



James Prescott Joule
(physicien anglais, 1818-1889)

Chapitre II

Propriétés thermodynamiques des substances pures

Une substance pure est une substance dont la composition chimique est homogène et stable, exemple l'eau, l'azote, l'hélium et le gaz carbonique sont des substances pures.

Différentes espèces chimiques peuvent former une substance pure du moment que leurs mélanges restent homogène et stable exemple l'air qui est un mélange d'oxygène et d'azote est considéré comme une substance pure, par contre le mélange eau-huile n'est pas une substance pure.

II-1 Diagrammes d'état :

Les *équations d'état* permettent de calculer l'ensemble des propriétés d'un fluide pur dans de très larges domaines de températures et pressions : état de la matière (liquide, vapeur, ou mélange de liquide et de vapeur), mais aussi les grandeurs énergétiques.

On les utilise donc pour établir les diagrammes thermodynamiques de corps purs, qui servent au calcul des machines thermiques (turbines, compresseurs, cycles de réfrigération...).

Trois types de diagrammes sont couramment utilisés, qui représentent sous des formes différentes les mêmes informations :

- Diagramme température-entropie (T-S)
- Diagramme pression-enthalpie (P-H)
- Diagramme enthalpie-entropie (H-S) dit aussi diagramme de Mollier (Physicien allemand).

Mais on va d'abord voir le digramme de [Clapeyron](#), c'est un diagramme dans lequel on porte le volume en abscisse et la pression en ordonnée (fig1).

Le diagramme de Clapeyron est commode à utiliser pour des considérations et études théoriques.

Pour lire des valeurs numériques et faire des calculs Il vaut mieux utiliser les autres diagrammes.

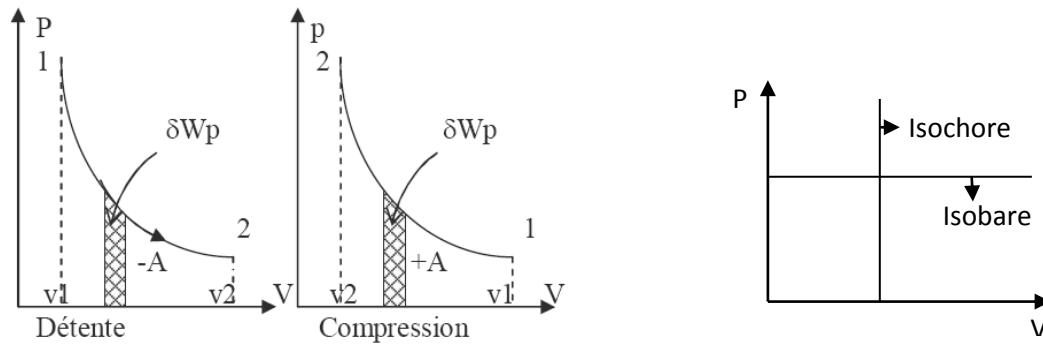


Figure 1

Les isothermes sont représentées par des courbes d'équation $P.V = C^{te}$ ou $P = C^{te} / V$.

Ce sont des hyperboles équilatères. Les adiabatiques sont représentées par des courbes d'équation $P . V^\gamma = cte$

II-1-a Diagramme entropie-température (T-S):

C'est un diagramme dans lequel on porte l'entropie en abscisse et la température en ordonnée (fig2).

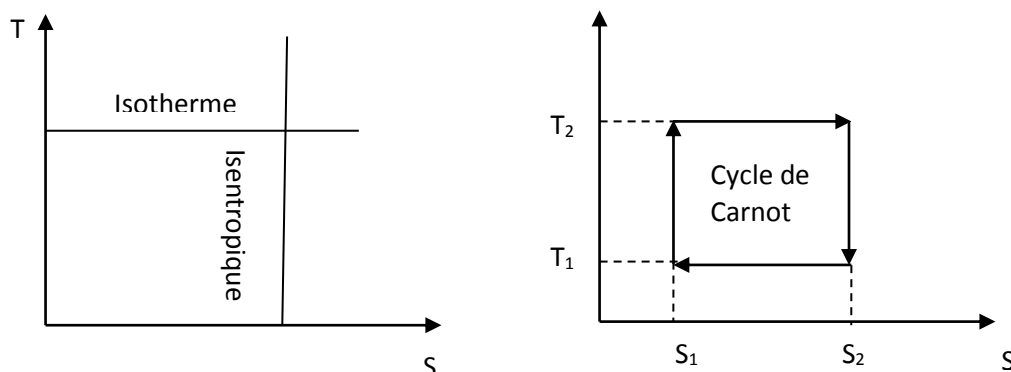


Figure 2.

Puisque on a:

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = T . dS \quad \text{Alors } Q = \int_1^2 T . dS \quad \text{alors on obtient le graphe suivant (Fig. 3) :$$

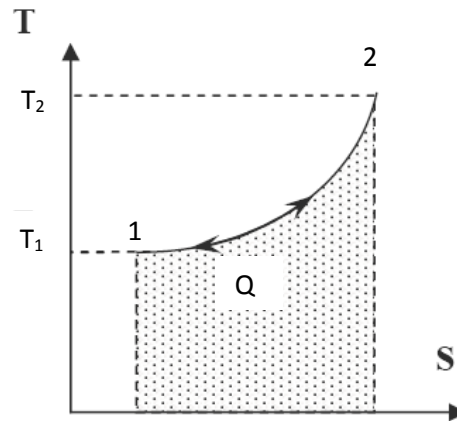


Figure 3.

II-1-b Diagramme pression-enthalpie (P-H) :

Le diagramme enthalpie-pression permet de suivre l'évolution de la pression, de la température, de l'enthalpie, de l'entropie, du volume massique, du mélange liquide - vapeur d'un fluide frigorigène dans un système frigorifique. Il existe un diagramme enthalpie-pression pour chaque fluide frigorigène.

Sur le diagramme enthalpique, on peut suivre les différents changements d'état du fluide. Le diagramme est délimité en abscisse par l'échelle des enthalpies et en ordonnée par l'échelle des pressions. Les courbes de saturation se rejoignent au point critique et divisent le diagramme en trois parties (Fig 4) :

- Zone de liquide sous-refroidi
- Zone de mélange liquide +vapeur
- Zone de vapeur surchauffée

Ces trois zones correspondent aux différents états du fluide frigorigène dans un système frigorifique. Au-dessus, du point critique un changement d'état n'est plus possible.

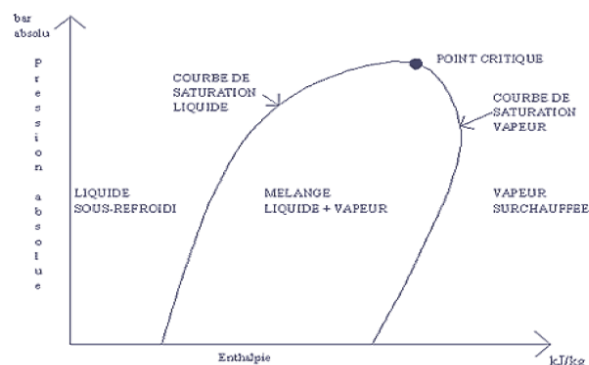


Figure 4.

II-1-c Diagramme entropie-enthalpie (H-S):

Dans le cas d'un mélange liquide – vapeur (diagramme de MOLLIER), on utilise ce diagramme pour l'étude des machines thermiques, en particulier les machines frigorifiques. A l'intérieur de la courbe de saturation, les isobares confondues avec les isothermes sont des droites inclinées. On peut également porter les pressions en ordonnée et l'enthalpie en abscisse pour représenter l'état d'un fluide. Un tel diagramme est surtout utilisé pour l'étude des machines frigorifiques.

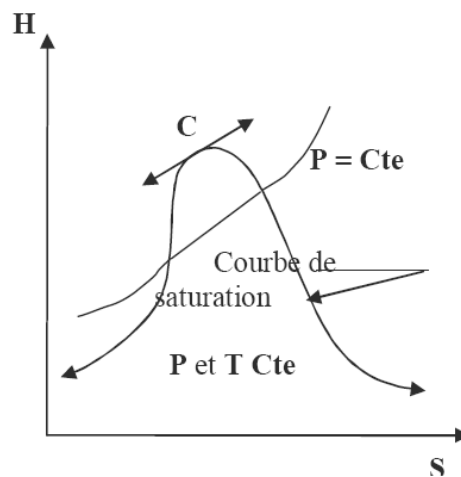


Figure 5.

II-2. Tables thermodynamiques.

La vapeur d'eau est l'intermédiaire le plus utilisé pour transporter la chaleur au sein d'un complexe industriel et pour convertir l'énergie thermique en énergie mécanique ou électrique.

La connaissance précise des propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau est d'une grande utilité pour prédire le comportement des systèmes qui la produisent ou l'utilisent. Les valeurs de ces propriétés doivent être connues et admises par tous les intervenants.

Par exemple les turbines à vapeur utilisent la détente de la vapeur pour produire de l'énergie mécanique. Au cours de la détente la vapeur cède une partie de son enthalpie, et sa température baisse.

II-2-a. Vapeur saturée et vapeur surchauffée

Lorsque l'on chauffe de l'eau, dans un premier temps, l'eau reçoit de l'énergie sous forme de « chaleur sensible », et ce jusqu'à son point d'ébullition.

Lorsque le point d'ébullition est atteint, la température de l'eau arrête d'augmenter et reste constante tant que l'eau n'est pas toute vaporisée. L'eau passe alors de l'état liquide à l'état vapeur et reçoit de l'énergie sous forme de « chaleur latente de vaporisation », la température de la vapeur reste la même que celle du liquide. On qualifie alors la vapeur de [vapeur saturée](#).

Lorsque toute l'eau est évaporée, l'ajout de la chaleur fait augmenter la température de la vapeur et celle-ci est alors qualifiée de [vapeur surchauffée](#).

Les industries utilisent normalement la vapeur saturée dans les systèmes de chauffage, les procédés de cuisson, de séchage ou autre. La vapeur surchauffée est utilisée presque exclusivement dans les [turbines](#). Les deux types de vapeur ont des capacités d'échange d'énergie différentes, c'est ce qui justifie leurs différentes utilisations.

Exemple de calcul:

À 16 bar et 600 °C, quel volume occupent 2 kg d'eau et combien d'énergie cette eau perd-elle lorsqu'elle évolue depuis 600 °C et 16 bar jusqu'à 400 °C et 6 bar (ici la loi des gaz parfait n'est plus valable)

D'après la table de la vapeur saturée, on remarque que la température (201,37°C) est supérieure à la température de saturation, l'eau sera donc à l'état de vapeur sèche.

La pression est de 1,6 MPa. D'après les tables, pour cette pression et à 600 °C, on peut lire son volume spécifique $v = 0,25 \text{ m}^3/\text{kg}$. Le volume total sera donc :

$$V = m.v = 0,25 \text{ m}^3 = 0.5 \text{ m}^3$$

D'après la table, à 1,6 MPa et 600 °C, on lit $U_1 = 3 293,3 \text{ KJ/kg}$.

Pour une pression de 0,6 MPa à 20 °C, on lit $U_2 = 2962.1 \text{ KJ/kg}$.

Donc la variation d'énergie sera : $\Delta U = m (U_2 - U_1) = - 662.4 \text{ KJ}$.

L'énergie perdue est donc de 662.4 KJ

II-2-b. Système ouvert et système fermé:

Un système thermodynamique est défini comme une quantité de matière ou une région de l'espace faisant l'objet d'une étude.

Un système est dit **fermé** si aucune masse ou aucun écoulement ne traverse ces frontières (moteurs automobiles, généralement toutes les machines à pistons-cylindres.) si par contre il y'a échange de masse avec l'extérieur ou un écoulement qui traverse le système alors il est dit système ouvert. (Turbine, pompe, tuyère)

Remarque

- Si le système est fermé on a: $W + Q = \Delta U$
- Si le système est ouvert on a: $W + Q = \Delta U + \Delta PV + \Delta E_m$
- Dans le cas où il n'y a pas de variation d'énergie mécanique alors: $W + Q = \Delta H$

II-3. Equation de Van der Waals:

Nous avons vu auparavant l'équation des gaz parfait, qui nous permet d'approximer les phénomènes thermodynamiques dans certains cas (basses pressions), malheureusement cette relation a ces limites. **Van der Waals** (physicien néerlandais 1837-1923) a proposé une relation qui va représenter le mieux possible les états d'un gaz réel.

Pour cela l'approche est la suivante :

Puisqu'un gaz est composé de molécules éloignées les unes des autres, quand il y'a une compression c'est le volume compris entre les molécules qui varie, alors le volume réel sera :

$$v = V - b \quad (1)$$

V : le volume du récipient, v : le volume du vide

b : covolume (constant), volume minimum que peut occuper un gaz sous une pression infinie.

L'équation de **Van der Waals** s'écrira :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - n b) = n R T \quad (2)$$

ou explicitement en pression:

$$P = \frac{n R T}{(V - n b)} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (3)$$

a : terme de cohésion constant.

Puisque un mélange liquide vapeur ne peut être considéré comme gaz parfait, alors on ne peut pas utiliser les équations des gaz parfaits, l'équation de **Van der Waals** nous donne une bonne approximation pour les gaz réels, mais dans le cas du mélange liquide-vapeur on utilise souvent les abaques et les tableaux pour déterminer les différentes caractéristiques.

II-4. Liquide comprimé et vapeur sèche.

En chauffant une quantité fixe d'eau liquide et en maintenant sa pression constante, pour chaque température nous mesurons v , U , H et S . L'expérience est ensuite reconduite pour une pression différente, l'ensemble des mesures est représenté sur un abaque dont des extraits sont donnés dans les tables (voir annexe).

Rappel :

Une mole contient $6.02252 \cdot 10^{23}$
Atomes ou molécules

II-5.Points de saturation:

Pour quantifier les propriétés de l'eau lorsqu'elle change de phase, nous utilisons des abaques. Les propriétés de l'eau sous forme de liquide saturé (indice L) et de vapeur saturée (indice V) y sont tabulées pour chaque température. Des extraits de ces abaques sont présentés dans les tables les données sont triées par pression (à chaque pression correspond une seule température de saturation) ou par température.

Exemple : quelle est la température d'ébullition de l'eau à une pression de 3 bar

L'eau bout, elle est donc à saturation (mélange liquide-vapeur). D'après la table 3. Pour 0,3 MPa, la température de saturation est de 133.55 °C.

Le mélange liquide-vapeur.

Pour quantifier les propriétés de l'eau entre les points de saturation, c'est-à-dire lorsqu'elle n'est que partiellement liquide, on définit le **titre** x qui est la proportion massique de la vapeur saturée contenue dans un mélange liquide-vapeur.

Par exemple, une masse de 1 kg d'eau contenant 0,8 kg de liquide saturé et 0,2 kg de vapeur saturée a un titre $x=0.2$, toutefois ces 0,2 kg occupent la majorité du volume disponible.

Le concept de titre ne s'applique qu'aux mélanges de phase, ainsi on a toujours $0 \leq x \leq 1$

Nous pouvons maintenant exprimer les propriétés U , V , et v en fonction du titre :

L'enthalpie H d'un mélange liquide-vapeur est égale à la somme de l'enthalpie du liquide et de celle du gaz :

$$H = (1 - x)H_L + xH_V \Rightarrow H = H_L + xH_{LV}$$

De même L'énergie interne sera égale :

$$U = (1 - x)U_L + xU_V \Rightarrow U = U_L + xU_{LV}$$

Et le volume spécifique sera égale :

$$v = (1 - x)v_L + xv_V$$

Puisque $v_L \ll v_V$ on peut écrire

$$v \cong xv_V$$