

Propriétés thermodynamiques des substances pures

2-1- Définition d'une substance pure :

Une substance qui a une composition chimique homogène et fixe est appelée *substance pure*. L'eau, l'azote, l'hélium et le dioxyde de carbone, par exemple, sont toutes des substances pures.

Une substance pure ne doit pas nécessairement être constituée d'un seul élément chimique. Un mélange de divers éléments ou composants chimiques est également considéré comme une substance pure tant que le mélange est homogène. Ainsi, l'eau, mélange eau vapeur sont des substances pures. Par contre un mélange d'air liquide et gaz n'est pas une substance pure car la composition de l'air liquide diffère de celle à l'état gaz.

2-2- Equilibre des phases vapeur-liquide-solide

Considérons un dispositif piston-cylindre qui contient de l'eau liquide à 20 °C et à une pression atmosphérique. Dans ces conditions l'eau se trouve à l'état liquide et l est appelé **un liquide comprimé** ou un **liquide sous refroidi**.

On chauffe l'eau, sa température augmente d'une façon remarquable tandis que son volume augmente légèrement et sa pression reste constante.

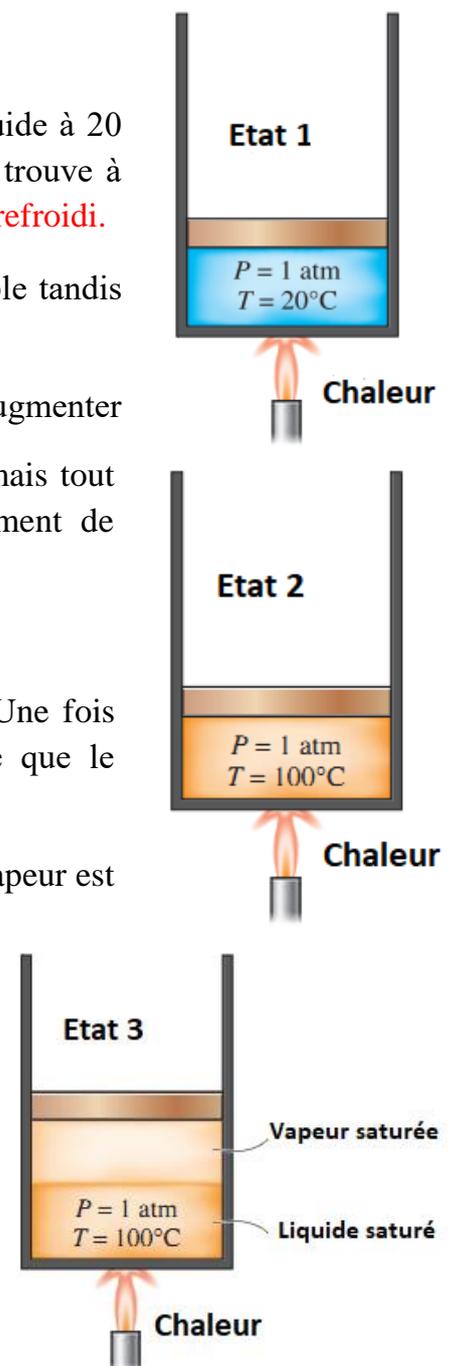
Plus de la chaleur est transférée à l'eau, la température continue d'augmenter jusqu'elle atteint 100 °C. l'eau, à ce stade, est encore liquide, mais tout apport de chaleur fera vaporiser une partie du liquide (changement de phase).

Le liquide sur le point de se vaporiser est appelé **liquide saturé**. Une fois l'ébullition débute, la température cesse d'augmenter jusqu'à ce que le liquide soit complètement vaporisé.

Le seul changement observé lors du changement de phase liquide-vapeur est une forte augmentation du volume.

Le processus de vaporisation se poursuit jusqu'à ce que la dernière goutte du liquide soit vaporisée.

A ce stade le cylindre entier est rempli de vapeur. Toute perte de chaleur de cette vapeur (refroidissement) provoque sa condensation (changement de phase vapeur-liquide). Une vapeur sur le point de se condenser est appelée **vapeur saturée**.



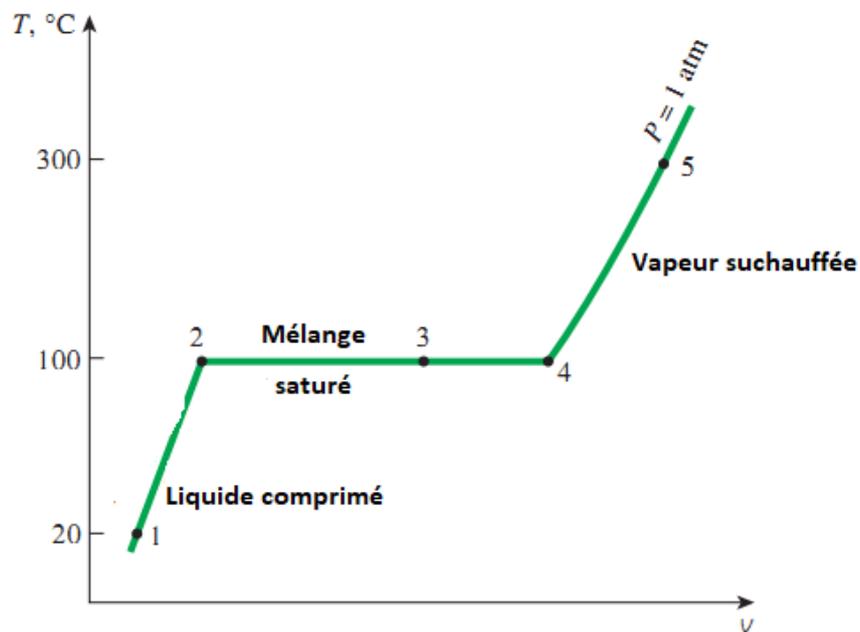
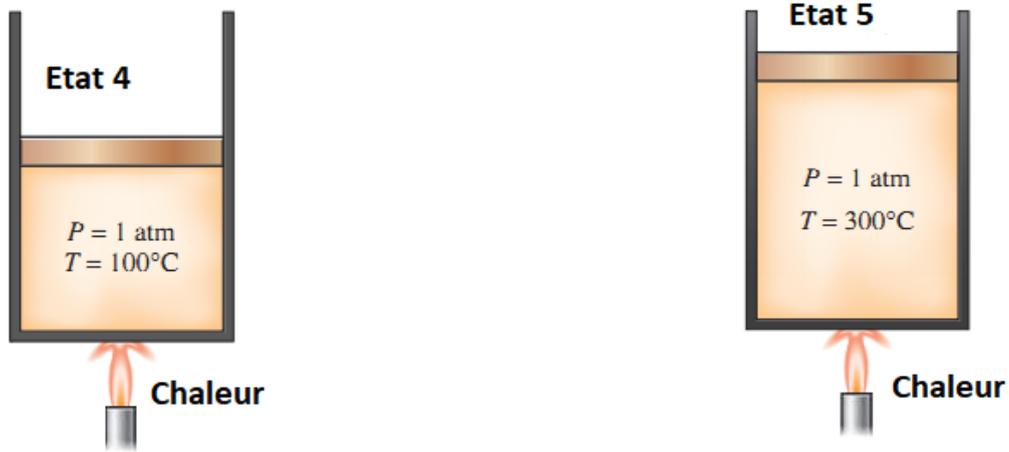
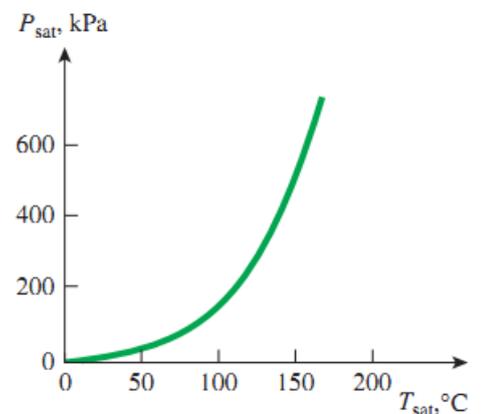


Diagramme (T,v) pour un procédé de chauffage de l'eau à pression constante

La pression de saturation de l'eau pour différentes température est présentée sur le tableau suivant :

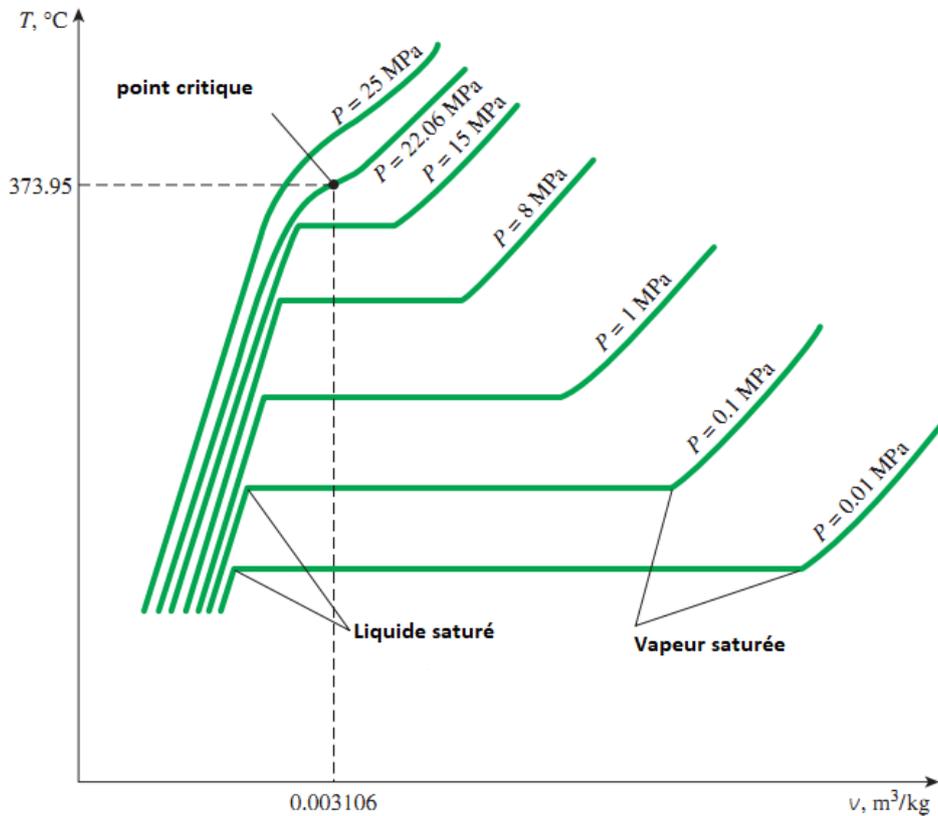
| Température °C | Pression de saturation kPa | Température °C | Pression de saturation kPa |
|-------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| -10 | 0.260 | 25 | 3.17 |
| -5 | 0.403 | 30 | 4.25 |
| 0 | 0.611 | 40 | 7.38 |
| 5 | 0.872 | 50 | 12.35 |
| 10 | 1.23 | 100 | 101.3 (1 atm) |
| 15 | 1.71 | 150 | 375.8 |
| 20 | 2.34 | 200 | 1554 |



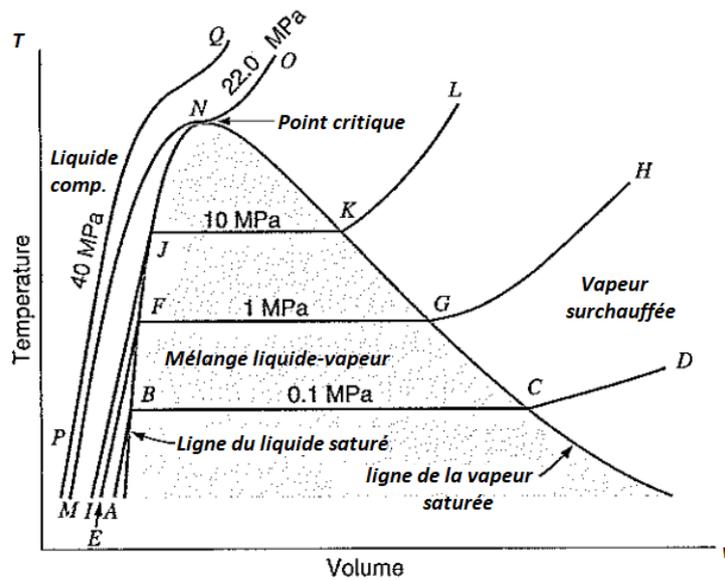
2-3- Propriétés des diagrammes des processus de changement de phase

1- Diagramme $T-v$

Le processus de changement de phase de l'eau à 1 atm est représenté dans la section précédente. Maintenant, on répète ce procédé à des différentes pressions pour développer le diagramme $T-v$.

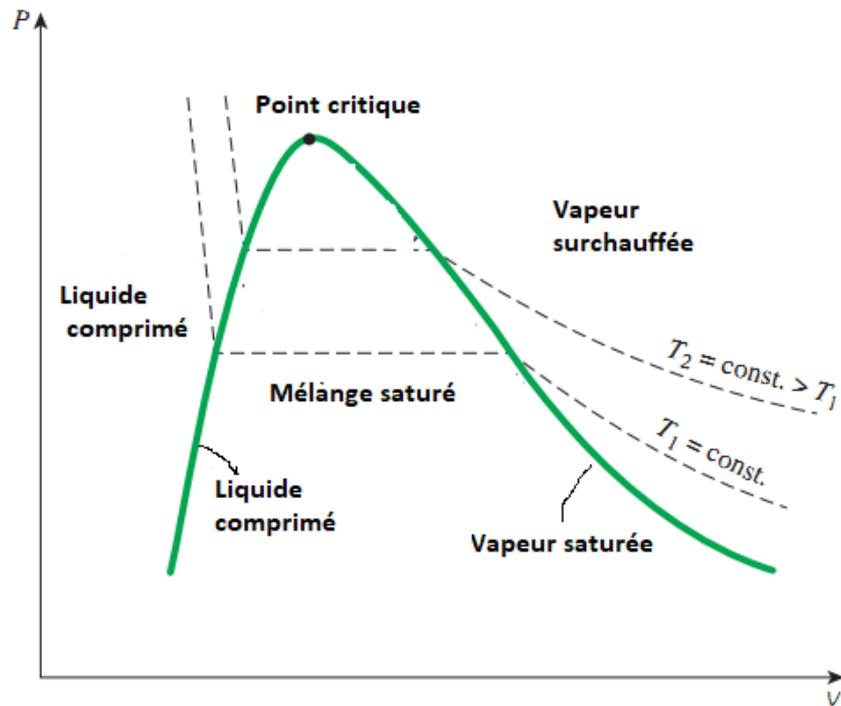


Au fur et à mesure que la pression augmente, la ligne de saturation continue de rétrécir pour devenir un point. Ce point est appelé point critique (pour l'eau $P_{cr} = 22,06 \text{ MPa}$)



2- Diagramme $P-v$

La forme générale du diagramme $P-v$ d'une substance pure ressemble beaucoup au diagramme $T-v$, mais les ligne de isothermes sur ce diagramme ont une tendance de baisse.



3- Extension des diagrammes pour inclure la phase solide

En chauffant le système précédent, en prenant 1 kg de glace. Le diagramme $P-v$ pour les substances pure peut se présenté selon l'effet de la congélation sur le volume de la substance.

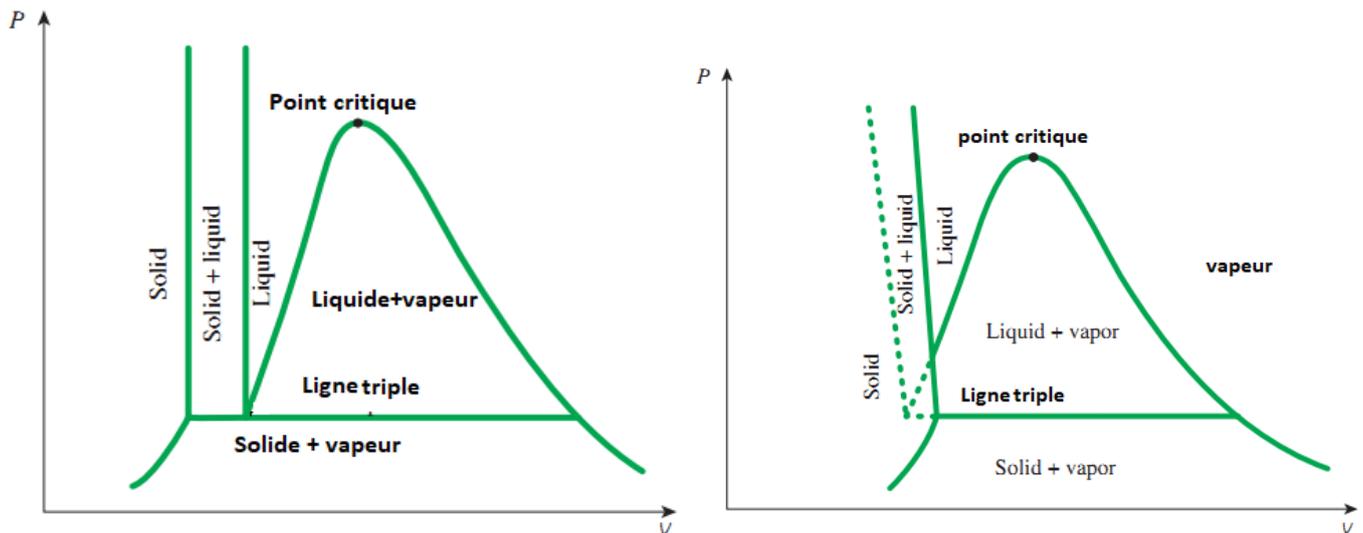


Diagramme $P-v$ pour les substances qui subit une contraction lors de la congélation

Diagramme $P-v$ pour les substances qui subit une détente lors de la congélation

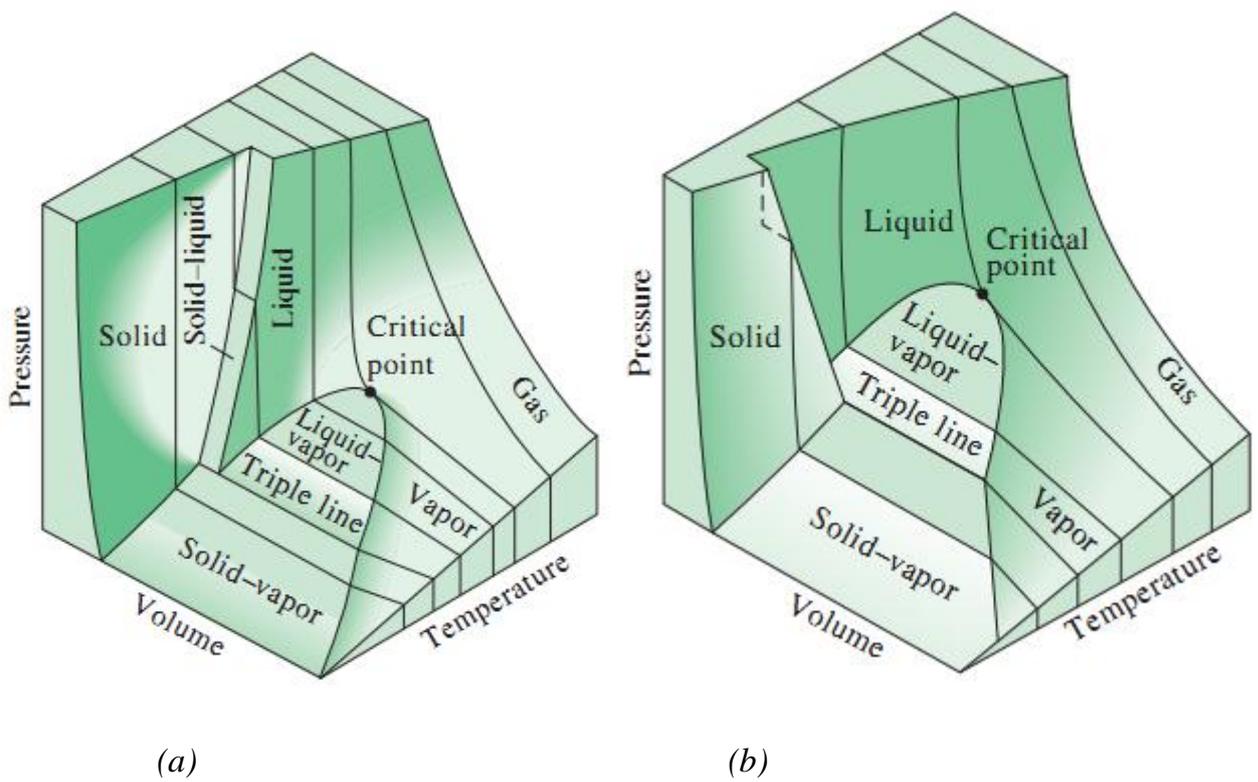
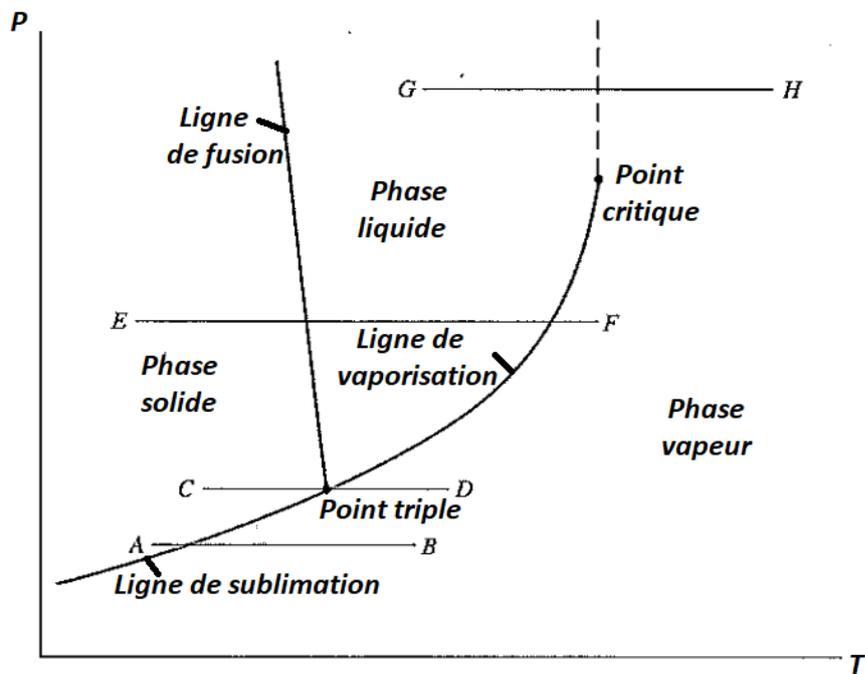


Diagramme P-v-T pour les substances qui subit une contraction (a) ou une détente (b) lors de sa congélation

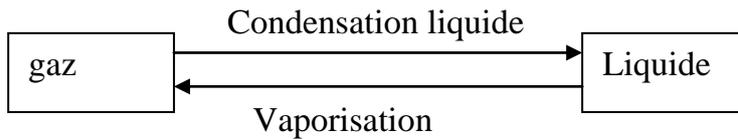
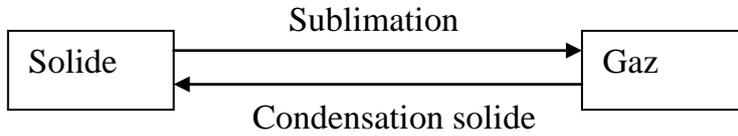
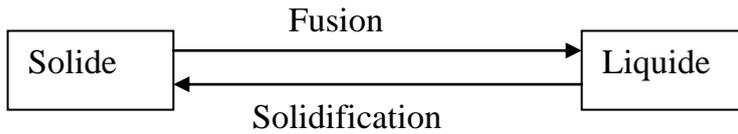
4- Diagramme P-T



Appelé aussi diagramme des phases. Les trois phases sont séparées par trois lignes.

- La ligne de sublimation sépare l'état solide de l'état vapeur.
- La ligne de vaporisation sépare l'état liquide de l'état vapeur.

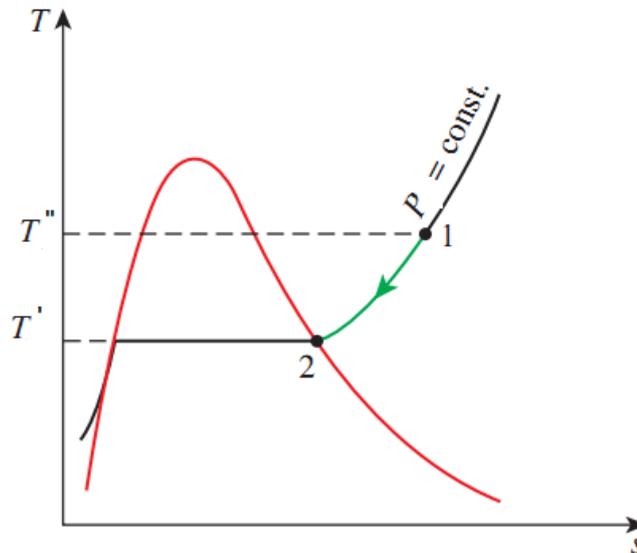
- La ligne de fusion sépare l'état solide de l'état liquide



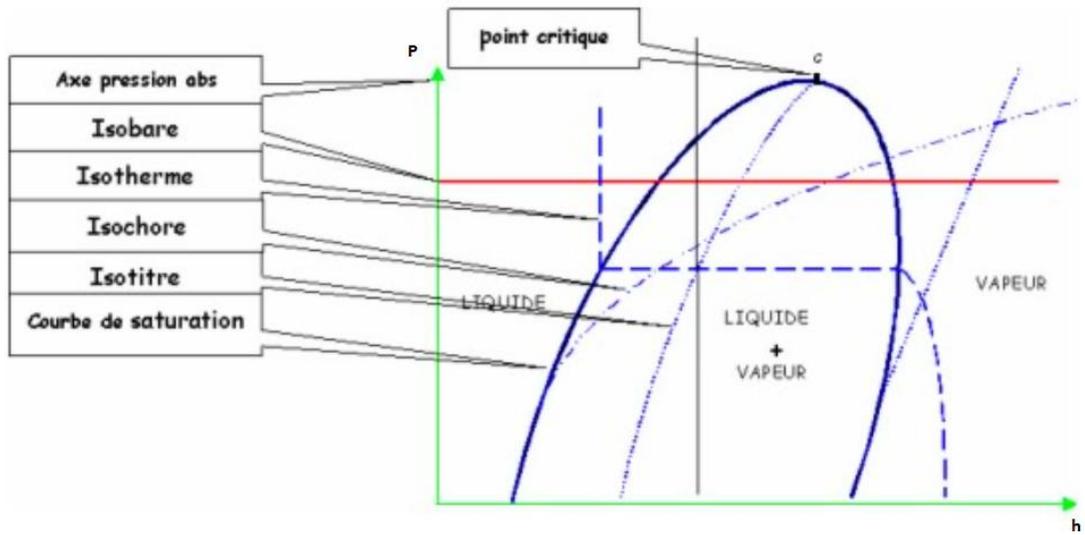
5- Diagramme entropique

Son allure générale est représenté sur la figure ci-dessous, caractérisé par :

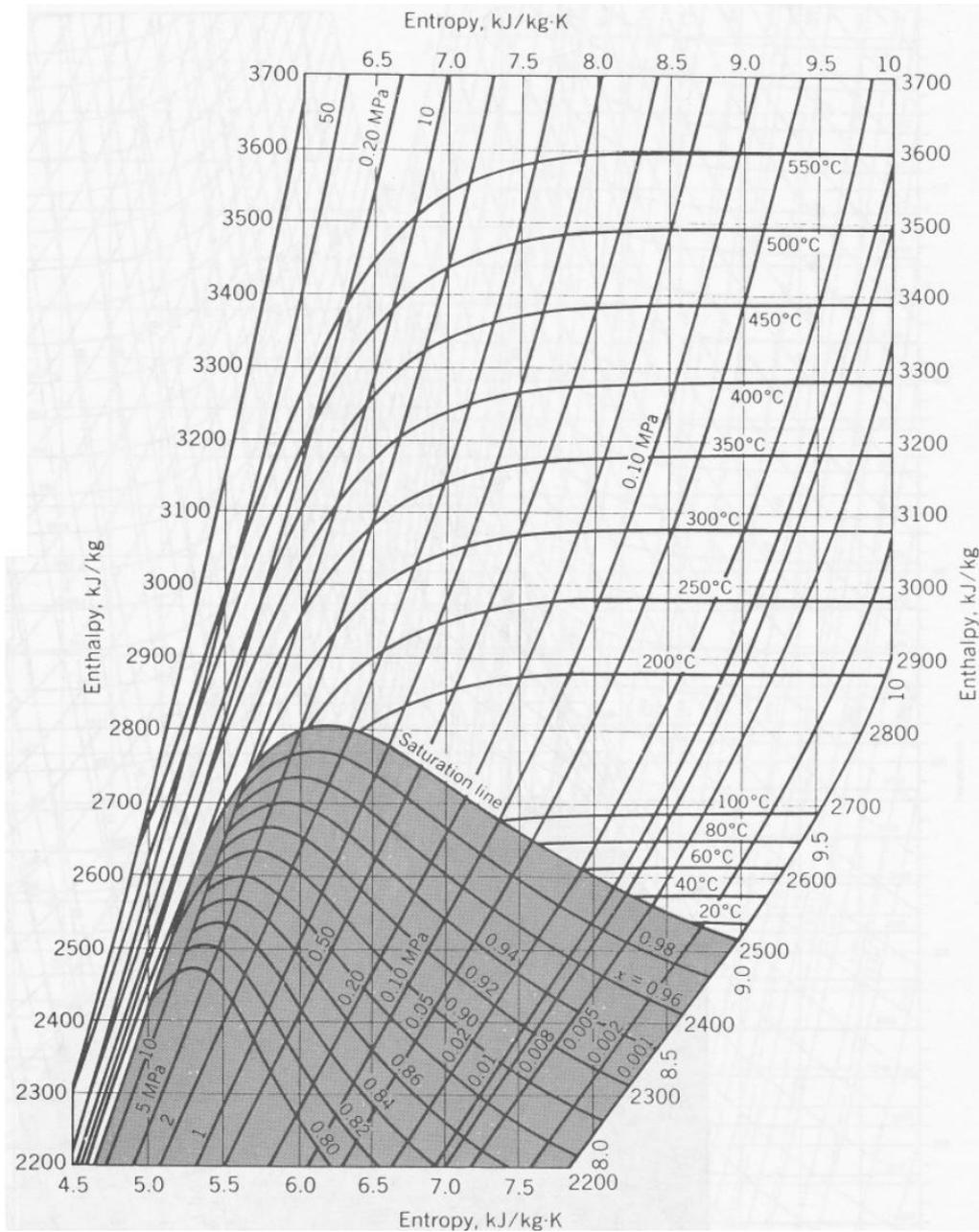
- Les isothermes : droites horizontales.
- Les isentropiques : droites verticales.
- Les isobares : dans la zone du mélange, les isobares sont représentées par des droites horizontales. Tandis que dans la zone liquide et dans la zone vapeur, les isobares sont représentées par des courbures.



6- Diagramme enthalpique P-h



7- Diagramme de Mollier h-s



2-4- Tables des propriétés thermodynamiques

En général les tables des propriétés thermodynamiques donnent six propriétés pour les substances pures T , P , v , h , u et s .

Pour la plupart des substances pures, les relations entre les propriétés thermodynamiques sont trop complexes pour être exprimé par des équations simples. Par conséquent, les propriétés sont fréquemment présentées sous forme de tableaux. Quelques propriétés peuvent être mesurées facilement ; mais d'autres ne peuvent pas être mesurées et sont calculés en utilisant les relations entre eux et les propriétés mesurables.

2-4-1- Etat liquide saturé et état vapeur saturée

| Eau saturée | | | | | | | | | | | | |
|------------------|---|--|-------------------------|---|--------------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------|-------------------------|--|--------------------|-------------------------|
| Temp., T °C | Sat. press., P_{sat} kPa | Specific volume, m^3/kg | | Internal energy, kJ/kg | | | Enthalpy, kJ/kg | | | Entropy, $\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$ | | |
| | | Sat. liquid, v_f | Sat. vapor, v_g | Sat. liquid, u_f | Evap., u_{fg} | Sat. vapor, u_g | Sat. liquid, h_f | Evap., h_{fg} | Sat. vapor, h_g | Sat. liquid, s_f | Evap., s_{fg} | Sat. vapor, s_g |
| 0.01 | 0.6117 | 0.001000 | 206.00 | 0.000 | 2374.9 | 2374.9 | 0.001 | 2500.9 | 2500.9 | 0.0000 | 9.1556 | 9.1556 |
| 5 | 0.8725 | 0.001000 | 147.03 | 21.019 | 2360.8 | 2381.8 | 21.020 | 2489.1 | 2510.1 | 0.0763 | 8.9487 | 9.0249 |
| 10 | 1.2281 | 0.001000 | 106.32 | 42.020 | 2346.6 | 2388.7 | 42.022 | 2477.2 | 2519.2 | 0.1511 | 8.7488 | 8.8999 |
| 15 | 1.7057 | 0.001001 | 77.885 | 62.980 | 2332.5 | 2395.5 | 62.982 | 2465.4 | 2528.3 | 0.2245 | 8.5559 | 8.7803 |
| 20 | 2.3392 | 0.001002 | 57.762 | 83.913 | 2318.4 | 2402.3 | 83.915 | 2453.5 | 2537.4 | 0.2965 | 8.3696 | 8.6661 |
| 25 | 3.1698 | 0.001003 | 43.340 | 104.83 | 2304.3 | 2409.1 | 104.83 | 2441.7 | 2546.5 | 0.3672 | 8.1895 | 8.5567 |
| 30 | 4.2469 | 0.001004 | 32.879 | 125.73 | 2290.2 | 2415.9 | 125.74 | 2429.8 | 2555.6 | 0.4368 | 8.0152 | 8.4520 |
| 35 | 5.6291 | 0.001006 | 25.205 | 146.63 | 2276.0 | 2422.7 | 146.64 | 2417.9 | 2564.6 | 0.5051 | 7.8466 | 8.3517 |
| 40 | 7.3851 | 0.001008 | 19.515 | 167.53 | 2261.9 | 2429.4 | 167.53 | 2406.0 | 2573.5 | 0.5724 | 7.6832 | 8.2556 |
| 45 | 9.5953 | 0.001010 | 15.251 | 188.43 | 2247.7 | 2436.1 | 188.44 | 2394.0 | 2582.4 | 0.6386 | 7.5247 | 8.1633 |

v_f volume spécifique du liquide saturé.

v_g volume spécifique de la vapeur saturée

$$v_{fg} = v_g - v_f$$

h_{fg} : enthalpie de vaporisation (chaleur latente de vaporisation)

2-4-2- Etat vapeur surchauffée

Dans ces tableaux, les propriétés sont répertoriées en fonction de la température pour une pression sélectionnée.

| Vapeur surchauffée | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------------------------|--------------|--------------|----------------|----------------------------------|--------------|--------------|----------------|----------------------------------|--------------|--------------|----------------|--|
| T °C | v m ³ /kg | u kJ/kg | h kJ/kg | s kJ/kg·K | v m ³ /kg | u kJ/kg | h kJ/kg | s kJ/kg·K | v m ³ /kg | u kJ/kg | h kJ/kg | s kJ/kg·K | |
| | $P = 0.01 \text{ MPa (45.81°C)*}$ | | | | $P = 0.05 \text{ MPa (81.32°C)}$ | | | | $P = 0.10 \text{ MPa (99.61°C)}$ | | | | |
| Sat.† | 14.670 | 2437.2 | 2583.9 | 8.1488 | 3.2403 | 2483.2 | 2645.2 | 7.5931 | 1.6941 | 2505.6 | 2675.0 | 7.3589 | |
| 50 | 14.867 | 2443.3 | 2592.0 | 8.1741 | | | | | | | | | |
| 100 | 17.196 | 2515.5 | 2687.5 | 8.4489 | 3.4187 | 2511.5 | 2682.4 | 7.6953 | 1.6959 | 2506.2 | 2675.8 | 7.3611 | |
| 150 | 19.513 | 2587.9 | 2783.0 | 8.6893 | 3.8897 | 2585.7 | 2780.2 | 7.9413 | 1.9367 | 2582.9 | 2776.6 | 7.6148 | |
| 200 | 21.826 | 2661.4 | 2879.6 | 8.9049 | 4.3562 | 2660.0 | 2877.8 | 8.1592 | 2.1724 | 2658.2 | 2875.5 | 7.8356 | |
| 250 | 24.136 | 2736.1 | 2977.5 | 9.1015 | 4.8206 | 2735.1 | 2976.2 | 8.3568 | 2.4062 | 2733.9 | 2974.5 | 8.0346 | |
| 300 | 26.446 | 2812.3 | 3076.7 | 9.2827 | 5.2841 | 2811.6 | 3075.8 | 8.5387 | 2.6389 | 2810.7 | 3074.5 | 8.2172 | |
| 400 | 31.063 | 2969.3 | 3280.0 | 9.6094 | 6.2094 | 2968.9 | 3279.3 | 8.8659 | 3.1027 | 2968.3 | 3278.6 | 8.5452 | |
| 500 | 35.680 | 3132.9 | 3489.7 | 9.8998 | 7.1338 | 3132.6 | 3489.3 | 9.1566 | 3.5655 | 3132.2 | 3488.7 | 8.8362 | |
| 600 | 40.296 | 3303.3 | 3706.3 | 10.1631 | 8.0577 | 3303.1 | 3706.0 | 9.4201 | 4.0279 | 3302.8 | 3705.6 | 9.0999 | |
| 700 | 44.911 | 3480.8 | 3929.9 | 10.4056 | 8.9813 | 3480.6 | 3929.7 | 9.6626 | 4.4900 | 3480.4 | 3929.4 | 9.3424 | |
| 800 | 49.527 | 3665.4 | 4160.6 | 10.6312 | 9.9047 | 3665.2 | 4160.4 | 9.8883 | 4.9519 | 3665.0 | 4160.2 | 9.5682 | |
| 900 | 54.143 | 3856.9 | 4398.3 | 10.8429 | 10.8280 | 3856.8 | 4398.2 | 10.1000 | 5.4137 | 3856.7 | 4398.0 | 9.7800 | |
| 1000 | 58.758 | 4055.3 | 4642.8 | 11.0429 | 11.7513 | 4055.2 | 4642.7 | 10.3000 | 5.8755 | 4055.0 | 4642.6 | 9.9800 | |
| 1100 | 63.373 | 4260.0 | 4893.8 | 11.2326 | 12.6745 | 4259.9 | 4893.7 | 10.4897 | 6.3372 | 4259.8 | 4893.6 | 10.1698 | |
| 1200 | 67.989 | 4470.9 | 5150.8 | 11.4132 | 13.5977 | 4470.8 | 5150.7 | 10.6704 | 6.7988 | 4470.7 | 5150.6 | 10.3504 | |
| 1300 | 72.604 | 4687.4 | 5413.4 | 11.5857 | 14.5209 | 4687.3 | 5413.3 | 10.8429 | 7.2605 | 4687.2 | 5413.3 | 10.5229 | |

2-4-3- Etat liquide comprimé

L'absence des tableaux du liquide comprimé, nous ramène à considérer et à traiter le liquide comprimé comme du liquide saturé à la température donnée.

2-4-4- Etat mélange liquide –vapeur

Au cours d'un processus de vaporisation, une partie de la substance est sous forme liquide saturé tandis que l'autre partie est sous forme vapeur saturée. Pour bien étudier ce mélange, il faut connaître les proportions du liquide et de la vapeur dans ce mélange. Pour cela, on définit une nouvelle propriété appelée *titre du mélange x*.

Le titre du mélange est défini comme étant le rapport entre la masse de la vapeur contenue dans le mélange et la masse totale du mélange.

$$x = \frac{m_V}{m_T}$$

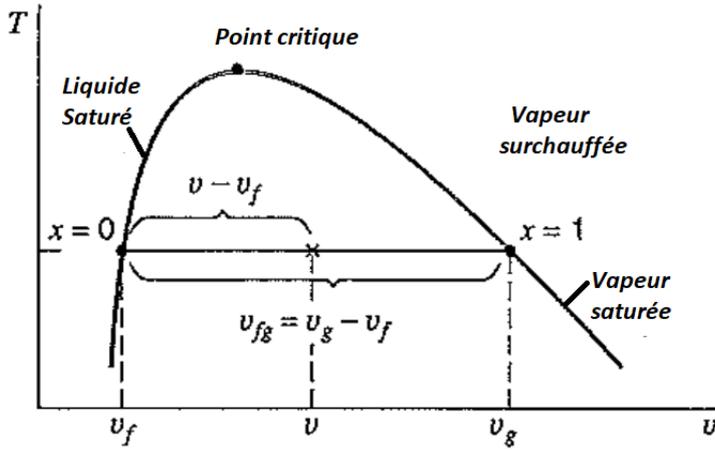
Avec :

$$m_T = m_V + m_L$$

m_V : la masse de la vapeur contenue dans le mélange.

m_L : la masse du liquide contenue dans le mélange.

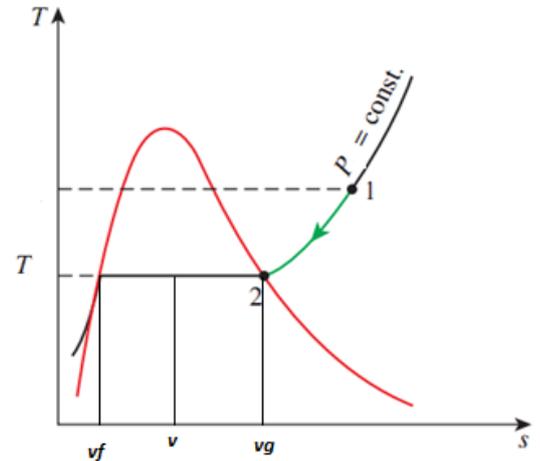
m_T : la masse totale du mélange.



$$v = v_f + xv_{fg}$$

Avec :

$$v_{fg} = v_g - v_f$$



Exemple 1:

Un réservoir rigide contient 50 kg de l'eau liquide saturée à 90 °C. Déterminer la pression dans le réservoir et son volume.

$$P = 70,183 \text{ kPa}$$

$$v = v_f = 0,001036 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$V = m \cdot v = 0,0518 \text{ m}^3$$

Exemple 2 :

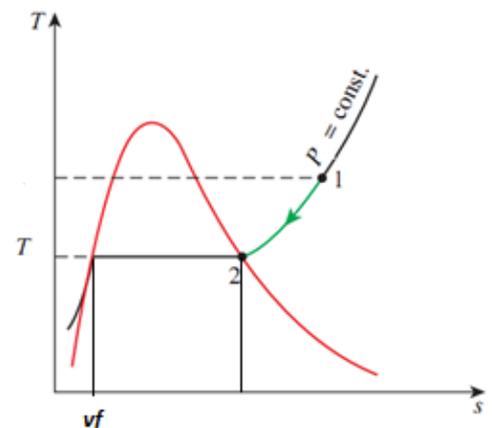
Un réservoir rigide contient 10 kg de l'eau à 90 °C. Si 8 kg d'eau se trouvent à l'état liquide et le reste sous forme de vapeur.

- Déterminer la pression dans le réservoir et son volume.

Détermination de la pression dans le réservoir.

1^{ière} Méthode :

$$P = P_{sat} \text{ à } 90^\circ\text{C} = 70.183 \text{ kPa}$$



$$V = V_f + V_g$$

$$V = m_f v_f + m_g v_g$$

$$V = 4.73 m^3$$

1^{ère} Méthode :

$$x = \frac{m_v}{m_T} = \frac{m_g}{m_f + m_g} = 0.2$$

$$v = v_f + x v_{fg}$$

Avec :

$$v_f = 0.001036 m^3/kg$$

$$v_g = 0.001036 m^3/kg$$

Alors :

$$v = 473 m^3/kg$$

Et

$$V = m \cdot v = 4.73 m^3/kg$$

2-5- Equations d'état

Une équation d'état est toute équation reliant la pression, la température et le volume spécifique d'une substance.

2-5-1- Le comportement P-v-T des gaz de faible densités

L'énergie intermoléculaire de ces gaz est considéré négligeable car la distance qui séparent ces molécules est grande. Ce type de gaz est connu sous le nom : **gaz parfait**.

Il obéit à la loi :

$$Pv = RT$$

Pressure absolute

Volume spécifique

Température absolue

Constante des gaz parfait
R=8.3145 kJ/(kmol.K)

Nombre de mole

Ou :

$$PV = mrT$$

Avec

$$r = \frac{R}{M} \quad M : \text{masse molaire du gaz}$$

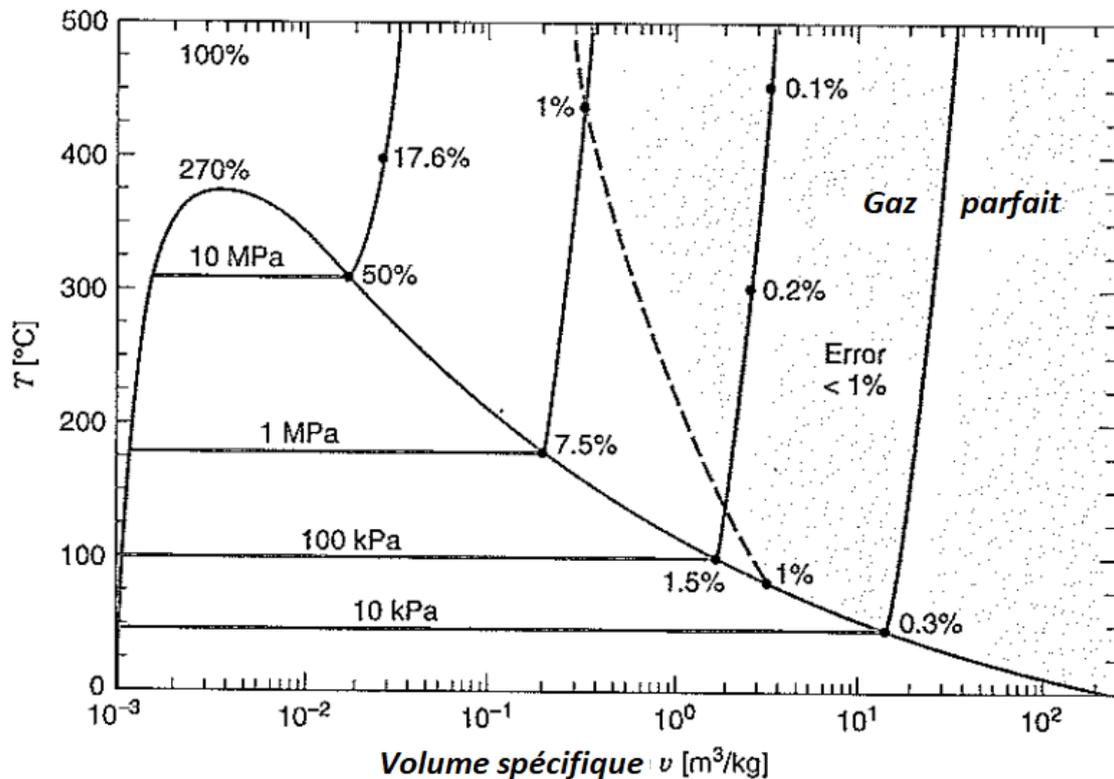
Est-ce la vapeur d'eau est un gaz parfait ?

On calcul le volume spécifique en utilisant la loi des gaz parfait et en la comparant avec sa valeur trouvées dans les tables des propriétés thermodynamiques.

Donc :

$$erreur = \left| \left(\frac{v_{tables} - v_{GP}}{v_{tables}} \right) \right| \times 100$$

Si $erreur < 1\%$, la vapeur peut être considérée comme un gaz parfait.



La réponse à la question précédente est représentée sur la figure ci-dessus.

Si $P < 10 < kPa$, la vapeur d'eau peut être considérée comme un gaz parfait.

La compensation de la déviation d'un gaz réel par rapport à un gaz parfait est faite par l'introduction d'un facteur de correction appelé *coefficient de compressibilité z* tel que :

$$Pv = zRT$$

Et :

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v_{GP}}$$

Pour un gaz parfait $z = 1$

Les valeurs du coefficient de compressibilité z sont déterminées expérimentalement et sont tracées par rapport à P_r et T_r pour plusieurs gaz, comme la montre la figure ci-dessous.

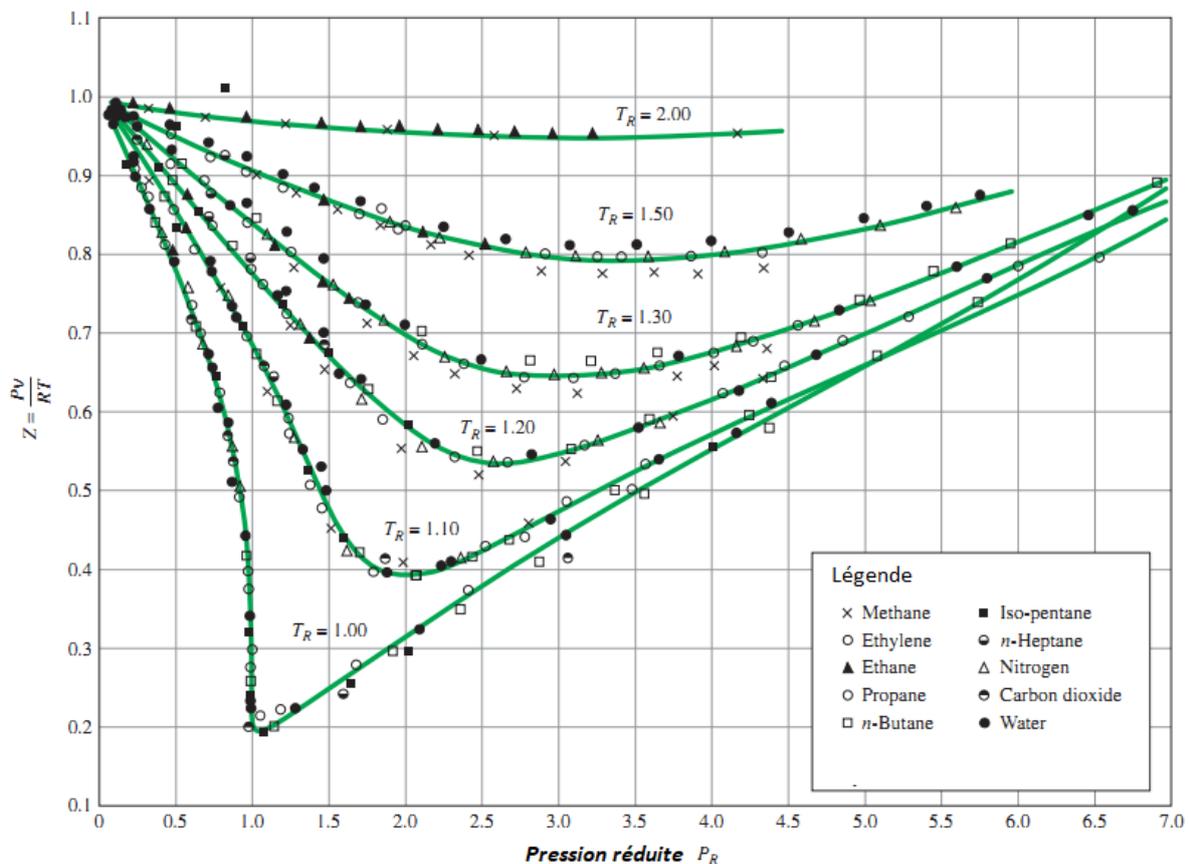
Avec :

$P_r = P/P_{cr}$ est la pression réduite.

Et

$T_r = T/T_{cr}$ est la température réduite.

Pour $P_r \ll 1$ et pour $T_r > 2$ le gaz peut être considéré comme un gaz parfait



2-5-2- Autres équations d'état

L'équation d'état du gaz parfait est très simple mais son application est limitée. Il est souhaitable d'avoir des équations d'état qui représente le comportement P - v - T des substances avec précision sur une grande région sans limitation. Ces équations sont plus compliquées, parmi ces équations :

1- Equation de Van der Waals :

Proposée par le physicien Johannes Diederik van der Waals en 1873 et donnée par :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$\frac{a}{v^2}$: représente les forces intermoléculaires.

b : est le volume occupé par les molécules du gaz.

$$a = \frac{27R^2 T_{cr}^2}{64P_{cr}}$$

$$b = \frac{RT_{cr}}{8P_{cr}}$$

2- *Equation de Beattie Bridgman* :

Proposée en 1928 et donnée par :

$$P = \frac{RT}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{C}{\bar{v}T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2}$$

Avec :

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{\bar{v}} \right)$$

$$B = B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{v}} \right)$$

$$\bar{v} \left(\frac{m^3}{kmol} \right), \quad R = 8.314 \text{ kPa} \cdot \frac{m^3}{kmol \cdot K}, \quad T(K)$$

Exemple :

Pour l'air, $A_0 = 131.8441$, $a = 0.01931$, $B_0 = 0.04611$, $b = -0.001101$, $C = 4.34 \times 10^4$

Cette équation donne une grande précision pour les gaz dont $\rho \leq 0.8 \times \rho_{cr}$

3- *Equation de Benedict-Webb-Rubin* :

Elle est donnée par :

$$P = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + a\alpha \rho^6 + \frac{c}{T^2} \rho^3 (1 + \gamma \rho^2) e^{-\gamma \rho^2}$$

Avec :

$$\rho = 1/v$$

Cette équation est précise pour $\rho \leq 2.5 \times \rho_{cr}$

4- *Equation d'état du viriel* :

L'équation d'état d'une substance peut être exprimée sous forme d'une série :

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{a(T)}{v^2} + \frac{b(T)}{v^3} + \frac{c(T)}{v^4} + \dots$$

Les coefficients viriels sont déterminés expérimentalement ou théoriquement par l'application des lois de la mécanique statique.