable
- II - 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
- III - Utilisation du diagramme entropique ( $T-s$ )**
- 1 - Présentation du diagramme
  - 2 - Allure et équation des courbes
  - 3 - Déterminer une composition étant donné un point du diagramme
  - 4 - Utilisation du diagramme pour déterminer des grandeurs physiques
- IV - D'autres exemples de diagrammes**

### Ce qu'il faut connaître

\_\_\_\_\_ (cours : I.1)

- <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 ?

\_\_\_\_\_ (I.2)

- <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  $l_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}$ ,  $Q_{\text{reçue}}$ ,  $s_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2}$ ).
- <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 chaleur à fournir au corps pur, ou de chaleur récupérée 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)

\_\_\_\_\_ (II et III)

- <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 ?
- <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 ?
- <sub>9</sub> Comment s'énonce la règle des moments ? (exemple de réponse :  $x_v = (a - a_l)/(a_v - a_l)$ )
- <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.

- <sub>11</sub> Calculer l'énergie thermique récupérable ou absorbée lors d'un changement d'état (voir cours I.3, 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 I.3)
- <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.
- 
- <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>1</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, en utilisant la relation  $x_v = (a - a_l)/(a_v - a_l)$  (avec  $a$  valant  $v$  ou  $h$  ou  $s$  ou ...) (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>2</sup>
- <sub>15</sub> Savoir démontrer la relation  $x_v = (a - a_l)/(a_v - a_l)$  (dite relation des moments)<sup>3</sup>.
- 
- <sub>16</sub> Savoir lire et extraire des informations d'un diagramme  $p-v$  ou  $T-s$  d'un fluide réel (voir cours II.5 et III.4, TD IV).
- <sub>17</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.

---

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

2. 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  $x_l = 40\%$ .

3. Partir de  $a = x_v a_v + (1 - x_v) a_l$ .

# Documents associés au cours

Pour tout le chapitre

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

Exemples de données thermodynamiques

## II – Diagramme de Clapeyron

Une animation représentant le tracé du diagramme de Clapeyron : [http://agora.enim.fr/hk/3A\\_Thermo\\_C1\\_Corps\\_purs/C1\\_Corps\\_purs\\_web.publi/web/co/C1\\_Corps\\_purs\\_19.html](http://agora.enim.fr/hk/3A_Thermo_C1_Corps_purs/C1_Corps_purs_web.publi/web/co/C1_Corps_purs_19.html) (lien sur le site de la classe)

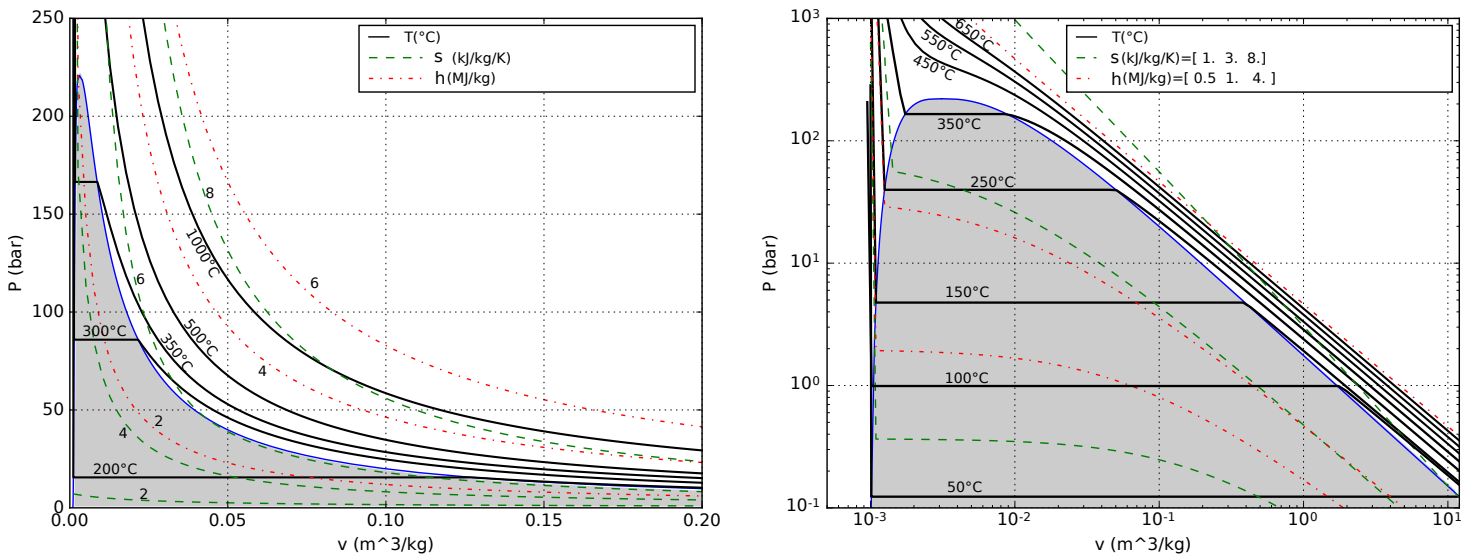


Diagramme de Clapeyron expérimental pour l'eau, à droite échelle linéaire, à gauche échelle log-log.

## III – Diagramme entropique

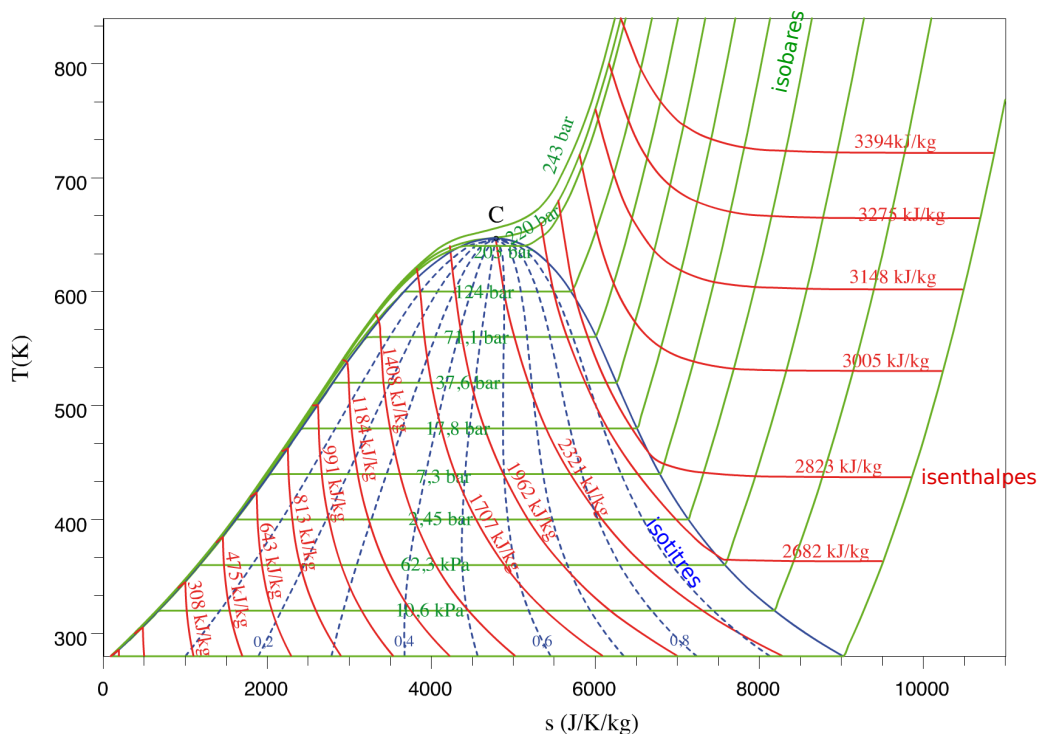


Diagramme entropique  $T$ - $s$  expérimental pour l'eau.

## IV – Autres diagrammes

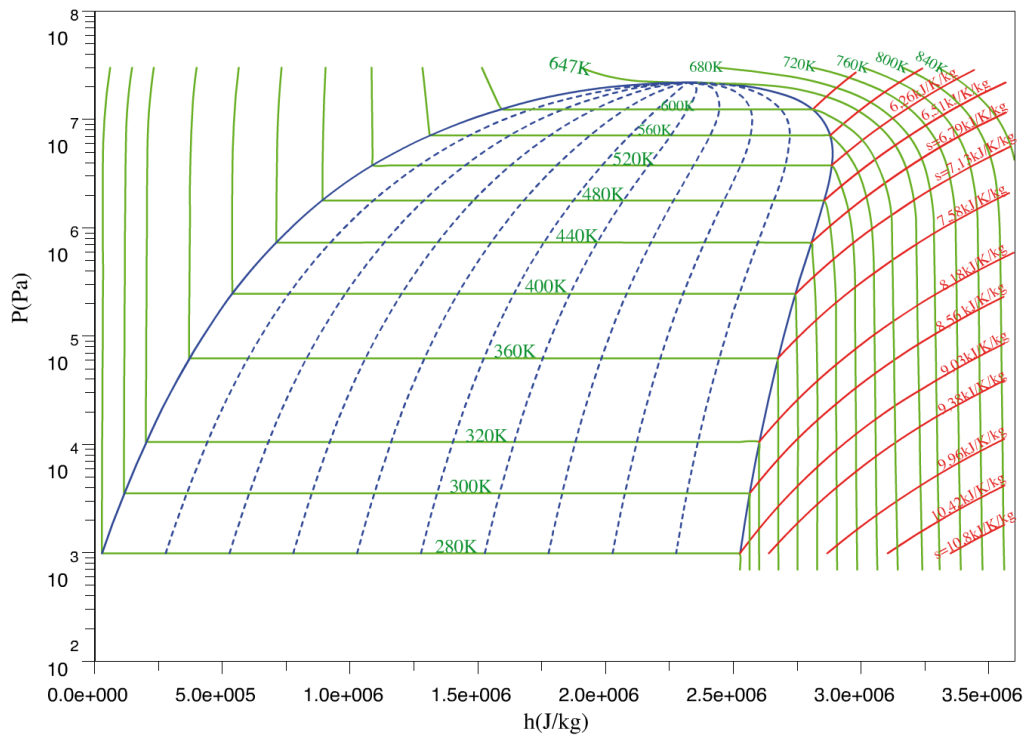


Diagramme  $(\ln p)$ - $h$  expérimental pour l'eau (aussi appelé diagramme des frigoristes).

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

### 1 – Généralités sur les changements d'état

Voir poly de rappel sur la thermodynamique, partie IV.

**Conclusion :** La plupart des changements d'état étudiés cette année sont assez lents pour être **réversibles**, et ont lieu dans des conditions **monobares** ( $p_{\text{ext}} = \text{cst}$ ). Ils seront donc :

#### Quelques définitions supplémentaires :

- **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 :** 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.

Pour chaque pression, on peut lire sur le diagramme de Clapeyron les volumes massiques du liquide saturé seul ou de la vapeur saturée seule.

