

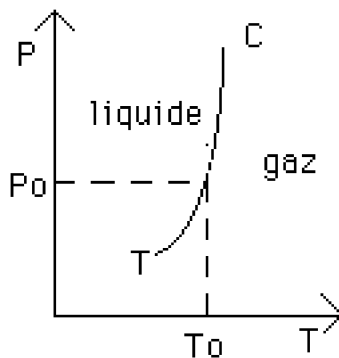
CHAPITRE 14

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES VAPEURS

I PRESENTATION

L'étude des vapeurs est de première importance pour les machines thermiques. Ce peut être la vapeur d'eau ou la vapeur d'autres corps comme les fréons (CFC) utilisés dans les machines frigorifiques et les PAC. Les fréons dégradant la couche d'ozone atmosphérique, des produits de substitution sont progressivement mis en place; mais le parc des machines contenant du fréon n'est pas près d'avoir disparu. Pour étudier et faire le bilan énergétique d'une installation fonctionnant à la vapeur, on ne dispose plus de l'approximation des gaz parfaits, mais on utilise des tables de valeurs thermodynamiques et des diagrammes de Mollier. Dans tous les cas une connaissance précise des propriétés thermodynamiques de la vapeur est fondamentale. La vapeur surchauffée correspond au gaz.

II PRESSION DE VAPEUR SATURANTE



Dans le diagramme T,P la courbe de vaporisation, délimitant les domaines d'existence du liquide et du gaz, est limitée par le point triple T et par le point critique C. Pour une pression P_0 elle donne la température correspondante T_0 .

Mais on peut la lire dans l'autre sens, à une température T_0 elle donne la valeur correspondante de la pression de vapeur saturante P_0 , c'est la courbe de pression (tension) de vapeur saturante.

Il est à noter que la pente de cette courbe, en un point, est égale au terme $\frac{P}{T}$ et fournit l'influence de la pression sur la température de changement d'état ou l'influence de la température sur la pression de vapeur saturante.

Les valeurs correspondant à cette courbe pour les corps usuels se trouvent dans les tables de propriétés thermodynamiques des corps. Cependant il existe des relations empiriques approchées. Par exemple la formule de Duperrey est valable pour l'eau entre 100 et 200 °C:

$$P = \left(\frac{\theta}{100}\right)^4$$

La pression P est en atmosphère et θ en °C. Bien sûr pour $\theta = 100^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$.

III CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION

La chaleur latente est fonction de la température. On trouve les valeurs dans les tables. Mais on dispose là aussi de relations empiriques, telle la formule de Regnault qui donne pour l'eau entre 100 °C et 200 °C:

$$L = 606.5 - 0.695.\theta \quad \text{en kcal/kg,}$$

ou mieux, à 0.2 % près, entre 0 °C et 180 °C: $L = 597.5 - 0.592 \theta$

On appelle chaleur totale de vaporisation λ_0^θ , la quantité de chaleur nécessaire pour porter le liquide à 0 °C à l'état de vapeur saturante à $\theta^\circ\text{C}$.

Formule de Clapeyron

En utilisant la relation de Clapeyron $\ell = T \frac{P}{T}$, il vient $\delta Q = C_V dT + T \frac{P}{T} dV$

Dans le cas d'un changement de phase (fusion, ébullition, ...) se déroulant à pression et température constantes:

$$\delta Q = T \frac{P}{T} dV.$$

Quand un corps passe, par exemple, de l'état liquide 1 à l'état de vapeur 2, on obtient:

$$Q = \int_1^2 T \frac{P}{T} dV = T \frac{P}{T} (v_2 - v_1) \text{ où } Q \text{ est la quantité de chaleur échangée.}$$

Pour 1 kg, c'est la chaleur latente massique de vaporisation, T la température du changement d'état, v_1 et v_2 les volumes massiques respectivement de l'état liquide et de l'état vapeur à la température T du changement d'état, et $\frac{P}{T}$ une valeur numérique égale à la pente de la courbe de vaporisation:

$$L = T \frac{P}{T} (v_2 - v_1)$$

Cette relation est en fait valable pour tous les changements d'état.

Formule de Clausius-Clapeyron

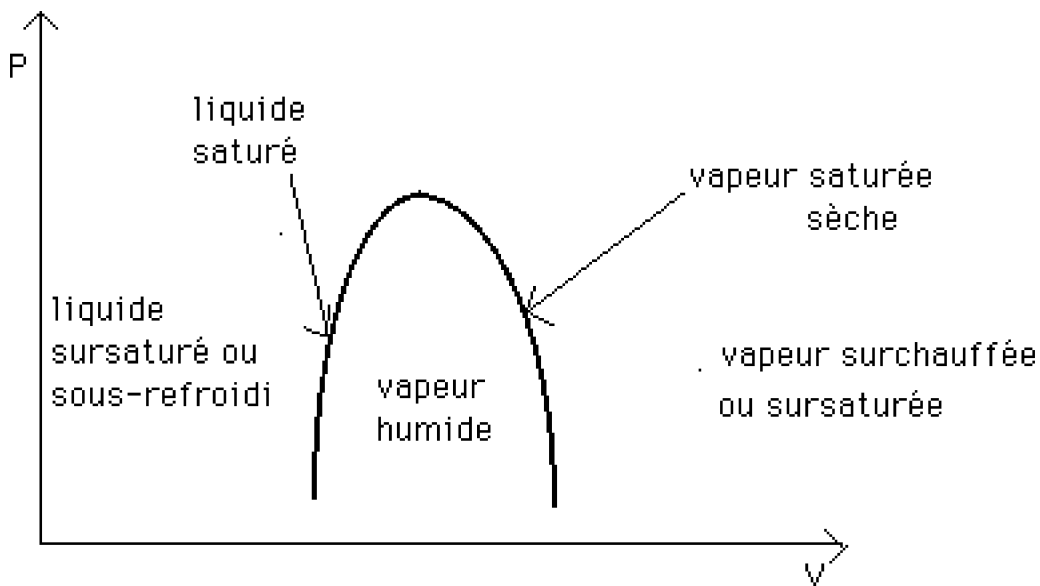
Dans le cas seul de la vaporisation, on modifie cette relation en faisant les 2 approximations suivantes:

- on néglige le volume massique du liquide devant celui de la vapeur $v_2 \ll v_1$

- on applique à la vapeur l'approximation des gaz parfaits: $v = \frac{rT}{P}$

$$L = \frac{rT^2}{P} \frac{P}{T} \Rightarrow \frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L}{rT^2} \Rightarrow \ln P = -\frac{L}{rT} + \text{Cte}$$

IV DENOMINATION DES DIFFERENTS ETATS DE LA VAPEUR



V TITRE DE LA VAPEUR HUMIDE

La vapeur humide est un mélange de gaz et de liquide. On définit le titre en vapeur x , comme la proportion de vapeur (gaz) dans le mélange.

Si l'on appelle:

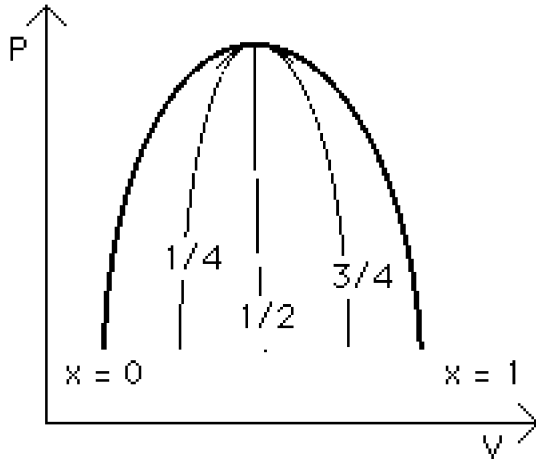
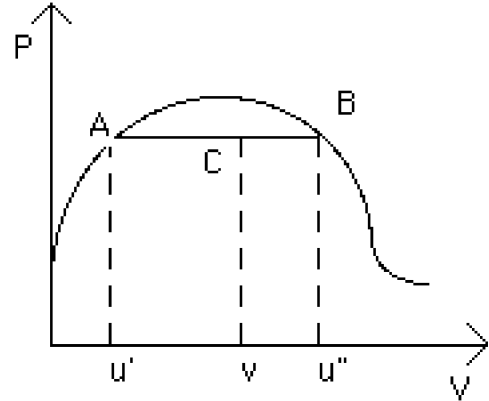
u' le volume massique du liquide

u'' le volume massique de la vapeur

v le volume d'un mélange où le titre en vapeur (proportion de vapeur dans le mélange) est x ce volume est égal à:

$$v = x u' + (1 - x) u \quad \boxed{x = \frac{v - u'}{u'' - u'}}$$

la valeur du titre est donné par la règle des segments inverses. Ceci s'applique à toutes les variables extensives.



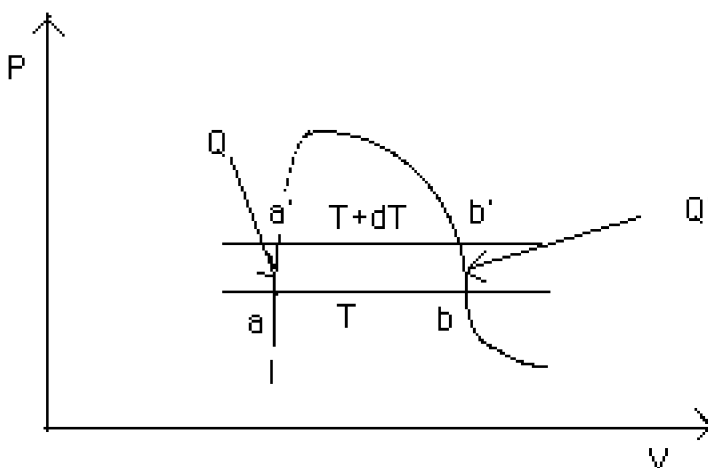
Sur la courbe du liquide de saturation, le titre est égal à 0 car il n'y a pas que du liquide et pas de vapeur, $x = 0$

Pour la vapeur saturée le titre est égal à 1 car il n'y a que de la vapeur $x = 1$

Les courbes joignant tous les états de même titre sont les isotitres. Elles se rejoignent au point critique.

VI CHALEURS SPECIFIQUES LE LONG DE LA COURBE DE SATURATION

En étudiant les propriétés des vapeurs on est amené à rencontrer des transformations se déroulant le long de la courbe de saturation. On définit alors les **chaleurs spécifiques orthobares**, pour le liquide de saturation et pour la vapeur saturée:



Pour passer de la température T (pt a) à la température $T+dT$ (pt a') en suivant la courbe de saturation liquide, le système absorbe la quantité de chaleur δQ . La chaleur massique orthobare du liquide de saturation est:

$$= \frac{\delta Q}{dT}$$

En suivant la courbe de la vapeur saturée (de b à b'), le système absorbe la quantité de chaleur $\delta Q'$. La chaleur massique orthobare de la vapeur saturée est: $m' = \frac{\delta Q'}{dT}$

$$\delta Q' = C_V' dT + T \frac{P}{T} dV' \Rightarrow m' = C_V' + T \frac{P}{T} \frac{V'}{T},$$

l'indice ' se référant à la vapeur saturée.

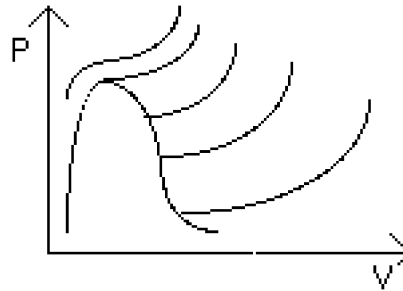
Pour l'eau à 100 °C: $m' = - 1.08 \text{ kcal/kg.K}$

VII CHALEUR SPECIFIQUES DE LA VAPEUR SURCHAUFFEE

Dans la pratique les surchauffes industrielles sont isobares.

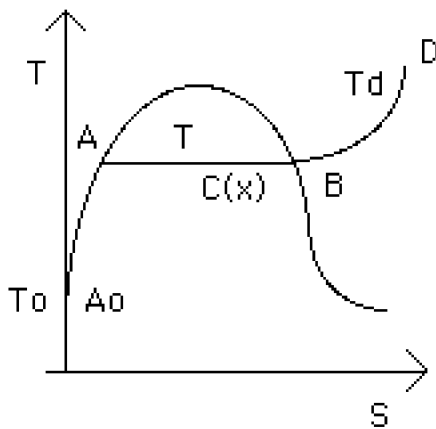
On utilise les chaleurs massiques isobares de la vapeur c_p' .

Au point critique, la valeur de la chaleur massique isobare tend vers l'infini.



VIII ENTROPIE D'UNE VAPEUR

On prend $S_0 = 0$ pour la température T_0 au point A_0 .



$$S_A = \int_{T_0}^T \frac{m dT}{T} \quad (= m \ln \frac{T}{T_0} \text{ si } m = \text{cte})$$

$$S_B = S_A + \frac{L}{T} = \int_{T_0}^T \frac{m dT}{T} + \frac{L}{T}$$

$$S_C = S_A + \frac{xL}{T} = \int_{T_0}^T \frac{m dT}{T} + \frac{xL}{T}$$

$$S_D = S_B + \int_T^{T_D} \frac{C_p'}{T} dT$$

$$= \int_{T_0}^T \frac{m dT}{T} + \frac{L}{T} + \int_T^{T_D} \frac{C_p'}{T} dT$$

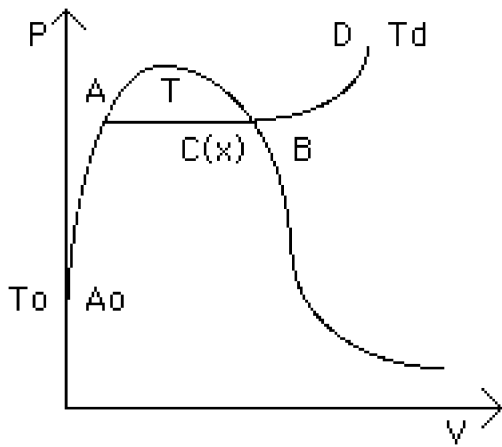
ATTENTION: ces expressions sont données pour l'unité de masse, m y représente la chaleur massique orthobare du liquide de saturation, définie ci dessus, et non pas la masse.

IX ENERGIE INTERNE D'UNE VAPEUR

On prend $U_0 = 0$ pour la température T_0 au point A_0 .

Les indices ' correspondent à la vapeur.

Le terme $-\int_{T_0}^T P dV$, qui correspond à la dilatation du liquide est négligeable:



$$U_A = \int_{T_0}^T m dT - \int_{T_0}^T P dV = \int_{T_0}^T m dT$$

$$U_B = U_A + L - P(u' - u)$$

$$U_B = \int_{T_0}^T m dT + L - P(u' - u)$$

$$U_C = \int_{T_0}^T m dT + (L - P(u' - u)) x$$

$$U_D = U_B + \int_T^{T_D} C_p' dT - P(u_D - u) = \int_{T_0}^T m dT + L + P u + \int_T^{T_D} C_p' dT - P u_D$$

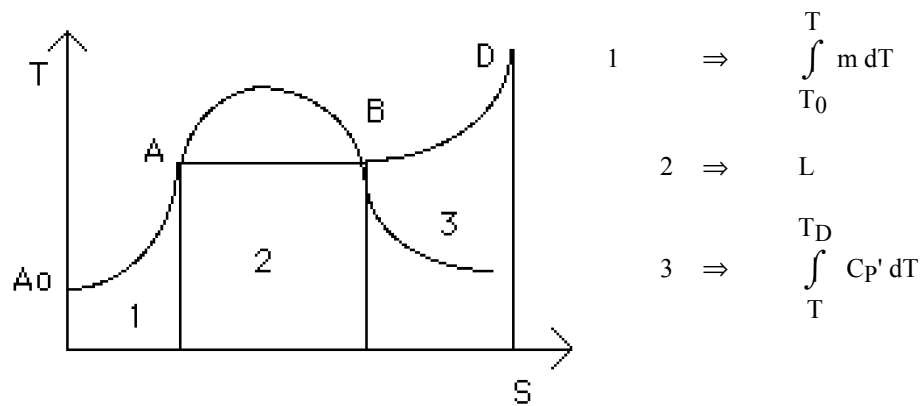
X ENTHALPIE D'UNE VAPEUR

Pour la vapeur surchauffée: $H_D = U_D + P u_D = \int_{T_0}^T m dT + L + P u + \int_T^{T_D} C_p' dT$

Cette expression ne diffère de la chaleur totale que par le terme $P u$. Celui ci est faible et peut être négligé:

$$H_D = \int_{T_0}^T m dT + L + \int_T^{T_D} C_p' dT$$

On retrouve facilement cette expression en utilisant le diagramme entropique où les aires sous-tendues par les transformations correspondent aux quantités de chaleur échangées:



$$1 \Rightarrow \int_{T_0}^T m dT$$

$$2 \Rightarrow L$$

$$3 \Rightarrow \int_T^{T_D} C_p' dT$$

XI DETENTE ADIABATIQUE D'UNE VAPEUR

Si la détente est réversible, elle est isentropique. Dans un diagramme de Mollier, entropique ou enthalpique, elle est représentée par une verticale. On peut aussi utiliser les relations et les tables de valeurs en écrivant l'égalité entre les entropies des deux états.

Par exemple, étudions le cas d'une vapeur surchauffée se détendant de façon isentropique dans une turbine, jusqu'à un état de vapeur humide, dans le diagramme enthalpique:

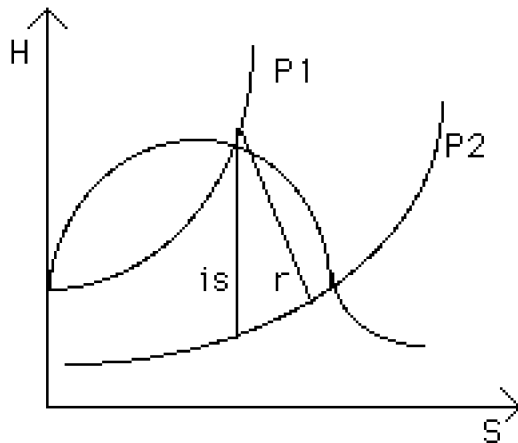
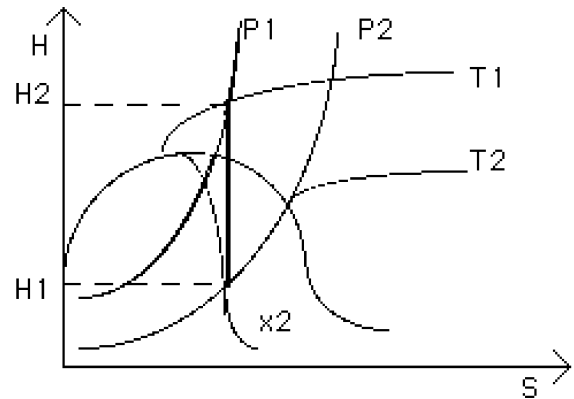
La détente est représentée par une verticale partant de l'état P_1, T_1 , et allant jusqu'à l'état P_2 .

On lit directement T_2 et x_2 .

On lit aussi directement les valeurs H_1 et H_2 et la turbine étant un système ouvert:

$$W' = H_2 - H_1$$

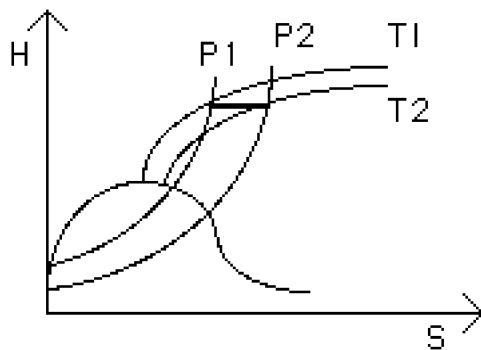
Rappelons que dans un diagramme de Mollier, les isobares et les isothermes sont confondues dans le domaine de la vapeur humide, et qu'elles divergent dans le domaine de la vapeur surchauffée. Les isothermes vont progressivement devenir des horizontales, retrouvant ainsi les propriétés des gaz parfaits.



Dans le cas d'une détente adiabatique réelle, la transformation n'est plus réversible. Elle n'est donc plus isentropique. Elle se produit à entropie croissante.

Le rendement isentropique η_S de la détente est égal au rapport entre les variations d'enthalpie de la transformation réelle ΔH_r et de la transformation isentropique ΔH_S :

$$\eta_S = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_S}$$



Rappelons qu'une détente se produisant avec laminage du fluide, telles les détentes se produisant dans une vanne, un robinet, un diaphragme, est du type Joule-Thomson, c'est à dire isenthalpique, et va être représentée, dans un diagramme de Mollier H-S par une horizontale.

Pour l'utilisation des relations et des tables de valeurs thermodynamiques, prenons l'exemple d'une détente isentropique d'une vapeur humide de titre x_1 et de température T_1 jusqu'à la température T_2 et le titre x_2 . L'égalité entre les entropies permet d'écrire:

$$\frac{L_2 x_2}{T_2} = \frac{L_1 x_1}{T_1} + m \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Enfin remarquons que, pour certaines allures de la courbe de saturation, une détente isentropique peut s'accompagner d'une surchauffe du fluide:

