

Propriétés des fluides, diagrammes thermodynamiques

ETATS DE LA MATIERE

Nous nous limiterons ici, pour rester cohérents avec notre parti pris de simplifier la présentation, aux propriétés des corps purs. Un corps pur peut se présenter sous l'une ou plusieurs des **trois phases solide, liquide ou gazeuse**, l'état solide pouvant même comporter plusieurs variétés dites allotropiques, qui traduisent les différents arrangements possibles du réseau cristallin.

Lorsqu'on chauffe un solide à pression constante bien choisie, il se transforme en liquide, et on parle de **fusion**. Si l'on continue à apporter de la chaleur, le liquide se transforme en vapeur, et on parle de **vaporisation**. Il est aussi possible qu'un solide se transforme directement en vapeur, ce qui s'appelle une **sublimation**. La température à laquelle ces transformations se réalisent dépend de la pression exercée sur le corps considéré. Par exemple à la pression atmosphérique, le CO₂ se sublime, c'est-à-dire passe directement de l'état solide à l'état gazeux, tandis que l'eau bout à 100 °C.

Donnons quelques exemples illustrant soit l'utilisation pratique des changements de phase, soit les contraintes induites par la présence d'un équilibre liquide-vapeur :

Lorsqu'on ajoute des glaçons à une boisson tiède, elle leur fournit de la chaleur qui les fait fondre, ce qui la rafraîchit. Comme la chaleur latente de fusion de la glace est bien supérieure à la capacité thermique massique de la boisson, on obtient l'effet de refroidissement recherché sans apporter trop d'eau de dilution.

Pour transporter le méthane sur de longues distances par voie maritime, on le liquéfie à une température de - 160 °C environ, réduisant 600 fois son volume massique par rapport au gaz. Il est ainsi possible de le maintenir à la pression atmosphérique dans les cuves du méthanier. Bien que ces cuves soient très bien isolées, on ne peut éviter quelques échanges de chaleur avec le milieu environnant, qui ont pour effet de vaporiser une petite quantité de gaz, laquelle est utilisée pour la propulsion du navire.

A contrario, le gaz butane ou propane distribué pour les usages culinaires est confiné à l'état liquide à température ambiante dans des bouteilles métalliques épaisses, ceci afin de résister à la pression de quelques dizaines de bars qui s'établit à l'intérieur.

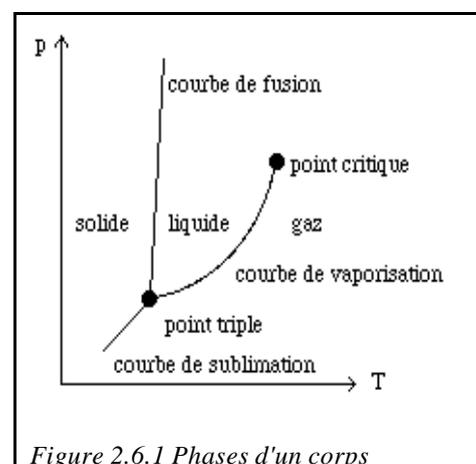
Toutes les cuissons réalisées à l'eau bouillante prennent place à 100 °C si la pression est égale à 1 atmosphère, et ceci quelle que soit la puissance thermique fournie à la cuisson. C'est ainsi que l'on peut définir avec précision le temps de cuisson pour une recette culinaire, par exemple d'un oeuf à la coque.

Le principe de la cocotte minute est de s'affranchir de cette limite de 100 °C en effectuant la cuisson dans une enceinte à une pression supérieure à 1 atm. On peut atteindre ainsi 110 °C ou 120 °C, ce qui permet de cuire plus rapidement les aliments.

Un exemple de condensation est celle qui se dépose sur des surfaces froides au contact avec de l'air humide, comme la buée sur une vitre, ou la rosée du matin sur des feuilles.

Le **point triple** correspond à l'état où il est possible de maintenir en équilibre les trois phases simultanément. Le **point critique** représente l'état où la phase de pure vapeur a les mêmes propriétés que la phase de liquide pur. A des températures et pressions plus élevées (supercritiques), il n'est pas possible d'observer une séparation entre les phases liquide et gazeuse : le ménisque de surface qui sépare les phases liquide et vapeur disparaît au point critique.

Propriétés thermodynamiques des fluides



Lorsqu'une masse donnée d'un corps pur se présente sous une seule phase, son état est défini par deux variables, par exemple sa pression et sa température. Dans le plan (P,T) (figure 2.6.1), les trois phases correspondent à trois

domaines, séparés par trois **courbes de saturation** (sublimation, vaporisation et fusion) se rejoignant au point triple T.

Chacune des courbes correspond à un équilibre diphasique. Par exemple, la courbe la plus à droite est l'ensemble des points figuratifs de l'équilibre d'un liquide avec sa vapeur. **L'équilibre diphasique suppose donc que la pression et la température vérifient une relation caractéristique de la nature du fluide**. La courbe de vaporisation correspond ainsi à **la courbe de tension de vapeur** du corps.

Pour que chacun de ces changements de phase puisse se réaliser, il est nécessaire de fournir ou de retirer de l'énergie, appelée chaleur latente de changement d'état. Au cours du changement d'état, on observe des variations importantes du volume spécifique, sauf pour la fusion-solidification. C'est notamment le cas lors de la vaporisation, la vapeur étant de l'ordre de 600 à 1000 fois moins dense que le liquide. Cette modification de volume spécifique se fait à pression et température constantes.

On comprend bien que le calcul des propriétés thermodynamiques des corps puisse devenir très complexe si l'on cherche à couvrir l'ensemble des zones représentées sur la figure : les mêmes équations ne permettent pas de représenter les phases solide, liquide et gazeuse, ni les équilibres qui existent entre elles, et en particulier dans la zone supercritique, où l'on passe continûment du liquide au gaz.

En pratique, dans les machines thermiques, les fluides se présentent le plus souvent à l'état gazeux ou liquide, ou bien sous forme d'un mélange de phase gazeuse et de phase liquide. Pour en calculer les propriétés, on est amené à distinguer deux grandes catégories de fluides : les gaz idéaux, qui peuvent être purs ou composés, et qui incluent les gaz parfaits, et les fluides réels condensables, qui peuvent eux aussi être purs ou composés.

Beaucoup de fluides thermodynamiques en phase vapeur peuvent être assimilés à des gaz idéaux, dans un large domaine de températures et de pressions. Il faut notamment que la combinaison température-pression s'écarte suffisamment de la zone de condensation possible (c'est-à-dire que la pression ne soit pas "trop" élevée, ni la température "trop" basse). De telles conditions sont couramment réalisées pour des gaz dits "permanents" tels que, à pression et température ambiantes, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le mélange oxygène-azote qui constitue l'air sec... Même la vapeur d'eau dans l'atmosphère se comporte pratiquement comme un gaz idéal tant que sa pression partielle reste modérée.

Le modèle de gaz idéal est basé sur l'hypothèse que les interactions moléculaires du gaz peuvent être négligées, à l'exception des collisions entre elles. La théorie cinétique des gaz permet alors d'expliquer le comportement macroscopique du gaz à partir de considérations mécaniques et statistiques sur les mouvements de ses molécules.

L'hypothèse fondamentale des gaz idéaux est que **leur énergie interne (ainsi que leur enthalpie) est indépendante de la pression**. Étant donné que tous les gaz réels sont liquéfiables, il n'existe pas de gaz rigoureusement idéal ou parfait. Ces notions sont cependant fondamentales, car la détermination pratique de l'état d'un fluide réel se fait toujours par référence au gaz idéal ou parfait correspondant, dont son comportement se rapproche à très basse pression et /ou très haute température.

Plus précisément, pour représenter l'état d'un fluide, on utilise en fonction de la précision désirée, une cascade de modèles de complexité croissante, le plus simple étant celui du gaz parfait, les plus élaborés correspondant aux modèles de fluides réels.

Équation d'état des gaz idéaux

Les équations permettant de calculer les gaz parfaits et les gaz idéaux sont très proches, les premiers n'étant en fait qu'un cas particulier des seconds. L'équation d'état d'un gaz idéal peut s'écrire :

$$Pv = rT \quad (2.6.1)$$

avec $r = \frac{R}{M}$ ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)

R est la constante universelle = 8,314 ($\text{kJ kmole}^{-1} \text{K}^{-1}$)

M est la masse molaire du gaz (kg kmole^{-1})

Selon les unités employées, l'équation (2.6.1) prend différentes formes :

en unités massiques : $Pv = rT$

en unités molaires : $Pv_m = RT$

Rapportée au volume total V occupé par le fluide, n étant le nombre de kilomoles :

en unités massiques : $P V = m r T$

en unités molaires : $P V = n R T$

On démontre que l'équation (2.6.1) a notamment pour conséquence que l'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz idéal ne dépendent que de sa température, et que

$$r = c_p - c_v$$

On a donc : $c_v = \frac{du}{dT}$ ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$) et $c_p = \frac{dh}{dT}$ ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)

On appelle gaz "parfait" un gaz idéal dont les capacités thermiques massiques c_p et c_v sont constantes.

Pour un tel gaz, l'énergie interne et l'enthalpie sont des fonctions affines de la température. On notera que d'autres auteurs appellent gaz parfait ce que nous appelons gaz idéal. Dans ce cas, ils doivent à chaque fois préciser si la capacité thermique du gaz dépend ou non de la température.

L'hypothèse des gaz parfaits (c_p et c_v constants) n'est en toute rigueur vérifiée que pour les gaz monoatomiques (qui ne comportent aucun mode de rotation ni de vibration moléculaire). Elle est d'autant moins satisfaisante que la molécule de gaz comporte davantage d'atomes (et donc de modes vibratoires possibles).

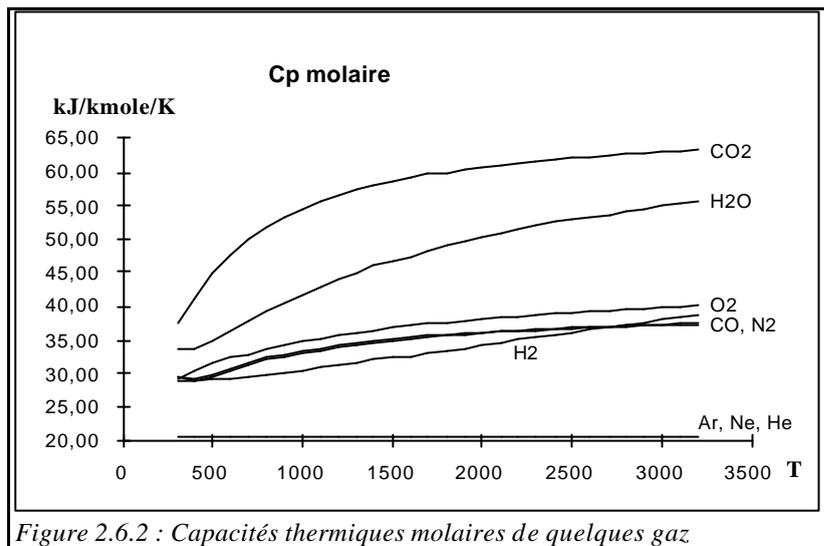


Figure 2.6.2 : Capacités thermiques molaires de quelques gaz

La thermodynamique statistique permet de déterminer les valeurs des capacités thermiques molaires des gaz monoatomiques et diatomiques.

Pour les premiers, on obtient :

$$C_p = \frac{5}{2} R = 20,785 \text{ kJ/kmole} \quad C_v = \frac{3}{2} R = 12,471 \text{ kJ/kmole}$$

Pour les gaz diatomiques usuels, à la température ambiante, on obtient :

$$C_p = \frac{7}{2} R = 29,1 \text{ kJ/kmole} \quad C_v = \frac{5}{2} R = 20,785 \text{ kJ/kmole}$$

La figure 2.6.2 donne les évolutions de C_p pour quelques gaz typiques mono-, bi- et tri-atomiques. Elle montre bien que l'hypothèse des gaz parfaits (c_p et c_v constants) n'est en toute rigueur vérifiée que pour les gaz monoatomiques (qui ne comportent aucun mode de rotation ni de vibration moléculaire). Elle est d'autant moins satisfaisante que la molécule de gaz comporte davantage d'atomes (et donc de modes vibratoires possibles).

L'intérêt principal sur le plan pratique de l'hypothèse des gaz idéaux est (loi de Dalton) **qu'un mélange de gaz**

idéaux se comporte lui-même comme un gaz idéal, dont la mole fictive aurait une masse molaire $M = \sum x_i M_i$, les x_i et les M_i étant respectivement les fractions molaires et les masses molaires des divers constituants du mélange.

La loi de Dalton postule que la pression, l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie d'un mélange de gaz idéaux à la température T et à la pression P sont respectivement la somme des pressions, des énergies internes, des enthalpies et des entropies partielles des gaz constituants, c'est-à-dire pris séparément à la température T et à leur pressions partielles. Chaque constituant se comporte donc comme s'il existait à la température T du mélange et occupait seul le volume V .

Physiquement, elle signifie que les champs de forces moléculaires des différents constituants n'interfèrent pas entre eux. Elle a pour conséquence que les résultats établis pour les gaz idéaux peuvent être utilisés pour calculer les évolutions des mélanges de ces gaz, ce qui est d'une importance capitale en pratique.

Diagrammes thermodynamiques

Un corps pur de masse donnée étant un système bivalent, son état peut se représenter sur un diagramme plan, sur lequel sont tracées un certain nombre d'iso-valeurs ou "courbes de niveau".

Parmi les nombreux systèmes de coordonnées possibles, nous en retiendrons quatre :

- le diagramme de Clapeyron (P,v) qui donne l'image la plus directe des transformations mécaniques, mais qui est peu utilisable pour l'étude des projets industriels, car il ne permet pas de lire avec précision les grandeurs énergétiques usuelles, notamment l'entropie et l'enthalpie ; il n'est donc que peu utilisé en pratique ;
- le diagramme entropique (T,s) qui visualise directement les transferts de chaleur réversibles ($\int Tds$) et les diverses irréversibilités possibles ;
- le diagramme de Mollier (h,s) qui n'est qu'une transformation du précédent, destinée à montrer directement les transferts d'énergie en système ouvert, et qui présente l'avantage que l'enthalpie intervient en clair dans les coordonnées et peut donc être lue sans difficulté ;
- le diagramme (h,P), dit "des frigoristes", avec l'enthalpie en abscisse et la pression en ordonnée (généralement en échelle logarithmique pour couvrir une large gamme de valeurs). Traditionnellement utilisé dans l'étude des cycles récepteurs (pompes à chaleur ou machines frigorifiques), ce diagramme est aussi de plus en plus employé pour l'étude des cycles moteurs à vapeur. Son intérêt est d'associer la contrainte mécanique essentielle (P) des compresseurs à la variable énergétique (h).

Dans un diagramme entropique, un cycle de Carnot constitué de deux isentropes et de deux isothermes est un rectangle.

Diagramme entropique des gaz idéaux

Dans le diagramme entropique (figure 1.3), on porte en abscisse l'entropie et en ordonnée la température.

Un des intérêts d'un tel diagramme (cf. figure 1.4) est que toute transformation parfaite cyclique se traduit dans le plan (T,s) par un contour (Γ), dont l'aire A mesure au signe près d'une part la quantité de chaleur q mise en jeu, et d'autre part le travail reçu ou fourni w_t .

En effet, $q = \int Tds$ par définition. Comme le cycle est fermé, $q + w_t = 0$, et $|w_t| = A$.

La règle des signes est la suivante :

- si le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre, le travail est négatif, donc cédé par le fluide à l'environnement extérieur : on dit que le cycle est moteur (ou direct) ;
- si le cycle est décrit dans l'autre sens, c'est le contraire : on dit que le cycle est récepteur (ou encore générateur ou inverse).

Forme des isobares

Les isobares sont des courbes ascendantes qui, pour le gaz parfait, deviennent des exponentielles, et se déduisent l'une de l'autre par des translations horizontales.

Dans un diagramme entropique, un cycle de Carnot constitué de deux isentropes et de deux isothermes est un rectangle.

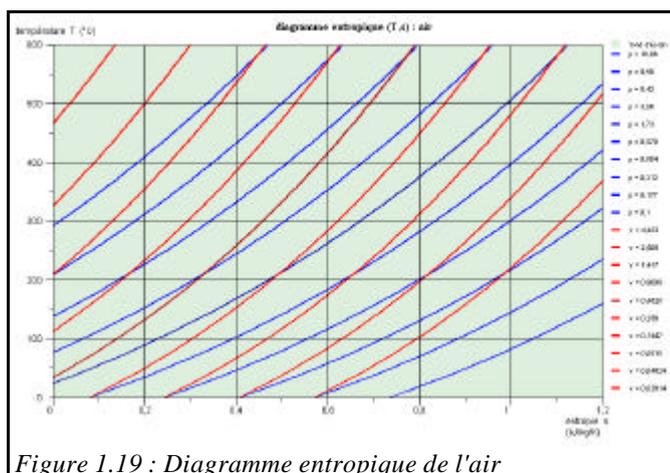


Figure 1.19 : Diagramme entropique de l'air

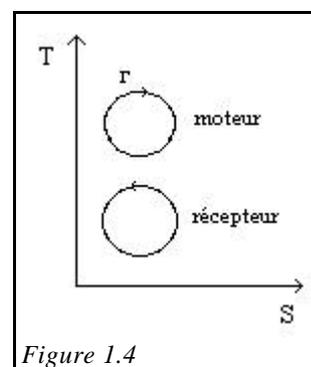


Figure 1.4

Détermination pratique de l'état d'un gaz parfait

Deux paramètres seulement suffisent pour définir un gaz parfait : soit ses capacités thermiques massiques à pression et volume constants, soit l'une d'entre elles et la valeur de sa masse molaire M , soit encore les valeurs de M et de γ , rapport de c_p à c_v .

En vertu des hypothèses, $Pv = rT$, $c_p - c_v = r$, et c_p et c_v constantes, on peut très simplement calculer l'énergie interne u et l'enthalpie h du gaz à partir d'un état de référence quelconque T_0 .

$$u = u_0 + c_v (T - T_0) \quad \text{et} \quad h = h_0 + c_p (T - T_0) \quad (2.6.2)$$

$$Tds = du + Pd v \quad \Rightarrow \quad ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$$

qui permet de calculer aisément l'entropie du fluide : $ds = \frac{c_p}{T} dT + \frac{r}{v} dv$

$$s = s_0 + c_p \ln \frac{P}{P_0} + c_v \ln \frac{v}{v_0}$$

$$s = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + r \ln \frac{v}{v_0} \quad (2.6.3)$$

$$s = s_0 + c_p \ln \frac{T}{T_0} - r \ln \frac{P}{P_0}$$

Le choix du point de référence est arbitraire et dépend des conventions.

Détermination pratique de l'état d'un gaz idéal

Un gaz idéal diffère d'un gaz parfait en ce que ses capacités thermiques ne sont pas constantes, mais dépendent uniquement de la température.

Le plus souvent, on représente C_p par un ajustement polynomial d'ordre n en T , sous la forme (soit en unités molaires, comme ci-dessous, soit en unités massiques) :

$$C_p = \sum_{i=0}^n C_{p_i} T^i \quad (2.6.4)$$

A partir d'une expression polynomiale c_p ou $c_v = f(T)$, il est facile de calculer u , h ou s en intégrant leurs relations différentielles, ce qui conduit à :

$$u - u_0 = \int_{T_0}^T c_v(t) dt \quad (2.6.5)$$

$$h - h_0 = \int_{T_0}^T c_p(t) dt \quad (2.6.6)$$

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_v(t)}{t} dt + r \ln \frac{v}{v_0} \quad \text{ou} \quad s = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_p(t)}{t} dt - r \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.6.7)$$

Équation des isentropiques

Dans de nombreux compresseurs ou turbines, le fluide subit une évolution proche de l'isentropique, qui constitue ainsi la référence par rapport à laquelle la transformation réelle est calculée. Les équations des isentropiques revêtent donc une importance particulière.

En posant $s = s_0 = \text{Cste}$, on trouve, pour les gaz parfaits :

$$Pv^\gamma = \text{Cste}, \text{ ou } Tv^{\gamma-1} = \text{Cste}, \text{ ou } PT^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{Cste} \quad (2.6.8)$$

ou encore, sous forme différentielle :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dv}{v} = 0 \quad (2.6.9)$$

Pour un gaz idéal, l'équation des isentropiques ne prend pas une forme aussi simple que pour un gaz parfait. Le formalisme est plus complexe, mais il reste cependant tout à fait utilisable en pratique, les variables pression et température pouvant être séparées.

D'après (2.6.7) on obtient ici $\ln \frac{P}{P_0} = \int_{T_0}^T \frac{c_p(t)}{r t} dt$, qui est similaire à l'expression correspondante pour le gaz

parfait : $PT^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{Cste}$, dans laquelle $\frac{\gamma}{\gamma-1} = \frac{c_p}{r}$.