

2.6 REPRÉSENTATION DES PROPRIÉTÉS DES CORPS

2.6.1 PHASES SOLIDE, LIQUIDE, GAZEUSE

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.

Ces trois phases se distinguent, au plan microscopique, par l'intensité des forces intermoléculaires. A l'état solide, ces dernières ne permettent aux atomes que d'osciller autour de positions fixes de distribution aléatoire ou ordonnée (cristaux).

Leur intensité diminue dans les liquides, qui n'ont pas de forme propre, mais restent faiblement compressibles. On parle alors d'ordre à faible distance et de désordre à longue distance. Dans un gaz, les forces intermoléculaires sont très faibles, et les molécules animées de mouvements désordonnés.

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 CO_2 se sublime, c'est-à-dire passe directement de l'état solide à l'état gazeux, tandis que l'eau bout à $100\text{ }^\circ\text{C}$.

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.

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.

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

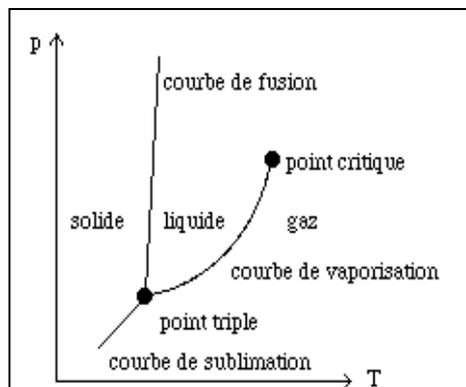


Figure 2.6.1 Phases d'un corps

- 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.

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.

Dans Thermoptim, tous ces types de fluide sont représentés, à l'exception pour le moment des mélanges de fluides réels. Dans ce qui suit, nous traiterons successivement des gaz idéaux, de leurs mélanges, des liquides et des solides, des propriétés d'un mélange de phases en équilibre liquide-vapeur, et des fluides réels condensables. Nous terminerons par l'étude des mélanges humides d'un gaz sec avec de la vapeur d'eau.

2.6.2 GAZ PARFAITS ET IDÉAUX

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.

2.6.2.1 Équation d'état des gaz idéaux

Les équations des gaz parfaits et des 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 :

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

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

R est la constante universelle = 8,314 (kJ kmole⁻¹ K⁻¹)

M est la masse molaire du gaz (kg kmole⁻¹)

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

$$\text{en unités massiques : } P v = r T$$

$$\text{en unités molaires : } P v_m = R T$$

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

$$\text{en unités massiques : } P V = m r T$$

$$\text{en unités molaires : } P V = n R T$$

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

$$r = c_p - c_v$$

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

$$\text{et } c_p = \frac{dh}{dT} \quad (\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

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).

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.

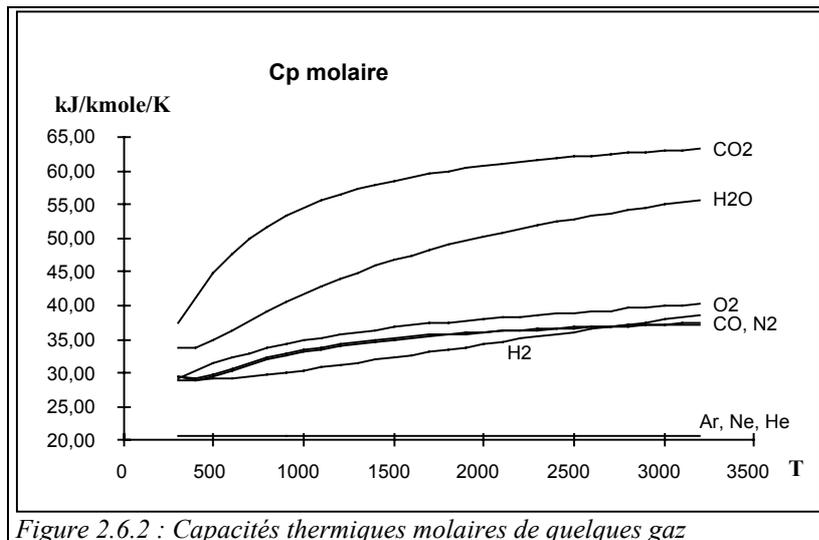


Figure 2.6.2 : Capacités thermiques molaires de quelques gaz

2.6.2.2 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 .

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

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

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

$$\begin{aligned} s &= s_0 + c_p \ln \frac{P}{P_0} + c_v \ln \frac{v}{v_0} \\ s &= s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + r \ln \frac{v}{v_0} \\ s &= s_0 + c_p \ln \frac{T}{T_0} - r \ln \frac{P}{P_0} \end{aligned} \quad (2.6.3)$$

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

Les caractéristiques (M , c_p , c_v , r , γ) de quelques corps sont indiquées dans le tableau A.1 donné en annexe.

2.6.2.3 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) :

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

C'est cette solution qui a été retenue dans Thermoptim, avec un développement à 7 termes du type suivant :

$$C_p = A + B T + C T^2 + D T^3 + E T^4 + \frac{G}{T^2} + \frac{K}{T}$$

On peut aussi recourir, pour réduire le nombre de termes tout en conservant une bonne précision, à un ajustement polynomial à exposants non entiers, ce qui conduit à des expressions du type ci-dessous (d'après HOLMAN, 1988).

$$C_p = C_{pa} + \frac{C_{pb}}{\sqrt{T}} + \frac{C_{pc}}{T} + \frac{C_{pd}}{T^2} + C_{pe} T \quad (\text{kJ/kmole/K})$$

$$\text{O}_2 \quad C_p = 48,212 - \frac{536,8}{\sqrt{T}} + \frac{3559}{T} \quad (300 < T < 2200)$$

$$C_p = 48,212 - \frac{536,8}{\sqrt{T}} + \frac{3559}{T} + 3,768 \cdot 10^{-4} (T - 2222) \quad (2200 < T < 5000)$$

$$\text{N}_2 \quad C_p = 39,65 - \frac{8071}{T} + \frac{1,5 \cdot 10^6}{T^2} \quad (300 < T < 5000)$$

$$\text{CO} \quad C_p = 39,61 - \frac{7652}{T} + \frac{1,38 \cdot 10^6}{T^2} \quad (300 < T < 5000)$$

$$\text{H}_2 \quad C_p = 24,12 + 4,356 \cdot 10^{-3} T + \frac{62,41}{\sqrt{T}} \quad (300 < T < 2200)$$

$$C_p = 24,12 + 4,356 \cdot 10^{-3} T + \frac{62,41}{\sqrt{T}} - 5,94 \cdot 10^{-4} (T - 2222) \quad (2200 < T < 5000)$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad C_p = 83,15 - \frac{1863}{\sqrt{T}} + \frac{17445}{T} \quad (300 < T < 3000)$$

$$\text{CO}_2 \quad C_p = 67,83 - \frac{15189}{T} + \frac{1,82 \cdot 10^6}{T^2} \quad (300 < T < 3500)$$

$$\text{SO}_2 \quad C_p = 65,09 - \frac{11759}{T} + \frac{1,26 \cdot 10^6}{T^2} \quad (300 < T < 3500)$$

On en déduit C_v par $C_v = C_p - R$, et on passe aux variables massiques c_p et c_v en divisant ces valeurs par la masse molaire du corps.

En pratique, si l'on ne dispose pas d'un logiciel de calcul des propriétés des corps, et que l'on cherche à déterminer l'évolution d'un gaz idéal sur une plage restreinte de variation en température, il est possible de l'assimiler à un gaz parfait, ce qui permet d'utiliser l'ensemble des résultats établis pour ces derniers, à condition de calculer sa capacité thermique massique à la température moyenne de la transformation, à partir des développements polynomiaux ci-dessus. Bien entendu, ceci n'est valable qu'en première approximation, mais la perte de précision est compensée par une grande simplification des calculs.

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 :

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

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

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

Avec le développement polynomial non entier proposé ci-dessus, on obtient, comme facteur intégral pour ces fonctions, en variables molaires :

$$u = (C_{pa} - R) T + 2 C_{pb} \sqrt{T} + C_{pc} \ln(T) - \frac{C_{pd}}{T} + \frac{C_{pe}}{2} T^2$$

$$h = C_{pa} T + 2 C_{pb} \sqrt{T} + C_{pc} \ln(T) - \frac{C_{pd}}{T} + \frac{C_{pe}}{2} T^2$$

$$s = C_{pa} \ln(T) - 2 \frac{C_{pb}}{\sqrt{T}} - \frac{C_{pc}}{T} - \frac{C_{pd}}{2 T^2} + C_{pe} T - R \ln(P)$$

2.6.2.4 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 :

$$\text{Erreur !} + \gamma \text{ Erreur !} = 0 \quad (2.6.9)$$

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 $\frac{\gamma}{\gamma-1} = \frac{c_p}{r}$.

2.6.3 MÉLANGES DE GAZ IDÉAUX

Dans de nombreuses applications pratiques, on a affaire non pas à des gaz purs, mais à des mélanges de gaz, dont la composition peut varier. C'est notamment le cas dans un cylindre de moteur à combustion interne : la composition des fumées évolue au fur et à mesure que se déroule la combustion.

La loi de Dalton énonce un résultat capital : un mélange de gaz idéaux se comporte lui-même comme un gaz idéal.

La composition d'un mélange est généralement déterminée à partir soit des fractions molaires, soit des fractions massiques des constituants. Dans cette section, nous établirons les expressions des diverses grandeurs thermodynamiques usuelles en fonction de ces grandeurs.

2.6.3.1 Fractions molaires et fractions massiques

Le nombre total de moles n du mélange est égal à la somme des nombres moles de chaque constituant :

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots \quad n_n = \sum n_i$$

La fraction molaire d'un constituant est par définition le rapport du nombre de moles de ce constituant au nombre total de moles dans le mélange :

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad \text{et} \quad \sum x_j = 1$$

Par ailleurs, la loi de conservation de la masse implique que la masse totale est égale à la somme des masses des constituants :

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots \quad m_n = \sum m_i$$

La fraction massique d'un constituant est par définition le rapport de la masse de ce constituant à la masse totale du mélange :

$$y_i = \frac{m_i}{m} \quad \text{et} \quad \sum y_i = 1$$

2.6.3.2 Loi de Dalton des gaz idéaux

On définit la pression partielle P_i d'un constituant comme étant la pression qu'exercerait ce constituant s'il occupait seul le volume V du mélange, sa température étant égale à celle 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, cela signifie que les champs de forces moléculaires des différents constituants n'interfèrent pas entre eux.

Mathématiquement, la loi de Dalton se traduit par les deux lois suivantes, P étant la pression totale :

$$P_i = x_i P \quad (2.6.10)$$

$$c_p = \frac{1}{m} \sum c_{pi} m_i = \sum y_i c_{pi} \quad (2.6.11)$$

La capacité thermique massique à pression constante du mélange est égale à la somme des produits des capacités thermiques massiques des constituants par leurs fractions massiques.

La loi de Dalton signifie qu'un **mélange de gaz idéaux se comporte lui-même comme un gaz idéal**, dont la mole fictive aurait une masse molaire $M = \sum x_i M_i$.

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.

$$\text{On a : } y_i = x_i \frac{M_i}{M}$$

On peut aussi définir une constante équivalente des gaz idéaux par :

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

En notations massiques, la constante des gaz idéaux du mélange s'exprime sous une forme très simple :

$$r = \sum y_i r_i \quad (2.6.12)$$

$$\text{Par ailleurs, } H = \sum H_i \quad \text{et} \quad m c_p T = \sum c_{pi} m_i T$$

On en déduit (2.6.11).

En notations molaires, (2.6.11) devient :

$$C_p = \sum x_i C_{pi} \quad (2.6.13)$$

2.6.3.3 Propriétés énergétiques des mélanges de gaz idéaux

Enthalpie d'un mélange

Selon la loi de Dalton, l'enthalpie d'un mélange de gaz idéaux est égale à la somme des enthalpies de chacun des constituants.

En pratique, on utilise les relations (2.6.14) ou (2.6.15) :

$$\text{notations massiques : } h = \sum y_i h_i \quad (2.6.14)$$

$$\text{notations molaires : } H = \sum x_i H_i \quad (2.6.15)$$

Le calcul de l'énergie interne se ferait de la même manière.

Entropie d'un mélange

C'est pour le calcul de l'entropie du mélange qu'apparaît la signification profonde de la loi de Dalton, selon laquelle la valeur de l'entropie du mélange doit être calculée en sommant les entropies des constituants pris à la température T et à leurs pressions partielles P_i .

En effet, l'entropie du mélange est supérieure à la somme des entropies des constituants avant mélange d'une valeur $k_m = -r \sum x_i \ln x_i > 0$. Physiquement, ceci s'explique par le caractère irréversible de l'opération de mélange. Il importe de remarquer que l'écart k_m reste une constante (indépendante de T et de P) tant que les concentrations ne varient pas. Cet écart doit être pris en compte une fois pour toutes lors du calcul de l'entropie de référence, mais ensuite, le mélange se comportant lui-même comme un gaz idéal, on n'a plus à s'en soucier.

Bien entendu ceci ne reste plus vrai si la composition du mélange vient à varier au cours de la transformation, auquel cas il faut calculer les différentes valeurs de k_m pour déterminer les variations d'entropie.

Thermoptim utilise deux catégories de gaz idéaux :

- les gaz purs, dont les propriétés sont prédéterminées dans le progiciel, et non modifiables par l'utilisateur. Ils sont au nombre de 20 environ ;

- les gaz composés, construits par l'utilisateur à son gré à partir des gaz purs compris dans la base. Leurs propriétés sont calculées par le progiciel par application de la loi de Dalton.

2.6.4 LES LIQUIDES ET LES SOLIDES

Les liquides et les solides sont qualifiés d'idéaux lorsque leur compressibilité est négligeable ($v = Cste$).

Puisqu'un liquide ou un solide "idéal" ne peut être soumis à aucun mode de travail réversible, une seule variable bien choisie suffit à en représenter l'état thermodynamique.

On peut en effet considérer que l'énergie interne d'un liquide ou d'un solide idéal ne dépend que de sa température :

$$\frac{du}{dT} = c, \text{ comme pour un gaz parfait.}$$

En revanche l'enthalpie du liquide idéal (celle du solide n'a pas de sens physique) fait encore intervenir la pression :

$$dh = cdT + v dP$$

On peut encore définir l'entropie : $ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$, ce qui donne :

$$ds = \frac{c dT}{T}$$

Comme pour les gaz, on qualifie de "parfait" un liquide ou un solide dont la capacité thermique massique ne varie pas significativement : $c \approx Cste$.

On obtient alors :

$$u - u_0 = c (T - T_0)$$

$$h - h_0 = c (T - T_0) + v (P - P_0)$$

$$s - s_0 = c \ln \frac{T}{T_0}$$

En pratique, c'est souvent à la pression de saturation que sont repérées les caractéristiques des liquides. Toutefois, la correction $v (P - P_0)$ étant généralement faible, cette convention a peu d'importance.

Pour une évolution isobare, le calcul des propriétés thermodynamiques des liquides ne fait intervenir que leur capacité thermique massique. C'est pourquoi, dans Thermoptim, on introduit un corps particulier, appelé liquide générique, de capacité thermique massique égale à l'unité, qui est utilisé pour le calcul des échangeurs, selon des modalités qui seront exposées section 5.3.5.

2.6.5 ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR D'UN CORPS PUR

Dans les machines à fluide compressible, il est fréquemment nécessaire d'étudier des transformations amenant le fluide à l'état liquide. Le gaz parfait jusqu'au zéro absolu n'existant pas, tous les fluides sont condensables, et il est nécessaire de connaître leurs propriétés jusqu'à l'état liquide.

L'étude de l'équilibre liquide-vapeur est basée sur la **loi du mélange des phases** qui ne fait que traduire l'extensivité des fonctions d'état avec l'hypothèse que l'énergie interfaciale est négligeable, et qui s'énonce : le volume, l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie d'un mélange de phases, à la pression P et à la température T, sont respectivement les sommes de ces grandeurs relatives aux différentes phases formant le mélange, prises isolément à la même pression et à la même température.

Sur les différents diagrammes thermodynamiques présentés plus loin, la zone de vaporisation ou d'équilibre liquide-vapeur apparaît clairement pour des températures et pressions inférieures à celles du point critique. Cette zone est limitée à gauche par la courbe de liquide saturé, et à droite par la courbe de vapeur saturée sèche. Ces deux courbes constituent la courbe de saturation, à la forme caractéristique. Entre ces deux courbes, la pression et la température ne sont plus indépendantes : elles sont reliées par une relation, que l'on appelle loi de pression saturante ou de tension de vapeur, et le système est monovariant.

2.6.5.1 Loi de pression saturante

Pour représenter algébriquement la loi de pression saturante, de nombreuses formules ont été proposées. L'une des plus employées est celle d'Antoine :

$$\ln(P_s) = A - \frac{B}{C+T}$$

où A, B et C sont des paramètres caractéristiques du fluide, et P_s la pression de vapeur saturante. Avec P_s en bars et T en K, on a par exemple pour l'eau :

$$A = 11,783 \quad B = 3895,65 \quad C = -42,1387$$

Cette formule n'est cependant pas très précise, et, dans Thermoptim, le développement suivant a été retenu :

$$\ln(P_s) = A T + \frac{B}{T} + C \ln(T) + D T^E$$

2.6.5.2 Titre en vapeur

Dans la partie médiane de la zone d'équilibre liquide-vapeur, le fluide se présente à la fois sous les deux phases, liquide et vapeur. Dans cette zone centrale, les isobares et les isothermes sont confondues, le changement d'état liquide - vapeur se faisant à température et pression constantes. La composition du mélange est définie par son **titre x**, rapport de la masse de vapeur m_g à la masse totale (m_g plus la masse de liquide m_l).

$$x = \frac{m_g}{m_g + m_l} \quad (2.6.16)$$

2.6.5.3 Enthalpie de vaporisation

La longueur du palier de vaporisation, à un facteur près dans les représentations entropique (s,T) et de Mollier (s,h), et directement dans le diagramme des frigoristes, donne l'**enthalpie de vaporisation L**, du fluide aux conditions P et T considérées :

$$h_g - h_l = L$$

$$s_g - s_l = \frac{L}{T}$$

Les relations ci-dessus peuvent être démontrées à partir de la relation 2.4.20 exprimant que l'enthalpie libre est minimale à l'équilibre : au cours du processus de vaporisation, l'enthalpie libre évolue de g_l à g_g .

Si l'évolution est réversible, on a : $dg = 0$, ou encore $g_l = g_g$:

$$h_l - T s_l = h_g - T s_g$$

On retrouve donc la relation $h_{lg} = (h_g - h_l) = T (s_g - s_l) = T s_{lg}$.

L est une fonction décroissante de la température, nulle pour T supérieure à la température critique. Une formule due à Clapeyron permet d'estimer L à partir de la loi de pression saturante :

$$L = T (v_g - v_l) \frac{dP_s}{dT}$$

Dans cette formule, le volume massique du gaz v_g est obtenu à partir de l'équation d'état de la vapeur, et le volume massique du liquide v_l à partir d'une relation appropriée.

Dans Thermoptim, nous avons retenu une relation donnant directement L en fonction de la température réduite $T_r = \frac{T}{T_c}$:

$$L = A (1 - Tr)(B + C Tr + D Tr^2 + E Tr^3)$$

2.6.5.4 Calcul des propriétés du mélange

Par application de la loi du mélange des phases, on a :

$$v = (1 - x) v_l + x v_g$$

$$u = (1 - x) u_l + x u_g$$

$$h = (1 - x) h_l + x h_g = h_l + x L \quad (2.6.17)$$

$$s = (1 - x) s_l + x s_g = s_l + x \frac{L}{T}$$

On trouvera dans le tableau A.2 donné en annexe les valeurs des coordonnées critiques et des chaleurs latentes de vaporisation pour quelques corps usuels.

2.6.6 REPRÉSENTATIONS DES FLUIDES RÉELS

L'augmentation de la pression et/ou l'abaissement de la température peuvent justifier une remise en cause de l'équation (2.6.1) des gaz idéaux. C'est notamment le cas à proximité de la zone d'équilibre liquide-vapeur.

Lorsqu'un fluide ne satisfait plus à l'équation des gaz idéaux, son énergie interne et son enthalpie ne sont plus fonction uniquement de la température.

Ce comportement est bien illustré figure 2.6.3, pour la vapeur d'eau surchauffée. On voit bien que la capacité thermique massique c_p de ce corps est d'autant plus affectée