

Chapitre II

Propriétés des substances pures

1. La substance pure

Une substance pure est une substance qui a une composition chimique homogène et stable. Elle peut exister sous trois états qu'on appelle phases : solide, liquide ou vapeur, selon les conditions de la température, du volume et de la pression. Le passage d'un état à un autre est appelé changement de phase, sa composition chimique est la même dans chaque phase (macroscopique) exemple: l'eau l'oxygène, l'hydrogène, etc.

2. Changement de phase

Considérons un litre d'eau (1kg) contenu (renfermé) dans un vérin constitué d'un cylindre et d'un piston de poids négligeable où la pression initiale exercée sur le cylindre est la pression atmosphérique (0.1Mpa).

Dans ce document on s'insistera aux substances qu'on peut appeler et considérer comme substances compressibles. Nous entendons par là que les effets superficiels, les effets magnétiques et les effets électriques ne sont pas significatifs lorsque nous étudions ces substances.

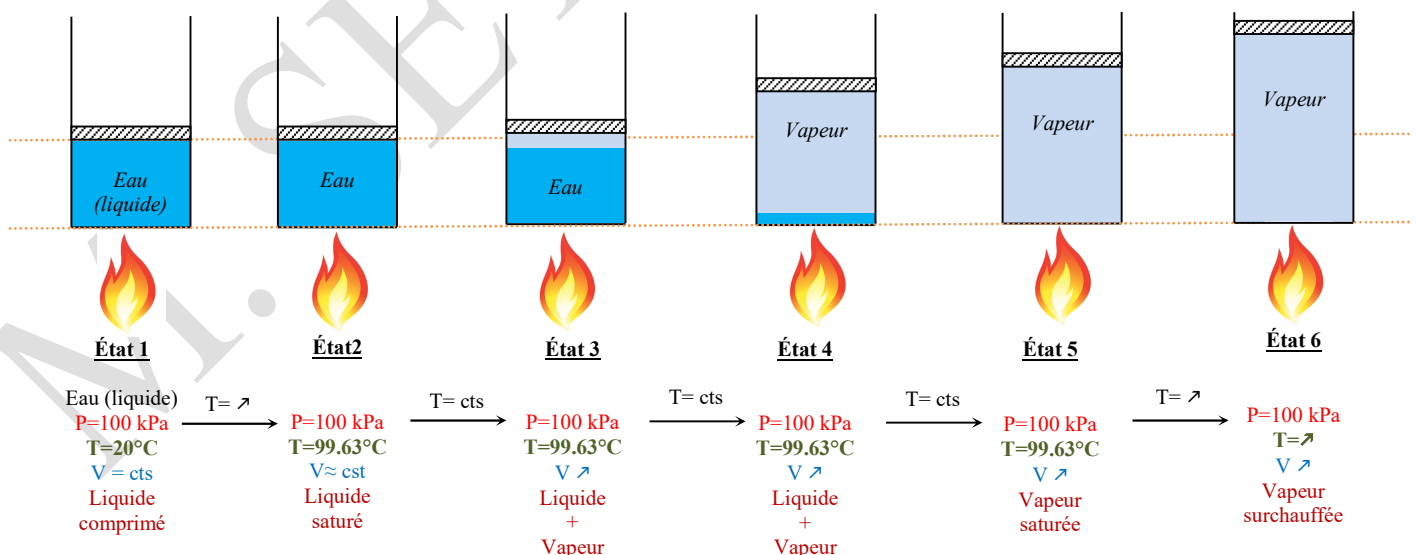


Figure II. 1 Changement de phase liquide vapeur d'une substance pure (eau) à pression constante.

À la pression de 0.1Mpa et à la température initiale de 20 °C dans le cylindre, et sous l'effet de chaleur transmise vers l'eau, la température augmente considérablement et le volume

massique augmente légèrement est la pression demeure constante. Lorsque la température atteint 99.63°C, toute addition de chaleur entraîne un changement de phase, comme la température la figure 3, cela veut dire qu'une partie du liquide devient vapeur et que, pendant cette transformation la température et la pression demeurent constante, mais que le volume massique augmente considérablement. Lorsque la dernière goutte du liquide s'est vaporisée, tout transfert de chaleur entraîne une augmentation de la température et du volume massique de la vapeur voir **figure II. 1 et Figure II. 2.**

L'expression de la **température de saturation** désigne la température à laquelle la vaporisation se produit pour une pression donnée. Quant à cette pression, elle est appelée **pression de saturation** pour la température donnée. Ainsi, pour l'eau à 99,63 °C, la pression de saturation est de 0.1MPa, et pour l'eau à 0.1 MPa, la température de saturation est de 99,63°C. Pour une substance pure, il y a une relation précise entre la pression de saturation et la température de saturation, relation illustrée par la courbe de la figure II.3. Cette courbe est appelée courbe de vaporisation **Figure II. 2.**

- À gauche de la courbe verte, on a un liquide comprimé (**Figure II. 2**).
- La courbe verte et la courbe rouge sont appelées courbes de saturation.
- Si on est sur la courbe verte donc, on a un **liquide saturé** et toutes les variables intensives sur cette courbe sont des valeurs (température de saturation, pression de saturation et volume massique de saturation) de saturation de cette substance (dans ce cas c'est l'eau), sont affectée d'un indice « *f* ».
- Entre la courbe verte et la courbe rouge on a **liquide plus vapeur**.
- Si on est sur la courbe rouge donc, on a une **vapeur saturée** et toutes les variables intensives sur cette courbe sont des valeurs (température, pression et volume massique de saturation) de saturation de cette substance (dans ce cas, c'est l'eau), sont affectée d'un indice « *g* ».
- À droite de la courbe rouge, on a une **vapeur surchauffée**.
- À la pression 22.09MPa représente la ligne MNO, nous trouvons qu'il ne se produit pas de vaporisation à température constante. On constate plutôt que le point N est un point d'inflexion avec une pente nulle ; ce point est appelé **point critique**. Au point critique les états de liquide saturé et de vapeur saturée sont identiques. La température, la pression et le volume massique au point critique sont appelés respectivement température critique, pression critique et volume critique.

Donc une substance à température T et à une pression P bien définie on a :

- À la pression P , la température de saturation est T_{sat} .
- À la température T , la pression de saturation est P_{sat} .
- Si $T < T_{\text{sat}} \Leftrightarrow$ liquide comprimé.
- Si $T > T_{\text{sat}} \Leftrightarrow$ vapeur surchauffée.
- Si $P < P_{\text{sat}} \Leftrightarrow$ liquide comprimé.
- Si $P > P_{\text{sat}} \Leftrightarrow$ vapeur surchauffée.

Cependant à une pression de 22,09 MPa représenté par la ligne MNO, nous trouvons qu'ils ne se produit pas de vaporisation à température constante. On constate plutôt que le point N est un point d'inflexion avec une pente nul; ce point est appelé **point critique** (le point N représente le point triple de l'eau où le liquide, la glace et la vapeur coexistent), les états de liquide saturé et de vapeur saturée sont identiques. La température, la pression et le volume massique au point critique sont appelés respectivement température critique pression critique et volume critique Le point critique :

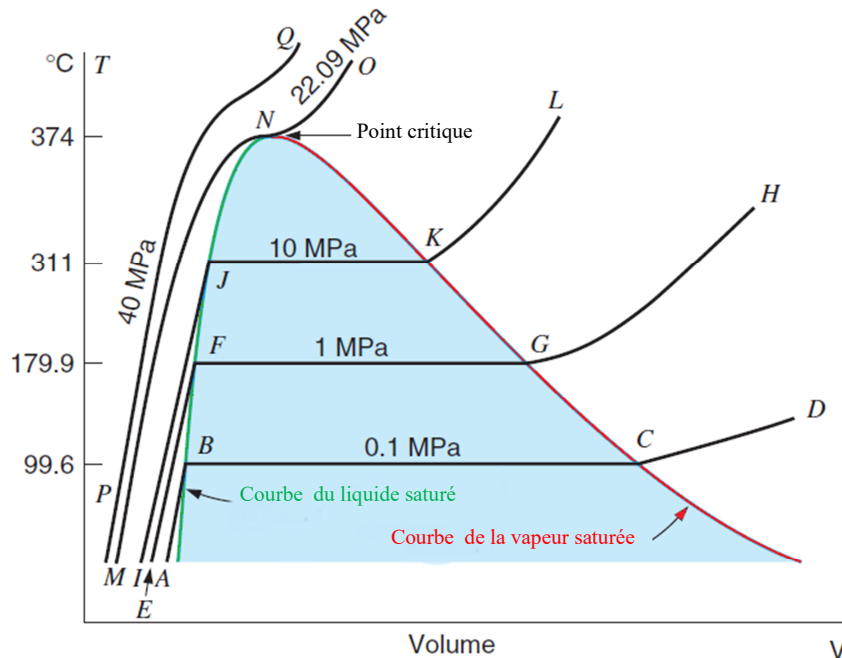


Figure II. 2 Diagramme température vapeur T-V de l'eau illustrant les phases liquides et vapeurs
(n'est pas à l'échelle).

2.1. Température de saturation

Pour la substance de l'eau on a (**Figure II. 2**) :

$$0.1 \text{ MPa} \rightarrow T_{\text{sat}} = 99.63^\circ\text{C}$$

$$1 \text{ MPa} \rightarrow T_{\text{sat}} = 179.9^\circ\text{C} \quad (100 \text{ kPa} \rightarrow T_{\text{sat}} = 99.63^\circ\text{C})$$

$$10 \text{ MPa} \rightarrow T_{\text{sat}} = 311.1^\circ\text{C}$$

Des tables on a :

$$50 \text{ kPa} \rightarrow T_{\text{sat}} = 81.3^\circ\text{C}$$

$$150 \text{ kPa} \rightarrow T_{\text{sat}} = 111.4^\circ\text{C}$$

$$10 \text{ MPa} \rightarrow T_{\text{sat}} = 311.1^\circ\text{C}$$

2.2. Diagramme pression température P-T

- 1^e cas $P < P_T$ (point triple) (Fig. II. 3, Fig. II. 4 et Fig. II. 5):
 - Si $T < T_{\text{sub}} \Leftrightarrow$ Solid
 - Si $T = T_{\text{sub}} \Leftrightarrow$ Solid-vapeur
 - Si $T > T_{\text{sub}} \Leftrightarrow$ vapeur surchauffée
- 2^e cas $P > P_T$ (point triple) (Fig. II. 3, Fig. II. 4. (a) et Fig. II. 4 (b)):
 - Si $T < T_{\text{Fusi}}$ (Fusion) $\Leftrightarrow$ Solid
 - Si $T_{\text{Fusi}} < T < T_{\text{Vap}} \Leftrightarrow$ Liquide ($T_{\text{Fusi}} < T < T_{\text{Sat}} \Leftrightarrow$ Liquide)
 - Si $T > T_{\text{Vap}} \Leftrightarrow$ vapeur surchauffée ($T > T_{\text{Sat}} \Leftrightarrow$ Liquide)

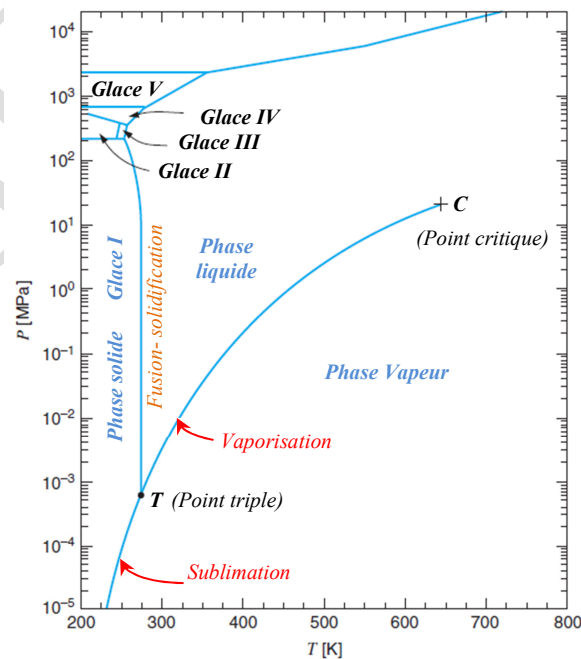


Figure II. 3 Diagramme pression température P-T de phase d'une substance pure (eau).

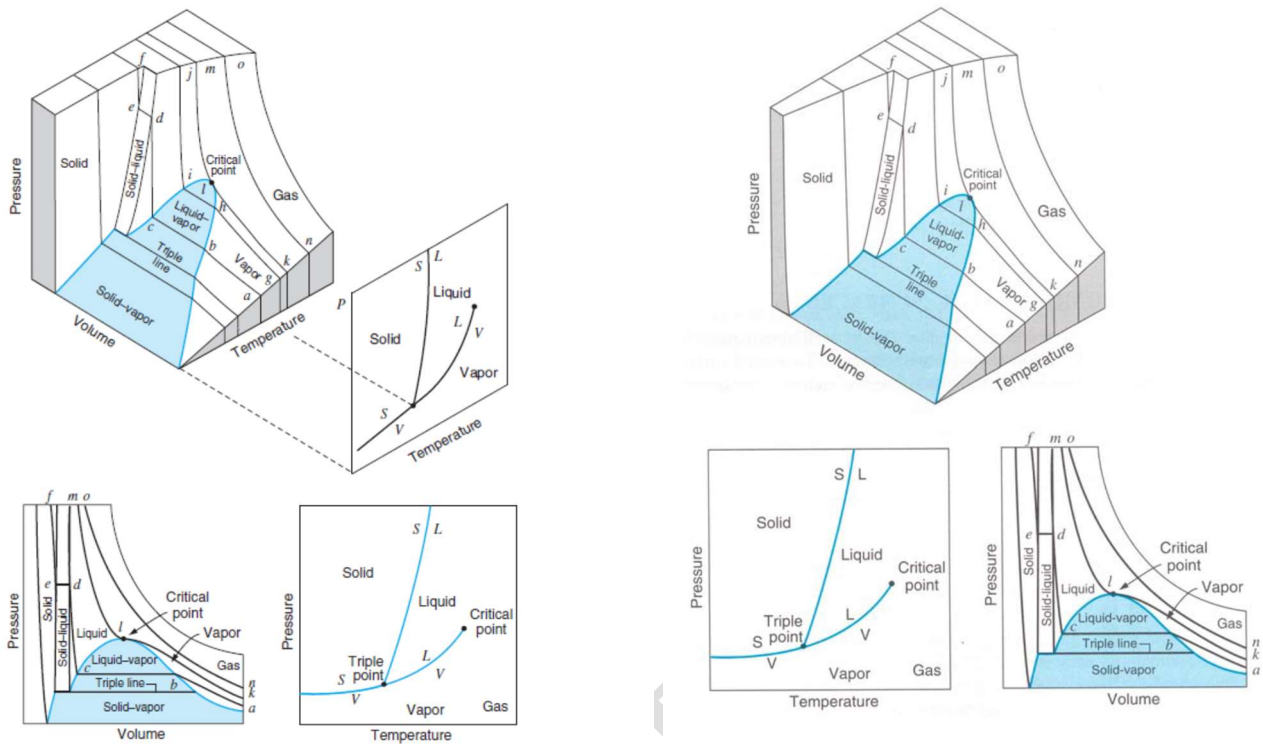


Figure II. 4 Diagramme de phase dans l'espace P-V-T (a) d'une substance qui se contracte lors de la solidification (b) d'une substance qui se dilate lors de la congélation (eau).

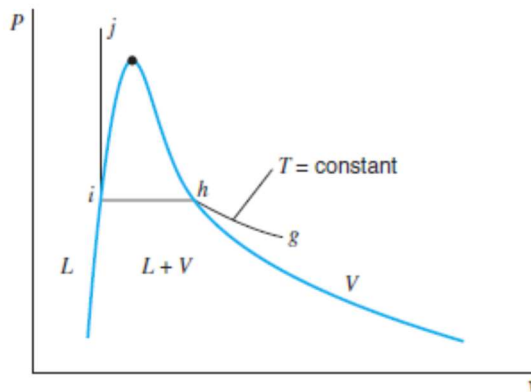


Figure II. 4 Diagramme (P-V) de phase liquide vapeur de l'eau (n'est pas à l'échelle).

3. Notion du titre

Lorsqu'une substance dans la partie mélange liquide vapeur à la température de saturation, on définit une nouvelle notion : titre de la substance, c'est un rapport de la masse de la vapeur sur la masse totale.

$$x = \frac{\text{masse vapeur}}{\text{masse totale}} = \frac{\overbrace{m_g}^{(vap)}}{\underbrace{m_g}_{(vap)} + \underbrace{m_f}_{(liq)}} \text{ Avec } (0 \leq x \leq 1)$$

x est une grandeur **adimensionnelle**
(ou grandeur sans dimension)

$$x = \frac{m_g}{m} = \frac{m_g}{m_g + m_f} \text{ Avec } (0 \leq x \leq 1)$$

Si $x = 0 \rightarrow$ liquide saturé

Si $x = 1 \rightarrow$ vapeur saturée

Si $0 \leq x \leq 1 \rightarrow$ vapeur saturée

Exemple :

Considérons un réservoir de volume V contenant un mélange de liquide et de vapeur d'une substance pure. Connaissant la température ou la pression du mélange on cherche à déterminer une relation entre le volume spécifique et le titre **volume massique**.

$$V = V_g(vap) + V_f(liq) \Leftrightarrow \underbrace{m}_{\text{Totale}} v = \underbrace{m_f}_{\text{liquide}} v_f + \underbrace{m_g}_{\text{vapeur}} v_g \quad \text{Avec : } v = \frac{V}{m} \Leftrightarrow V = v \cdot m$$

v : volume massique ou volume spécifique

$$v_f = \frac{V_f}{m_f}, \quad v_g = \frac{V_g}{m_g}$$

$$m v \left(\frac{1}{m} \right) = (m_f v_f + m_g v_g) \left(\frac{1}{m} \right) \Leftrightarrow v = \frac{m_f}{m} v_f + \frac{m_g}{m} v_g \quad \text{Avec : } m = m_f + m_g \Leftrightarrow m_f = m - m_g$$

$$\Leftrightarrow v = \frac{m - m_g}{m} v_f + \frac{m_g}{m} v_g$$

$$\Leftrightarrow v = 1 - \underbrace{\frac{m_g}{m}}_{=x} v_f + \underbrace{\frac{m_g}{m}}_{=x} v_g$$

$$\Leftrightarrow v = (1 - x) v_f + x v_g$$

$$\Leftrightarrow v = v_f + x \underbrace{(v_g - v_f)}_{=v_{fg}}$$

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

Exercice 1 :

Calculer le volume massique d'une vapeur saturée à 200 °C ayant un titre de 70 %.

Solution:

$$v = v_f + x v_{fg} = v_f + x (v_g - v_f)$$

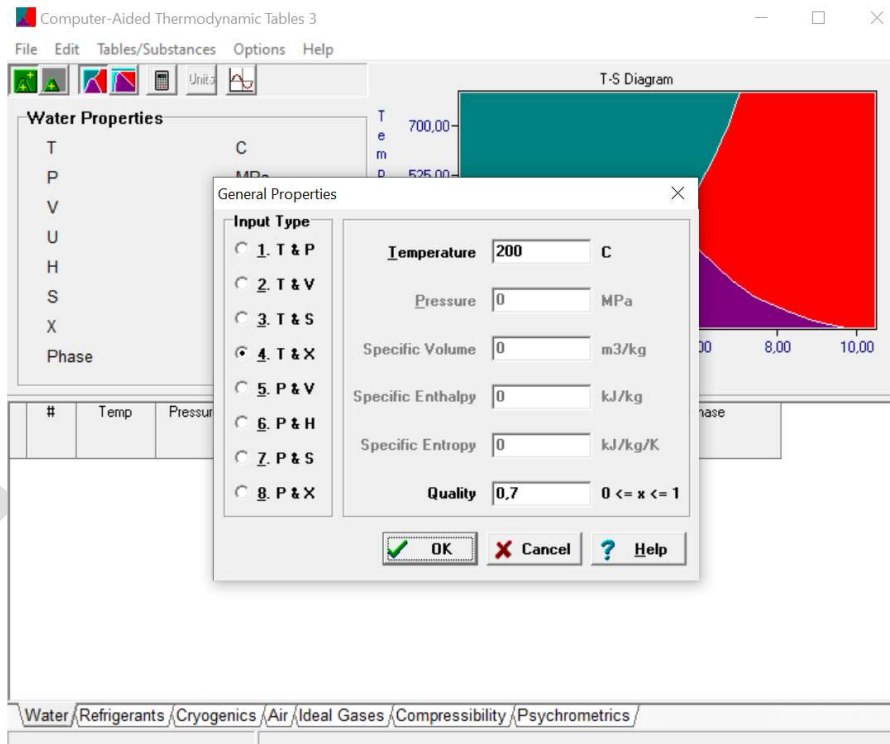
Des **tables thermodynamiques vapeur saturée de la température** on a :

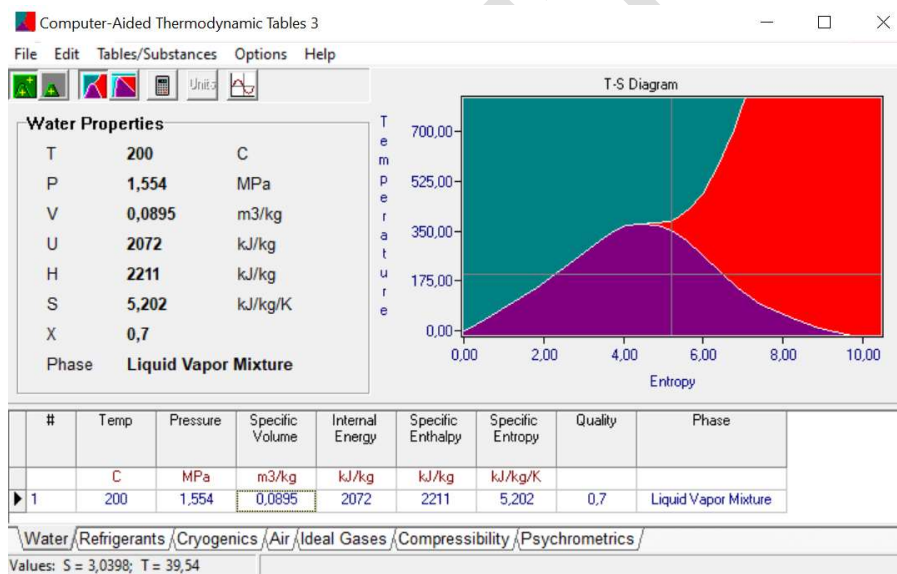
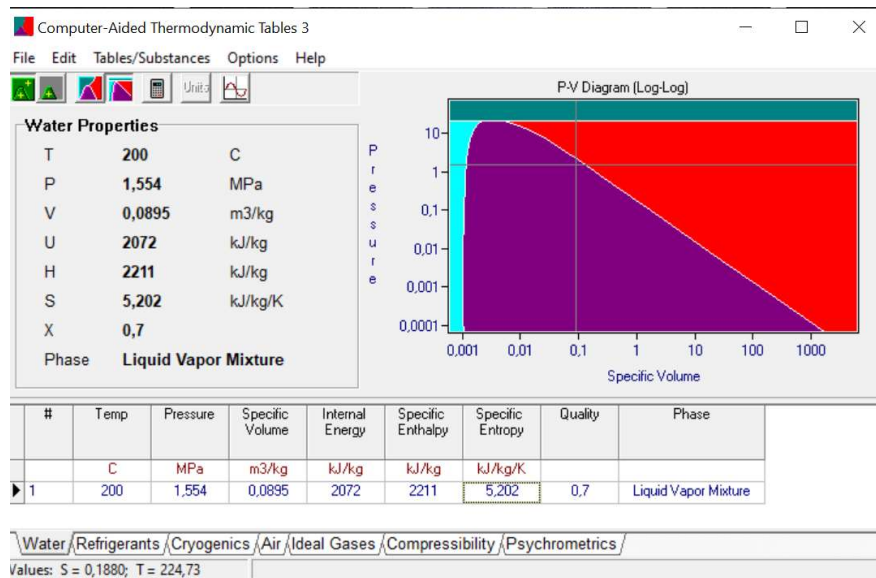
Vapeur saturée: table de la température												
Temp. °C <i>T</i>	Pres. kPa <i>P</i>	Volume massique m ³ /kg		Énergie interne kJ/kg			Enthalpie kJ/kg			Entropie kJ/kg·K		
		Liquide sat. <i>v_f</i>	Vapeur sat. <i>v_g</i>	Liquide sat. <i>u_f</i>	Évap. <i>u_{fg}</i>	Vapeur sat. <i>u_g</i>	Liquide sat. <i>h_f</i>	Évap. <i>h_{fg}</i>	Vapeur sat. <i>h_g</i>	Liquide sat. <i>s_f</i>	Évap. <i>s_{fg}</i>	Vapeur sat. <i>s_g</i>
200	1.5538	0.001 157	0.127 36	850.65	1744.7	2595.3	852.45	1940.7	2793.2	2.3309	4.1014	6.4323

$$v = (0.001\,157) + 0.7 \underbrace{(0.12736 - 0.001\,157)}_{=0.126\,203}$$

$$v = 0.894991 \approx 0.895 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Ou bien du logiciel de thermodynamique tel que **computer aided thermodynamic** voir les figures ci-dessous :





4. Équation d'état

Les propriétés d'un système thermodynamique en équilibre sont reliées aux variables thermodynamiques du système. On appelle équation d'état toute équation reliant une propriété du système à un ensemble de variables indépendantes, tel que l'équation des gaz parfaits $P V = n \bar{R} T$ est une équation d'état, où les propriétés de la matière sont représentées par l'équation d'état $f(P, V, T)$.

$\bar{R}$: est la constante universelle des gaz $\left(\bar{R} = 8.31434 \left[\frac{N \cdot m}{mol \cdot K} \right] \right)$ ou $\bar{R} \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$

R : est la constante pour les gaz particuliers $\left(R = \frac{\bar{R}}{M} \left[\frac{N \cdot m}{kg \cdot K} \right] \right)$

$$P V = n \bar{R} T \Leftrightarrow$$

On divise cette équation par M :

$$\left(P \frac{V}{n} = \bar{R} T \right) \cdot \frac{1}{M} \Leftrightarrow P \frac{V}{\underbrace{M \cdot n}_{=m}} = \frac{\bar{R}}{\underbrace{M}_{=R}} T$$

$$\Leftrightarrow P \frac{V}{\underbrace{m}_{=v}} = R T$$

$$\Leftrightarrow P V = m R T \text{ Ou } P v = R T$$

$$\Leftrightarrow P V = n \bar{R} T$$

Avec :

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol} \rightarrow M \\ n \text{ mol} \rightarrow m \end{array} \right\} \Rightarrow m = n \cdot M$$

M : Masse molaire

$$R = \frac{\bar{R}}{M}$$

4.1. Équation d'état

Dans le cas général, l'équation d'état des gaz réels s'écrit :

$$P v = Z R T$$

Où :

Z est le facteur de compressibilité :

Dans le cas des gaz parfaits est égale à un ($Z = 1$).

L'écart entre Z est l'unité de mesure : c'est l'écart entre la relation réelle et l'équation d'état et l'équation des gaz parfaits

*on peut dire qu'un gaz **est considéré comme un gaz parfait** dans le cas où la valeur Z approche l'unité dans la région de la vapeur surchauffée.* L'erreur relative entre le volume spécifique calculé à partir des tables thermodynamiques et le volume spécifique calculer en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits est représentée sur la figure (Fig. II. 5).

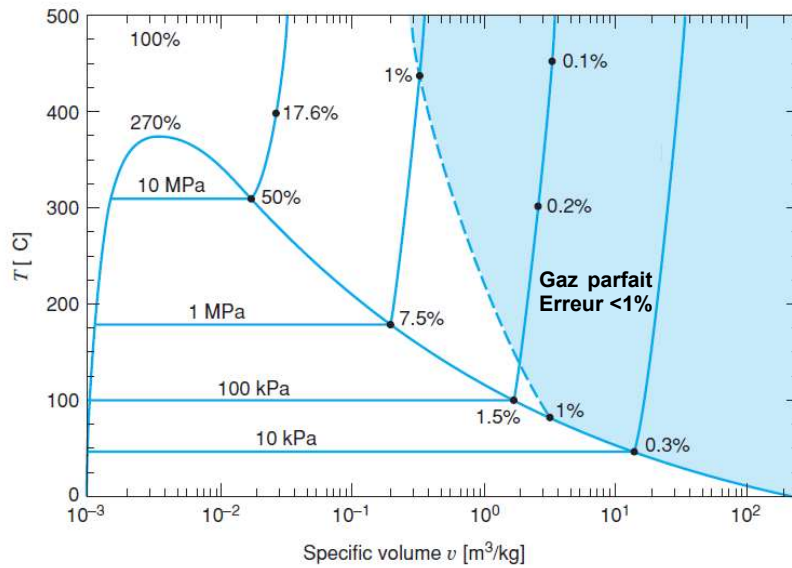


Figure II. 5 Diagramme de volume spécifique à la température pour l'eau

$$L'erreur\ relative = \frac{\text{volume massique (spécifique) réel}}{\text{volume massique (spécifique) parfait}}$$

$$L'erreur\ relative = \frac{v_{réel}}{v_{parfait}}$$

$$\text{Pression réduite : } P_r = P / P_c \quad (P_c: \text{Pression critique})$$

$$\text{Température réduite : } T_r = T / T_c \quad (T_c: \text{Température critique})$$

$$\text{Facteur de compressibilité } Z = v_{réel} / v_{parfait}$$

$$Z = \text{volume massique (spécifique) réel} / \text{volume massique (spécifique) parfait}$$

La **figure II.6** est une représentation du diagramme de compressibilité de l'azote. À partir de ce diagramme, nous observons que quel que soit la température, ***Z tend vers 1 quand la pression tend vers 0*** ($\forall T : (Z \rightarrow 1) \text{ quand la } (P \rightarrow 0)$). En effet lorsque la pression approche de zéro, le comportement de : la pression, le volume massique et la température (P - v - T) s'approche étroitement de celui déterminé par l'équation d'état des gaz parfaits. Notons aussi que, aux températures de 300 K (c'est-à-dire, de la température normale à des températures supérieures), le facteur de compressibilité est près de l'unité jusqu'aux pressions d'environ 10 MPa cela veut dire que l'équation d'état des gaz parfaits peut être utilisé pour l'azote (aussi pour l'air) dans cette région où la pression est considérable.

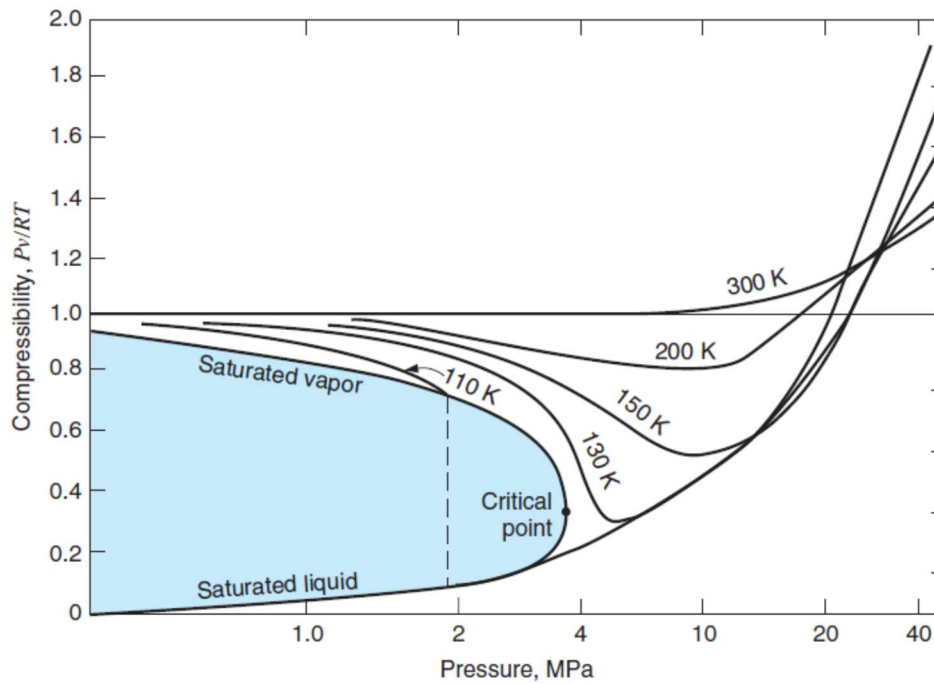


Figure II. 6 Compressibilité de l'azote.(Compressibility of nitrogen)

Exemple :

Pour un système fermé, l'équation d'état des gaz parfaits (GP) on a:

$$\left. \begin{aligned} P_1 V_1 &= m R T_1 \Leftrightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = m R \\ P_2 V_2 &= m R T_2 \Leftrightarrow \frac{P_2 V_2}{T_2} = m R \end{aligned} \right\} \Leftrightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Exercice 2 :

Un cylindre ayant un volume de 2 m³ contient de l'oxygène à une pression de 500 kPa et 25°C. Suite à fuite la pression a chuté jusqu'à 300 kPa, tandis que la température est restée à 25°C.

- Déterminer la masse de l'oxygène qui s'est échappé du cylindre au moment de la détection de la fuite (supposons que d'oxygène et un gaz parfait).

Avec : M_o est la masse molaire de l'oxygène $M_o = 16$ g/mol ou $M_{O_2} = 32$ g/mol

Exercice 3 :

Un réservoir de 0,5 m³ contient 10 kg d'ammoniac liquide et d'ammoniac vapeur en équilibre à une température de 20 °C

1. Calculer la masse de la vapeur et du liquide.
2. Calculer le volume du liquide et de la vapeur.

Solution Exo 2 :



Etat (1) :

$$\begin{aligned} V_1 &= 2 \text{ m}^3 \\ P_1 &= 500 \text{ kPa} \\ T_1 &= 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$



Etat (2) :

$$\begin{aligned} V_2 &= 2 \text{ m}^3 \\ P_2 &= 300 \text{ kPa} \\ T_2 &= 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

$$P_1 V_1 = m_1 R T_1 \Leftrightarrow m_1 = \frac{P_1 V_1}{R T_1} \text{ Avec : } R_{O_2} = \frac{\bar{R}}{M_{O_2}} = \frac{8.31434}{32} = 0.2598 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\Leftrightarrow m_1 = \frac{500 \cdot 10^3 \cdot 2}{259.8 \cdot (25 + 273.15)} = 12.90 \text{ kg}$$

$$P_2 V_2 = m_2 R T_2 \Leftrightarrow m_2 = \frac{P_2 V_2}{R T_2}$$

$$\Leftrightarrow m_2 = \frac{300 \cdot 10^3 \cdot 2}{259.8 \cdot (25 + 273.15)} = 7.74 \text{ kg}$$

$$\Delta m = 12.90 - 7.74 = -5.16 \text{ kg}$$

Solution Exo 3 :

1.

$$\Rightarrow m_g = x \cdot m_T$$

$$\begin{aligned} V &= 0.5 \text{ m}^3 \\ m &= m_T = 10 \text{ kg} \\ T &= 20^\circ\text{C} \end{aligned}$$

vap

liq

$$\text{Où : } v = v_f + x v_{fg} = v_f + x (v_g - v_f) \Leftrightarrow x = \frac{v - v_f}{v_{fg}} = \frac{v - v_f}{v_g - v_f}$$

$$x = \frac{v - v_f}{v_{fg}} = \frac{0.05 - 0.001639}{0.1477} = 0.3274 \Leftrightarrow x = 0.3274$$

Avec :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V}{m_T} \Leftrightarrow v = \frac{0.5}{10} = 0.05 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Donc :

$$m_g = x \cdot m_T \Leftrightarrow m_g = 0.3274 \cdot 10 = 3.27 \text{ kg}$$

$$\Rightarrow m_T = \underbrace{m_{liq}}_{=m_f} + \underbrace{m_{vap}}_{=m_g} \Leftrightarrow m_{liq} = m_T - m_g$$

$$\Leftrightarrow m_f = m_T - m_g \Leftrightarrow m_{liq} = 10 - 3.274 = 6.73 \text{ kg}$$

Ou bien:

$$\begin{aligned} \triangleright m_T &= \underbrace{m_{liq}}_{=m_f} + \underbrace{m_{vap}}_{=m_g} \Leftrightarrow m_{liq} = m_T - m_g \\ &\Leftrightarrow m_f = m_T - x \cdot m_T \\ &\Leftrightarrow m_f = m_T(1-x) \end{aligned}$$

Avec :

$$\begin{aligned} x &= \frac{m_g}{m_T} \Leftrightarrow m_g = x \cdot m_T \\ x &= \frac{m_g}{m_T} = \frac{m_g}{m_g + m_f} \end{aligned}$$

Donc :

$$m_{liq} = m_f = m_T(1-x) = 10 \cdot (1-0.3274) = 6.73 \text{ kg}$$

2.

$$V_f = m_f \cdot v_f = 6.73 \cdot 0.00163 = 0.0109 \text{ m}^3 \approx 0.011 \text{ m}^3$$

$$V_g = V_T - V_f = 0.5 - 0.011 = 0.489 \text{ m}^3$$

Des tables thermodynamiques de l'ammoniac

Ammoniac saturé

8

Temp. °C	Pres. abs. kPa P	Volume massique m³/kg			Enthalpie kJ/kg			Entropie kJ/kg·K		
		Liquide sat. v_f	Évap. v_{fg}	Vapeur sat. v_g	Liquide sat. h_f	Évap. h_{fg}	Vapeur sat. h_g	Liquide sat. s_f	Évap. s_{fg}	Vapeur sat. s_g
20	857.12	0.001 639	0.1477	0.1494	274.9	1186.7	1461.5	1.0434	4.0486	5.0920

Ou bien du logiciel de thermodynamique tel que *computer aided thermodynamic* voir la figure ci-dessous (ammoniac):

