

CHAPITRE X

LES DIAGRAMMES THERMODYNAMIQUES

Les diagrammes thermodynamiques (moins précis que les tables) permettent d'avoir une vue d'ensemble sur une suite d'évolutions d'un fluide entre différents états lorsque l'évolution est quasistatique ou si le fluide est en équilibre dans chacun de ces états repérés. Ils sont un outil clef pour l'ingénieur et sont à la base de tout avant-projet.

Chaque état d'un fluide formé d'un seul constituant étant défini par trois grandeurs (dont une extensive) K , L , M liées par une équation d'état $f(K,L,M)=0$, on le représente par un point $M(K,L)$ dans le plan (K,L) . Les diagrammes se présentent tous sous forme de réseaux de courbes isoparamétriques, $M(K,L)$ exploitables pour représenter $K(L)$ pour chaque valeur de M retenue. Tous les diagrammes sont équivalents, mais plus ou moins adaptés à une étude donnée.

Les paramètres utilisés sont toujours exprimés en valeurs massiques et les grandeurs énergétiques sont rapportées à un état de référence noté (*). Il convient de préciser que les unités choisies sont en général celles du système international, mais beaucoup de diagrammes dérogent encore à cette règle et l'énergie, notamment, peut y être exprimée en calories. Certains diagrammes de source anglo-saxonne affichent des unités du système *British Thermal Units* (BTU).

Sommaire

1. Le diagramme de Clapeyron
 - 1.1 Forme générale et propriétés
 - 1.2 Cas de l'eau
2. Le diagramme entropique
 - 2.1 Intérêt et propriété caractéristique
 - 2.2 Mélanges et courbe de saturation
 - 2.3 Isobares et isochores
 - 2.4 Isenthalpes
 - 2.5 Représentation générale
3. Le diagramme de Mollier
 - 3.1 Intérêt et conventions
 - 3.2 Isobares et isochores
4. Autres diagrammes
 - 4.1 Fluides frigorigènes
 - 4.2 Diagramme de Stodola
 - 4.3 Autres diagrammes spécifiques
5. Exemple d'utilisation : la compression de l'air

1. LE DIAGRAMME DE CLAPEYRON

1.1 Forme générale et propriétés

Le diagramme de Clapeyron est le diagramme où chaque état est représenté par la valeur des deux paramètres p (pression) et v (volume). Il n'est autre que la projection sur le plan (p,v) de la surface caractéristique. On y retrouve en particulier les courbes de saturation liquide et vapeur avec raccordement au point critique (palier de vaporisation nul).

Une des propriétés de ce diagramme est de permettre le calcul du travail reçu lors d'une évolution,

- qu'il s'agisse d'un système fermé : (modification de volume : $W_V = - \int_I^F p dV$)
- ou d'un système ouvert : (travail dit technique de l'extérieur sur le fluide traversant l'espace ouvert $W_t = \int_I^F V dp$).

Ces valeurs sont données par l'aire mesurée sous la courbe d'évolution entre le point initial (I) et le point final (F) de l'évolution, ainsi qu'il apparaît sur le schéma de la figure X.1.a et X.1.b (aire i fIF et aire i' f'IF respectivement).

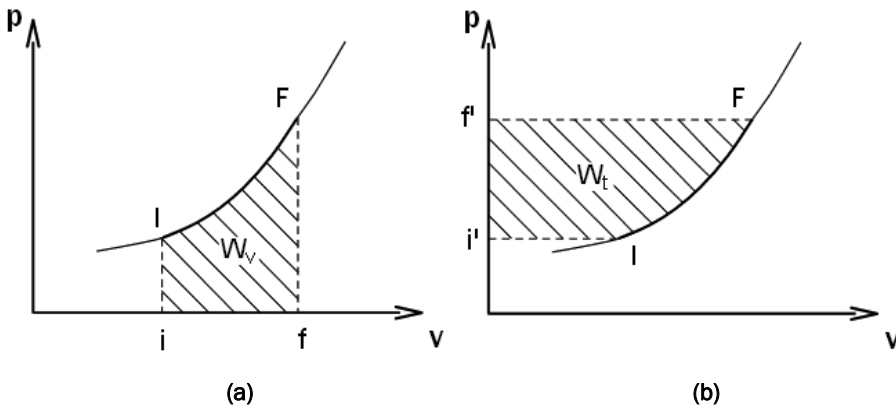


Figure X.1 Evaluation du travail (a) de volume, (b) technique

Dans le cas d'un cycle, l'aire intérieure est à la fois $-\int p dV = \int V dp$ puisque $\Delta(pV) = 0$, ce qui signifie que le travail fourni au fluide par lui-même est nul.

1.2 Cas de l'eau

a) Enthalpie

Pour l'ensemble liquide et vapeur, on prend par convention $H_0 = 0$ pour l'eau liquide au point triple (origine de la courbe de saturation liquide) comme point de référence.

On calcule alors l'enthalpie pour un point quelconque comme la variation de cette fonction entre le point triple origine et le point considéré, en suivant une évolution quelconque puisque

l'enthalpie est une fonction d'état. On considère une masse m de fluide et en se référant à la figure X.2, on prendra dans chaque cas l'évolution la plus commode à considérer.

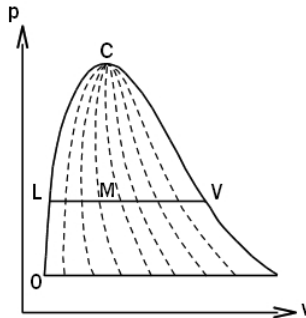


Figure X.2 Points caractéristiques du domaine à deux phases

- Liquide saturant (point L, température T)

En suivant la courbe de saturation de O à L, on intègre la relation $dH = TdS + vdp$ en effectuant deux approximations :

1 - sur la courbe de saturation liquide le volume massique v reste petit et on néglige le second terme (vdp) devant le premier (TdS)

2 - Si on reste suffisamment loin du point critique on admet que la chaleur spécifique de saturation mc_p reste constante et $dH = TdS = \delta Q = mc_p dT$, d'où $H_L = H_L - H_o = mc_p (T - T_o)$, ou, en confondant point triple et origine de l'échelle T de température exprimées en degrés Celsius : $H_L = mc_p T$

- Mélange liquide-vapeur (point M, température T)

On considère l'évolution précédente du liquide restant saturant jusqu'à la température T (point L) puis l'évolution isotherme-isobare LV, c'est-à-dire la vaporisation de la fraction x qui nécessite une quantité de chaleur xL . Or, comme cette évolution est isobare $dH = TdS = \delta Q$ Donc $H_M = mc_p T + xL$

- Vapeur sèche (point V, température T)

Pour la vapeur sèche, l'évolution la plus commode à considérer est encore l'évolution isobare pour laquelle $dH = \delta Q = TdS = C'_p dT$

En première approximation, on peut admettre que C'_p reste constant suivant une isobare, et on aura, en désignant par T_1 la température de vaporisation pour la pression du point considéré (et par L_1 la chaleur de vaporisation correspondante) : $H = m c_p T_1 + L_1 + c'_p (T - T_1)$

b) Energie interne

De façon similaire, par convention $E_o = 0$ pour l'eau liquide au point triple qui représente le point de référence et, par définition $E = H - pv$

- Liquide saturant : puisqu'on a déjà négligé v , $E = H = mc_p T$

- Mélange de titre x : on déduit de la définition et du calcul précédent

$$E_M = mc_p T + xL - pv = mc_p T + xL - pxv' \quad (\text{X. 1})$$

- Vapeur sèche : de même $E = mc_p T_1 + L_1 - pv$

On peut aussi considérer dans le domaine de la vapeur une évolution isochore pour laquelle $dE = TdS = \delta Q = mc_v dT$

Si on peut considérer c_v comme constant sur une isochore, en désignant par T_1 la température de la vapeur saturante de volume molaire v , on a donc aussi :

$$E = mc_p T_1' + L_1' - p_1' v + c_v (T - T_1') \quad (\text{X. 2})$$

c) Entropie

On prend encore $S_0 = 0$ pour l'eau liquide au point triple comme point de référence.

- Liquide saturant : sur la courbe de saturation liquide, avec $m = \text{constante}$

On a entre 0 et L $S_L = \frac{\delta Q}{T} = mc_v \ln \frac{T}{T_0}$ (X. 3)

- Mélange de titre x : la vaporisation effectuée suivant LV nécessite une quantité de chaleur Lx

Donc $S_M = mc_v \ln \frac{T}{T_0} + \frac{xL}{T}$ (X. 4)

- Vapeur : on peut aisément considérer pour parvenir en un point E quelconque, une isobare ou une isochore.

Avec les mêmes approximations et les mêmes notations, on a donc pour ce point E :

$$S_E = mc_v \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{L_1}{T_1} + mc_p' \ln \frac{T_1}{T_0} \quad (\text{X. 5})$$

$$S_E = mc_p \ln \frac{T_1'}{T_0} + \frac{L_1'}{T_1'} + mc_v' \ln \frac{T_1'}{T_1'} \quad (\text{X. 6})$$

2. LE DIAGRAMME ENTROPIQUE

2.1 Intérêt et propriété caractéristique

Le diagramme entropique est le diagramme (T - S). Tout particulièrement approprié pour l'étude des évolutions isobares et isentropes, il est très employé dans les applications mettant en jeu des machines thermiques où le fluide moteur évolue successivement à travers plusieurs sous-systèmes au sein desquels l'ingénieur dispose de données thermodynamiques (température, pression, voire composition dans le cas de systèmes chimiques).

On rappelle tout d'abord que dans une évolution quasi-statique entre un état initial et un état final, tous les états intermédiaires sont des états d'équilibre donc représentés par un point du diagramme. De plus, si l'évolution est réversible, la chaleur reçue par le système est :

$$Q_{12} = \int_{1,2} T.dS \quad (\text{X. 7})$$

Elle est donc représentée par l'aire au dessous de la courbe représentative de l'évolution en diagramme entropique entre les points 1 et 2 (1'122'1' de l'évolution ouverte sur la figure X.3.a) ou comprise à l'intérieur du cycle dans le cas d'une évolution cyclique (figure X.3.b). L'accroissement d'enthalpie est égal à la chaleur reçue lors d'une évolution réversible isobare ($dh=Tds+vdP$). Or, pour le liquide, l'isobare se confond sensiblement avec la courbe de saturation et passe donc sensiblement par le point triple pour lequel on a fixé, par convention que l'enthalpie était nulle. Cette enthalpie est donc représentée avec une bonne approximation par l'aire située sous la courbe de saturation liquide, puis l'isobare du point représentatif du système (zone hachurée sur le schéma de la figure X.4.a). L'accroissement d'énergie interne est, quant à elle, égale à la chaleur reçue lors d'une évolution réversible isochore ($de=Tds-pdv$). Par un raisonnement identique au précédent, on établit que l'énergie interne est représentée avec une bonne approximation par l'aire située sous l'isochore du point représentatif du système (zone hachurée sur le schéma de la figure X.4.b).

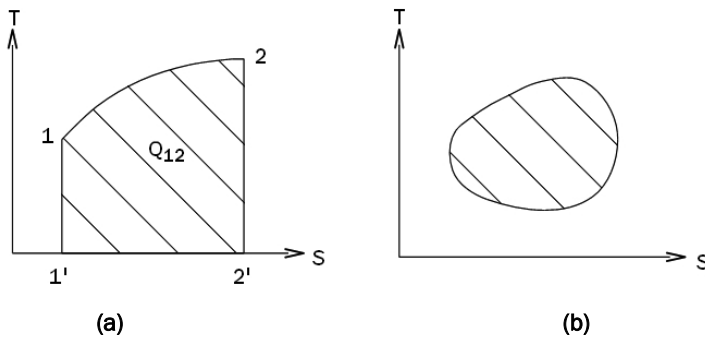


Figure X.3 Evaluation de la quantité de chaleur, (a) évolution ouverte, (b) cycle

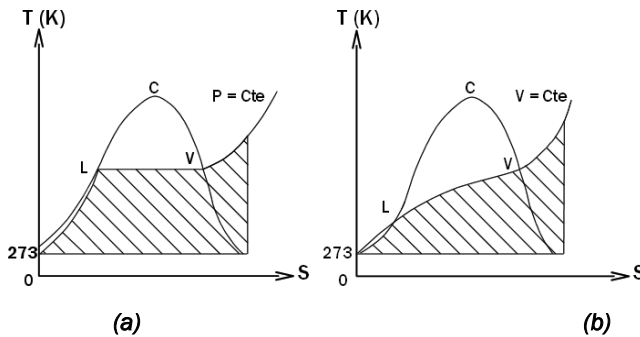


Figure X.4 Evaluation de (a) l'enthalpie, (b) l'énergie interne

2.2 Mélanges et courbe de saturation

On a, bien entendu :

$$ms = m_L s_L + m_v s_v = m(s_L + x \Delta s_v) \tag{X. 8}$$

Avec : $x = \frac{m_v}{m}$; $\Delta s_v = s_v - s_L$.

Soit :

$$s = s_L + \frac{L_v}{T} x \quad (\text{X. 9})$$

Comme il a été explicité précédemment, L_v est la chaleur latente de changement d'état (vaporisation).

D'autre part, on peut déterminer : $x = \frac{s - s_L}{s_v - s_L}$ par simple rapport de longueurs sur le

diagramme $\left(\frac{ML}{VL}\right)$, figure X.6). On note que dans le domaine du liquide, les isobares sont très proches de $x = 0$ au point d'être confondues avec cette dernière (figure X.5).

Les courbes isotitres comme il apparaît sur le diagramme T-S de l'eau de la figure X.6 peuvent être telle que lors d'une détente isentropique x croît d'abord, passe par un maximum pour diminuer ensuite. Dans le cas de certains corps - la détente isentropique peut conduire à une vaporisation complète (c'est le cas du pentane).

2.3 Isobares et isochores

Les isobares et les isochores sont sur le diagramme les lieux des points représentatifs d'états caractérisés respectivement par une même pression ou un même volume. Ce sont aussi les courbes représentatives d'une évolution réversible respectivement isobare ou isochore, puisque succession d'états d'équilibre. Or on a vu que pour toute évolution réversible élémentaire d'un système monophasique on a la relation fondamentale :

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - \alpha V dp = c_v \frac{dT}{T} + \beta p dv \quad (\text{X. 10})$$

On peut, dès lors, se placer dans les deux cas particuliers correspondant à une évolution isobare ou isochore.

a) Isobares

Pour une évolution réversible isobare $dp = 0$

La relation (X.10) se réduit donc à :

$$dS = c_p \frac{dT}{T} \quad (\text{X. 11})$$

Les isobares sont représentées schématiquement sur la figure X.5.

- Cas où c_p varie peu en fonction de la température

L'isobare a l'allure d'une exponentielle :

$$S \approx S_o + c_p \ln \frac{T}{T_o} \quad \text{ou} \quad T \approx T_o \exp\left(\frac{S - S_o}{c_p}\right) \quad (\text{X. 12})$$

- Cas d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait $\alpha = \frac{1}{T}$ et $v = \frac{nRT}{p}$ (X. 13)

D'après la relation (X.10), on a donc
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\alpha v = -\frac{nR}{p} \quad (\text{X. 14})$$

Et en intégrant
$$S(T) - S_o(T) = -nR \ln \frac{p}{p_o} \quad (\text{X. 15})$$

C'est-à-dire que, pour une même température T, l'entropie S décroît lorsque la pression augmente. Cette relation permet de tracer toute isobare à partir de la connaissance de l'isobare correspondant à $p_o=1$ atm. Cette propriété est particulièrement utile pour les applications aéronautiques où les pressions mises en jeu en altitude¹ diffèrent sensiblement de la pression atmosphérique au sol.

b) Isochores

Pour une évolution réversible isochore $dv = 0$

La relation (X.10) se réduit donc à
$$dS = c_v \frac{dT}{T} \quad (\text{X. 16})$$

- Cas où c_v varie peu en fonction de la température
L'isochore a, de même, l'allure d'une exponentielle :

$$S = S_o + c_v \ln \frac{T}{T_o} \quad \text{ou} \quad T = T_o \exp\left(\frac{S - S_o}{c_v}\right) \quad (\text{X. 17})$$

- Cas d'un gaz parfait

Dans ce cas, on a :
$$\beta = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad p = \frac{nRT}{v} \quad (\text{X. 18})$$

D'après la relation (X.10), on a donc :
$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \beta p = \frac{nR}{v} \quad (\text{X. 19})$$

Et en intégrant :
$$S(T) - S_o(T) = nR \ln \frac{v}{v_o} \quad (\text{X. 20})$$

C'est-à-dire que pour une même température T, l'entropie S croît lorsque le volume augmente. Les isochores sont représentées schématiquement sur la figure X.5.

c) Comparaison des isobares et isochores

D'après les relations (X.11) et (X.16), on observe que :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \bigg/ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = \frac{T}{c_p} \bigg/ \frac{T}{c_v} = \frac{c_v}{c_p} = \frac{1}{\gamma} < 1 \quad (\text{X.21})$$

C'est-à-dire que la pente des isochores est supérieure à celle des isobares.

¹ Ou celle obtenues en aval des étages de compression et de détente d'un moteur dans le cas d'un système propulsif aérobie.

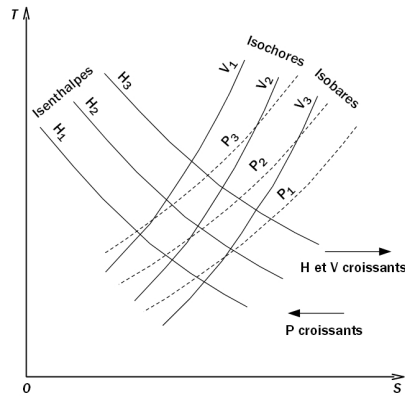


Figure X.5 Allure des isoparamétriques principales

2.4 Isenthalpes

Une représentation schématique des isenthalpes est donnée sur la figure X.5. Toutefois, il convient de décrire plus précisément leur allure. En effet, pour les gaz réels et dans le domaine à deux phases, les isenthalpes ne sont plus des droites perpendiculaires à l'axe de T. Elles ne tendent à le devenir qu'à basse pression. On peut maintenant examiner la pente de ces isenthalpes. Si l'on exprime S en fonction des variables H et T, on a :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (X.22)$$

Or :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{v}{T} dp \quad (X.23)$$

Par conséquent, le long de l'isenthalpe, on lira :

$$-\frac{v}{T} dp = \left(\frac{dS}{dT} \right)_H \quad (X.24)$$

Ou
$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_H = -\frac{T}{v} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (X.25)$$

Il reste maintenant à déterminer $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$.

On a :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (X.26)$$

Et, on a déjà exprimé :

$$dH = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp = c_p dT + v(1 - \alpha T) dp \quad (X.27)$$