

# Thermodynamique industrielle- Chap. II : Diagrammes d'état des fluides réels purs et machines thermiques à changement d'état

31 mars 2026

Dans ce chapitre nous allons étudier des diagrammes thermodynamiques de fluides réels permettant l'étude de transformations mettant en jeu un *changement d'état* du fluide.

## 1 Rappel des diagrammes connus

### 1.1 Diagramme de phase

Un diagramme de phase est un diagramme  $(P, T)$  qui représente donc l'état du composé en fonction de la pression  $P$  et de la température  $T$ . Un exemple est représenté figure 1.

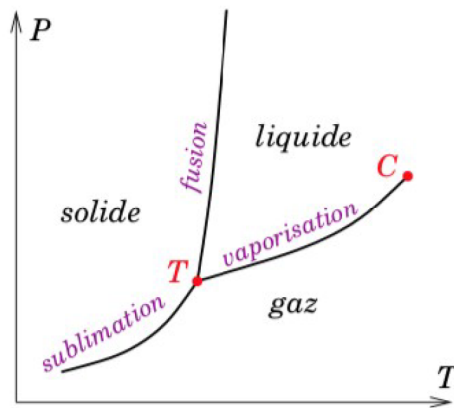


FIGURE 1 – Allure générale d'un diagramme de phase

- On y observe trois lignes de changement d'état entre les états solide, liquide et gaz. Un point sur une ligne correspond à un état de coexistence entre les deux phases.
- Il y a deux points particuliers : le premier est le point triple  $T$  où il y a coexistence des trois états de la matière. Pour l'eau  $P_T = 611 \text{ Pa}$  et  $T_T = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Le second est le point critique  $C$  au delà duquel les phases liquide et gaz sont indiscernable, on a alors un *fluide supercritique* (vidéo).

Durant le changement d'état d'un corps pur les deux états coexistent. À pression constante le changement d'état est **isotherme** et réciproquement à température constante le changement d'état est **isobare**.

Pour le changement d'état liquide-gaz, la pression de changement d'état est nommée *pression de vapeur saturante*, on peut la noter  $P_{\text{sat}}(T)$ .

Ce diagramme ne peut jamais donner d'information sur la composition d'un état diphasé (proportion de chaque phase par exemple) car le changement d'état se fait en un seul point.

## 1.2 Diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron est le diagramme  $(P, v)$  représente généralement la pression en ordonnée et le volume massique  $v = 1/\rho$  en abscisse. Un exemple est donné sur la figure 2.

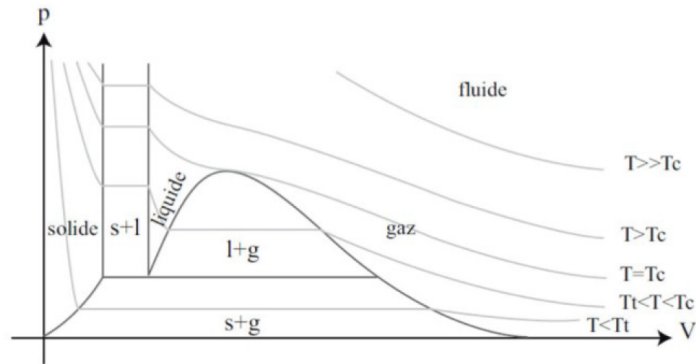


FIGURE 2 – Allure générale du diagramme de Clapeyron d'un corps pur

Cette fois ci la coexistence entre les différentes phases est représentée par des domaines ce qui va notamment permettre d'avoir des informations sur la composition d'un système diphasé.

Sur ce diagramme la température d'un point est à priori inconnue. À partir de l'équation d'état (par exemple l'équation des gaz parfaits pour un gaz) on peut tracer les **isothermes**, on voit bien sur la figure 2 que leur allure dépend énormément des domaines. On voit notamment que dans toutes les zones diphasées les isothermes sont des lignes horizontales : en effet à température fixée le changement d'état se fait à pression fixée.

Les machines thermiques étudiées marchent essentiellement avec des fluides (liquide ou gaz) ainsi on s'intéresse rarement aux équilibres impliquant le solide (figure 3).

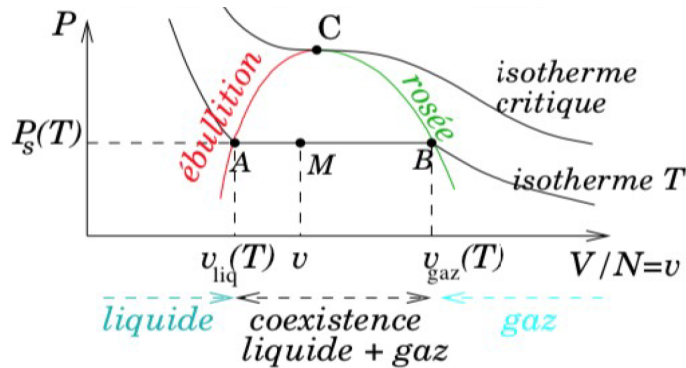


FIGURE 3 – Diagramme de Clapeyron représentant uniquement l'équilibre liquide/gaz

On définit le titre en vapeur (resp. en liquide)  $x_V$  (resp.  $x_L$ ) comme

$$x_V = \frac{m_V}{m_{\text{tot}}} \quad ; \quad x_L = \frac{m_L}{m_{\text{tot}}} \quad (1)$$

c'est la proportion massique du fluide dans l'état, ainsi  $x_V = 1$  indique que tout le fluide est gazeux. On a toujours  $x_V + x_L = 1$ .

La courbe d'équilibre liquide-gaz à la frontière de la phase liquide est appelée **courbe d'ébullition** et correspond à  $x_L = 1$ . La courbe d'équilibre L-G à la frontière du gaz est appelée **courbe de rosée** et correspond à  $x_V = 1$ .

Pour connaître la composition d'un système diphasé on utilise le **théorème des moments** (on se réfère à la figure 3)

$$x_V(M) = \frac{AM}{AB} \quad ; \quad x_L(M) = \frac{MB}{AB} \quad (2)$$

## 2 Diagramme enthalpique

### 2.1 Présentation du diagramme

On étudie toujours le diagramme d'équilibre liquide gaz d'un corps pur mais cette fois on représente la pression  $P$  en fonction de l'enthalpie massique  $h$ . On l'appelle *diagramme enthalpique* ou *diagramme des frigoristes* ou encore *diagramme de Mollier*. Un exemple est donné sur la figure 4.

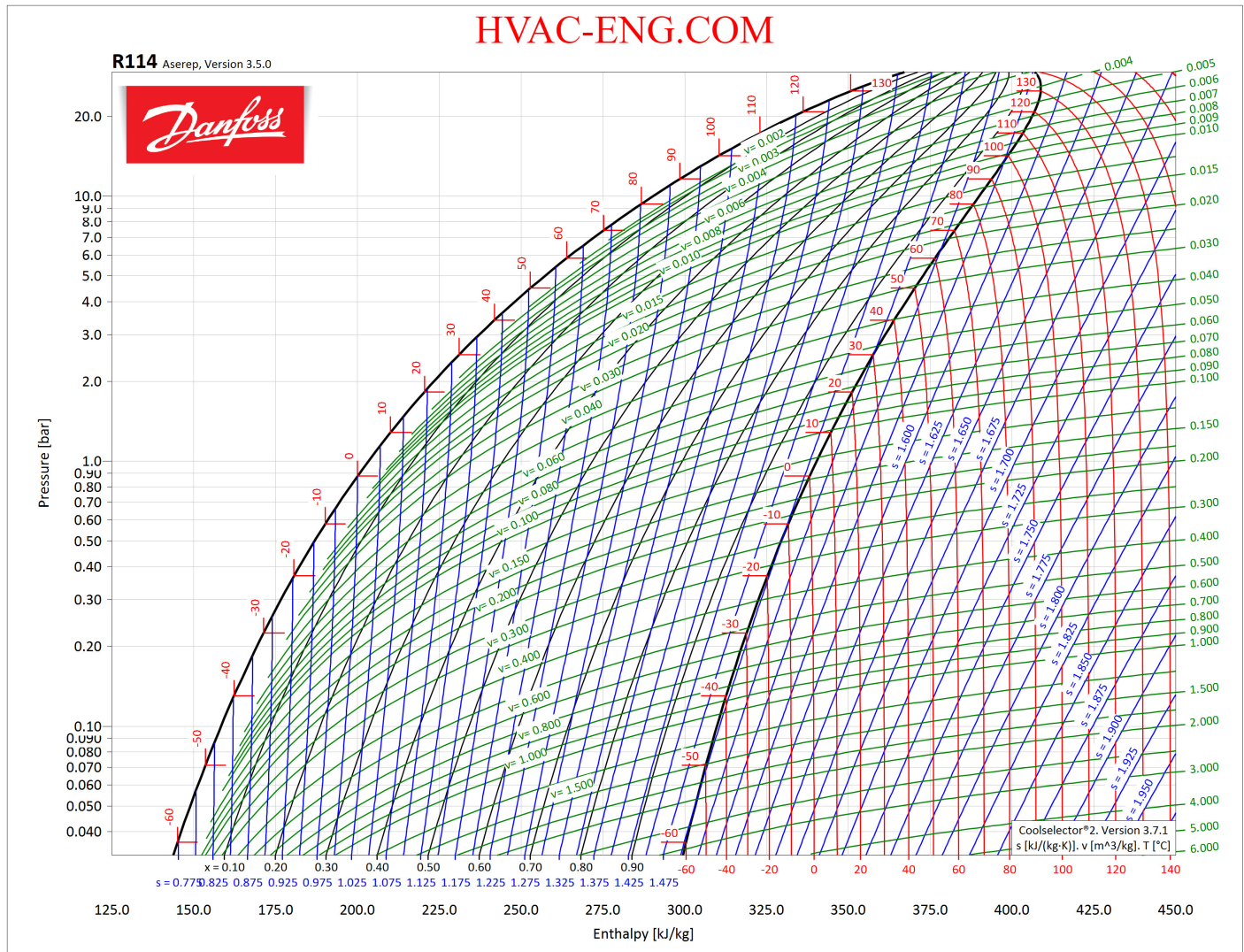


FIGURE 4 – Diagramme enthalpique du R114

On sait que l'état liquide correspond à haute pression basse température, or l'enthalpie est une fonction croissante de la température ainsi la phase liquide est à gauche de la courbe en cloche et la phase gazeuse à droite. Sous la cloche le système est diphasé, il y a équilibre liquide-gaz.

### 2.2 Différentes courbes

Ces diagrammes sont souvent très chargés en information, nous allons décrire les différentes courbes tracées.

- Les isothermes : elles sont en rouge sur la figure 4. La phase liquide est une phase condensée ainsi  $dH = c_p dT$  donc une isotherme est une ligne verticale (isenthalpe). Dans la zone d'équilibre liquide-gaz les isothermes sont horizontales car là  $T$  fixée le changement d'état se fait à pression constante. Pour un gaz parfait la loi de Joule donne

$dH = c_p dT$  et ainsi les isothermes seraient verticales dans la phase gaz, on voit ici une déviation par rapport au modèle du gaz parfait (on étudie les diagrammes des fluides *réels*).

Le long d'une isotherme, la longueur du palier sous la courbe de changement d'état correspond à l'enthalpie de changement d'état  $\Delta h_{\text{vap}}$  (appelée parfois chaleur latente) et correspond à l'énergie massique nécessaire pour vaporiser 1 kg de fluide, ou l'énergie libérée par la condensation de 1 kg de fluide.

- Les isentropiques : elles sont en bleu. Ce sont des courbes croissantes car en effet

$$dh = Tds + vdP = vdP \implies \left. \frac{dh}{dP} \right|_S = v \quad (3)$$

et  $v > 0$ .

- Il y a aussi les isochores en vert et les isotitre en noir sous la courbe de changement d'état.

**Propriété :** Le changement d'état est isobare et isotherme ainsi

$$dh = Tds + vdP = Tds \quad (4)$$

Ainsi en introduisant l'entropie massique de changement d'état  $\Delta s_{\text{vap}}$  on a

$$\Delta h_{\text{vap}} = T \Delta s_{\text{vap}} \quad (5)$$

Le théorème des moments est toujours vrai sur ce diagramme

$$x_{V,A} = \frac{h_A - h_L}{h_V - h_L} \quad (6)$$

On peut le vérifier sur l'isotitre  $x_V = 0,20$ . On a  $h_L \simeq 140 \text{ kJ/kg}$ ,  $h_V \simeq 300 \text{ kJ/kg}$  et  $h_A = 175 \text{ kJ/kg}$ . On trouve

$$x_{V,A} \simeq \frac{175 - 140}{300 - 140} = 0,21 \quad (7)$$

### 3 Diagramme entropique

On utilise parfois les diagramme température-entropie dits diagramme entropique (figure 5).

Les isentropes sont donc horizontales et les isothermes verticales. On peut toujours y appliquer le théorème des moments.

## 4 Machines thermiques à changement d'état

### 4.1 Rappels

Les machines thermiques permettent des échanges d'énergie grâce à la circulation d'un fluide à travers les différents éléments de la machine. Le système étudié est **toujours le fluide**. Ainsi le travail et la chaleur sont **positifs** lorsqu'ils sont **reçus** par le fluide et **négatifs** lorsqu'ils sont **fournis** par le fluide.

Les machines thermiques étudiées seront *dithermes* et peuvent être schématisées comme sur la figure 6. Le fluide entre donc en contact avec une source froide de température  $T_f$  et une source chaude de température  $T_c > T_f$ .

L'étude d'une machine thermique commence donc par repérer les sources thermiques, le sens des échanges thermiques et mécaniques.

On classe généralement les machines thermiques dans deux catégories :

- Les moteurs : Le but est d'apporter un travail mécanique, le fluide **fournit** donc du travail ( $w_u < 0$ ).
- Les récepteurs : Le but est de refroidir une source froide (frigo, climatiseur) ou de réchauffer une source chaude (pompe à chaleur). Pour cela le fluide **reçoit** du travail de la part de la machine.

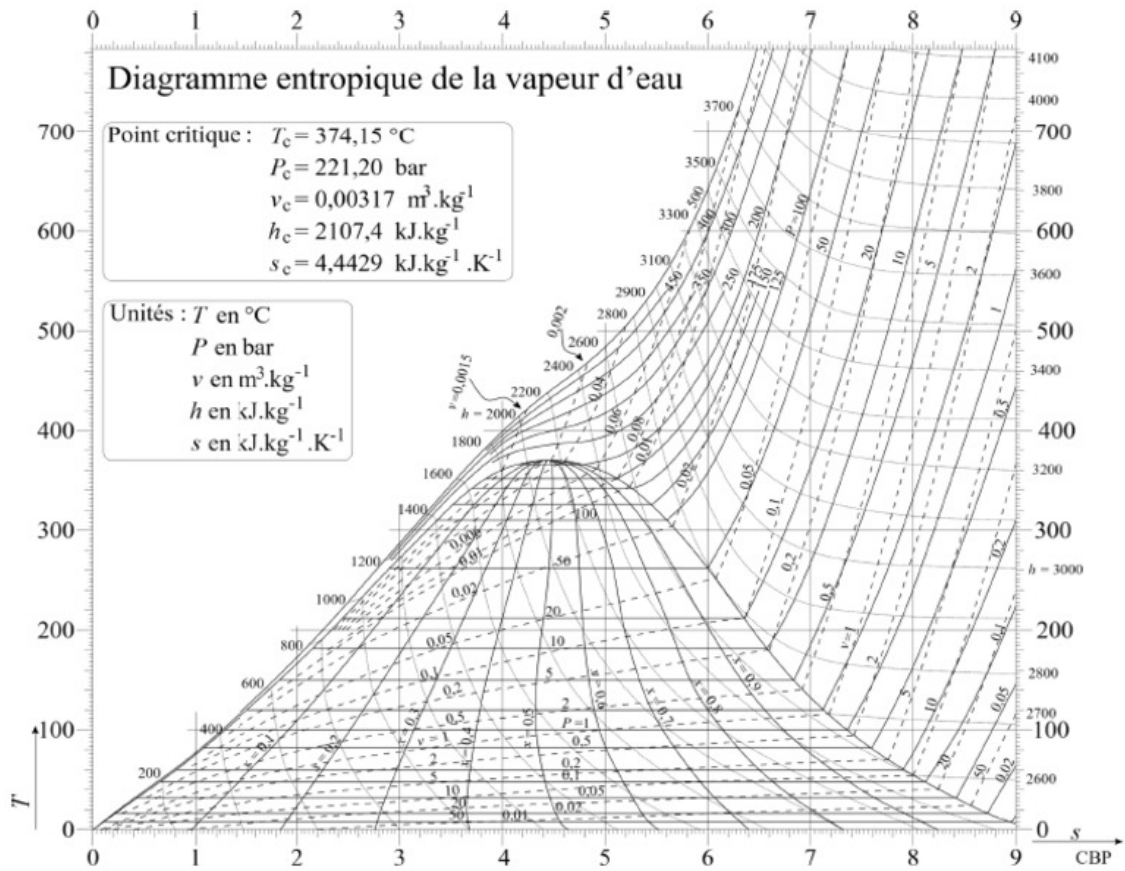


FIGURE 5 – Diagramme entropique de l'eau

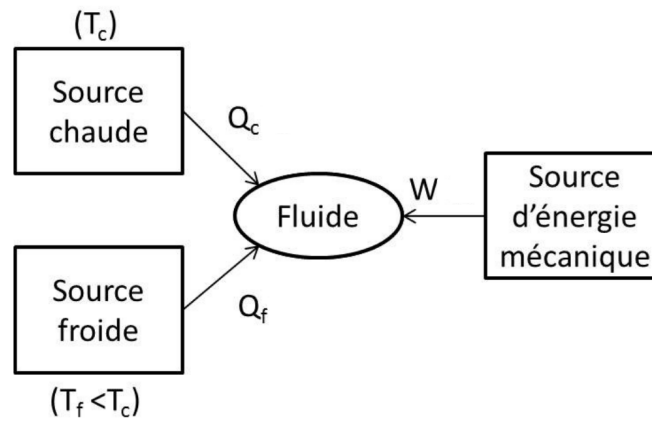


FIGURE 6 – Schéma général d'une machine thermique ditherme.

**Propriété :** On peut relier le sens de parcours du cycle d'une machine thermique dans un diagramme thermodynamique à la nature de cette machine. Si le parcours se fait dans le sens horaire la machine est un moteur, si c'est dans le sens trigonométrique la machine est un récepteur. Moyen mémotechnique : trigo-frigo.

**Définition :** Pour toutes les machines thermiques considérées on définit le **coefficient de performance (COP)** comme le rapport de *l'énergie utile* sur *l'énergie coûteuse*

$$COP = \frac{E_{\text{utile}}}{E_{\text{coûteuse}}} \quad (8)$$

Pour les moteurs on peut appeler cette quantité **rendement** et pour les récepteurs **efficacité**.

On a ainsi

- Pour un moteur le but est de donner un travail à l'extérieur, en réalisant un transfert thermique de la source chaude vers la source froide. Le fluide reçoit donc de la chaleur de la part de la source chaude et la transmet à la source froide. On a ainsi  $w_u < 0$ ,  $q_c > 0$  et  $q_f < 0$ . D'où

$$COP = \eta = \frac{|w_u|}{q_c} = \frac{-w_u}{q_c} \quad (9)$$

- Pour un réfrigérateur (ou un climatiseur) le but est de refroidir la source froide donc le fluide reçoit de la chaleur de la part de la source froide,  $q_f > 0$ . Pour cela on fournit du travail au fluide  $w_u > 0$ . Ainsi

$$COP = \frac{q_f}{w_u} \quad (10)$$

- Pour une pompe à chaleur, le but est de réchauffer la source chaude, le fluide fournit donc un transfert thermique à la source chaude,  $q_c < 0$ . Pour cela on fournit du travail au fluide  $w_u > 0$ . Ainsi

$$COP = \frac{|q_c|}{w_u} \quad (11)$$

Pour les récepteurs on a généralement  $COP > 1$ . Par exemple si  $COP = 3$  pour une pompe à chaleur, cela veut dire que pour 1 J d'énergie électrique dépensée, 3 J d'énergie thermique sont fournies à la source chaude. Cela ne n'entre pas en contradiction avec la conservation de l'énergie par une partie de cette énergie thermique a été prise à la source froide.

## 4.2 Machine frigorifique

On considère une machine frigorifique schématisée sur la figure 7.

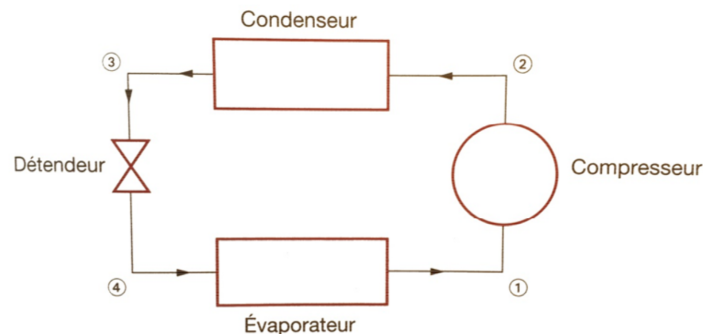


FIGURE 7 – Schéma du cycle de la machine frigorifique

Le fluide utilisé est l'isobutane R600a, alternative aux CFC. Le cycle de la machine est représenté sur le diagramme enthalpique du R600a sur la figure 8. On remarque qu'en effet le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique.

Description du cycle : Au point 1 le fluide est dans un état de vapeur saturante (sur la courbe de rosée)  $x_V = 1$  à la température  $T_f = -30^\circ\text{C}$ .

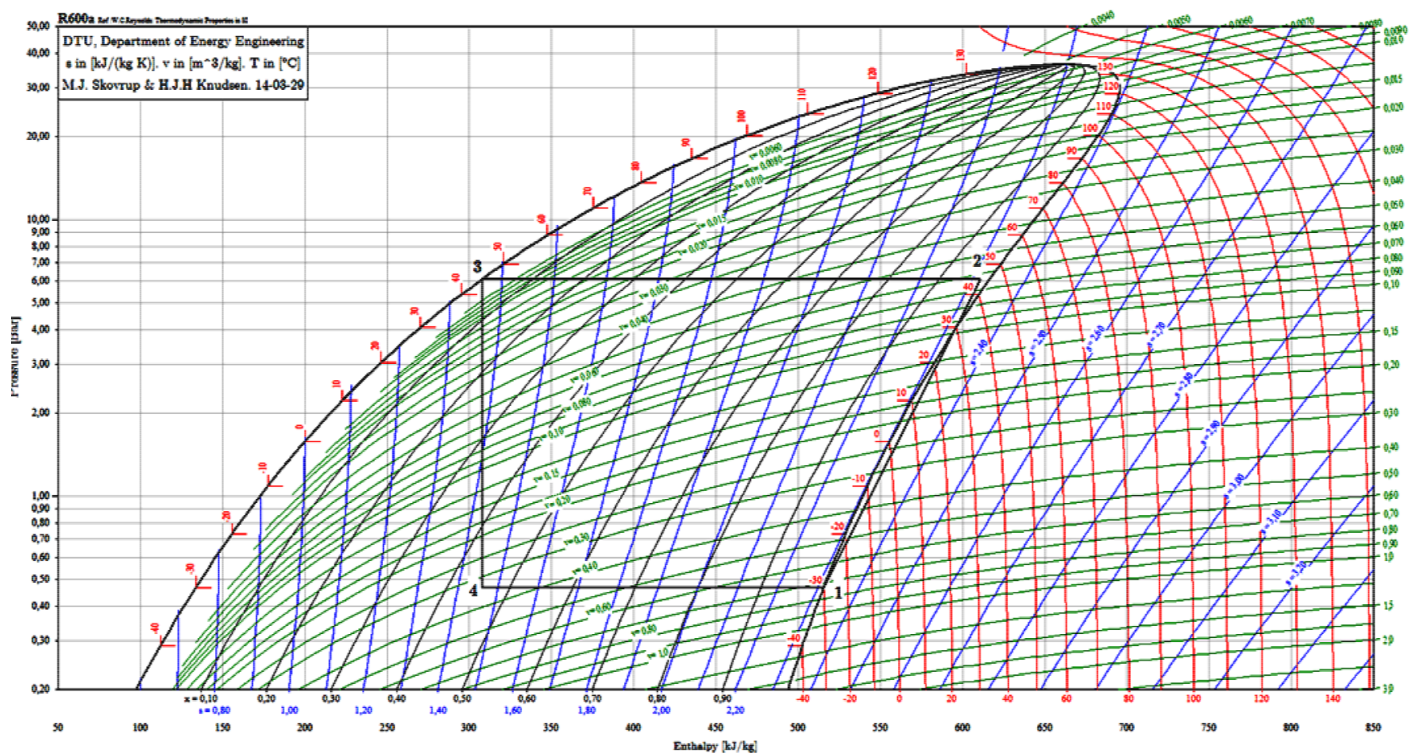


FIGURE 8 – Cycle de la machine frigorifique représenté sur le diagramme enthalpique du R600a.

- 1 → 2 Dans le compresseur, le fluide subit une transformation que l'on suppose *adiabatique et réversible*, menant à l'état 2 à la pression  $P_2 = 6$  bar. Sur le diagramme, le fluide suit l'isentrope  $s = 2,3 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  passant par un état de vapeur sèche avant de devenir diphasé. C'est l'étape où l'on dépense de l'énergie (pour compresser le fluide).
- 2 → 3 Dans le condenseur, l'évolution est isobare et le fluide change d'état sur l'isotherme  $T_c = 45^\circ \text{C}$ . Au cours de cette transformation il y a transfert thermique du fluide vers la source chaude, thermostat qui est joué par l'atmosphère de la pièce. Au point 3, le fluide est liquide (sur la courbe d'ébullition). Il y a bien condensation (passage de gaz à liquide).
- 3 → 4 Dans le détendeur il y a détente *isenthalpique* jusqu'à retourner à la même pression qu'à l'état 1, le fluide est à nouveau diphasé et on a  $x_{V,4} = 0,46$  le titre vapeur correspondant.
- 4 → 1 Transformation isobare dans l'évaporateur. Le changement d'état de liquide vers gaz est donc isotherme (il y a bien évaporation). Il y a transfert thermique de la source froide (le milieu à réfrigérer) vers le fluide. C'est la phase utile au cours de laquelle on extrait de l'énergie thermique à l'enceinte que l'on veut maintenir à basse température.

On suppose que l'écoulement du fluide dans notre machine thermique est stationnaire. Chaque élément de notre machine thermique est bien un système ouvert. On peut donc appliquer le *premier principe industriel* sur chacune des étapes de notre cycle. On cherche à calculer le **coefficient de performance** de notre machine frigorifique

$$COP = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie dépensée}} = \frac{q_f}{w_c} \quad (12)$$

en effet on cherche à **refroidir** la source froide donc  $q_f > 0$  car le fluide reçoit de la chaleur. On dépense le travail utile  $w_c$  lors de l'étape de compression.

On applique le 1er principe industriel sur l'étape 1 → 2

$$h_2 - h_1 = w_c + q_{12} = w_c \quad (13)$$

la transformation est adiabatique donc  $q_{12} = 0$ . On lit sur le diagramme

$$w_c = 611 - 516 \text{ kJ/kg} = 95 \text{ kJ/kg} \quad (14)$$

On applique le 1er principe industriel sur l'étape  $4 \rightarrow 1$

$$h_1 - h_4 = q_f \quad (15)$$

car pas de partie mobile dans le détendeur. On lit sur le diagramme et ainsi

$$q_f = 516 - 308 \text{ kJ/kg} = 208 \text{ kJ/kg}. \quad (16)$$

Finalement

$$COP = \frac{q_f}{w_c} = 2,2 \quad (17)$$

On peut comparer ce coefficient de performance à l'efficacité frigorifique de Carnot  $e_c$  qui est le coefficient de performance maximal, atteint pour un cycle entièrement *réversible* :

$$e_c = \frac{q_{f,\text{réversible}}}{w_{c,\text{réversible}}} \quad (18)$$

Dans ce cas la les premier et second principes industriels appliqués au cycle donnent

$$\Delta h = w_c + q_c + q_f = 0 \quad ; \quad \Delta s = s_e = \frac{q_c}{T_c} + \frac{q_f}{T_f} = 0 \quad (19)$$

D'où

$$q_c = -q_f \frac{T_c}{T_f} \implies w_c + q_f \left(1 - \frac{T_c}{T_f}\right) = 0 \implies q_f \left(\frac{T_f - T_c}{T_f}\right) = -w_c \quad (20)$$

On peut donc calculer l'efficacité de Carnot  $e_c$

$$e_c = \frac{q_f}{w_c} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = 3,2 \quad (21)$$

Le coefficient de performance de notre machine frigorifique est bien inférieur à celui de Carnot. Cela est du aux causes d'irréversibilité présentes dans notre cycle.

### 4.3 Machine à vapeur

On peut également utiliser les diagrammes enthalpiques pour étudier un cycle moteur. Voyons ça avec l'exemple d'une machine à vapeur. On va donc employer le diagramme enthalpique de l'eau (figure 9). Dans une machine à vapeur, l'eau suit un cycle de Rankine.

On voit déjà que le cycle se parcourant de  $A$  à  $E$  il se parcourt dans le sens horaire et qu'on a bien là le cycle thermodynamique d'un moteur. Décrivons les différentes étapes de ce cycle.

- Au point  $A$  l'eau est à l'état de liquide saturant (sur la courbe d'ébullition), à la température  $T_1 = 60^\circ\text{C}$  et à la pression  $P_1 = 0,2 \text{ bar}$ .
- $A \rightarrow B$  compression adiabatique et réversible de l'eau jusqu'à la pression  $P_2 = 15 \text{ bar}$ .
- $B \rightarrow C$  chauffage isobare de l'eau au contact de la source chaude jusqu'à la température  $T_2 = 200^\circ\text{C}$ . On a  $P_{\text{sat}}(T_2) = P_2$ , le point  $C$  étant sur la courbe d'ébullition.
- $C \rightarrow D$  vaporisation complète de l'eau au contact de la source chaude à la température  $T_2$ .
- $D \rightarrow E$  Détente adiabatique et réversible dans le cylindre du moteur jusqu'à la température  $T_1$ , on obtient un mélange diphasé liquide-vapeur.
- $E \rightarrow A$  liquéfaction totale du mélange au contact de la source froide dans le condenseur.

On cherche à calculer le rendement ou coefficient de performance du moteur qui est

$$\eta = COP = \frac{-w_u}{q_c} \quad (22)$$

Utilisons le premier et second principe industriel sur chacune des étapes du cycle afin de déterminer le rendement de notre moteur.

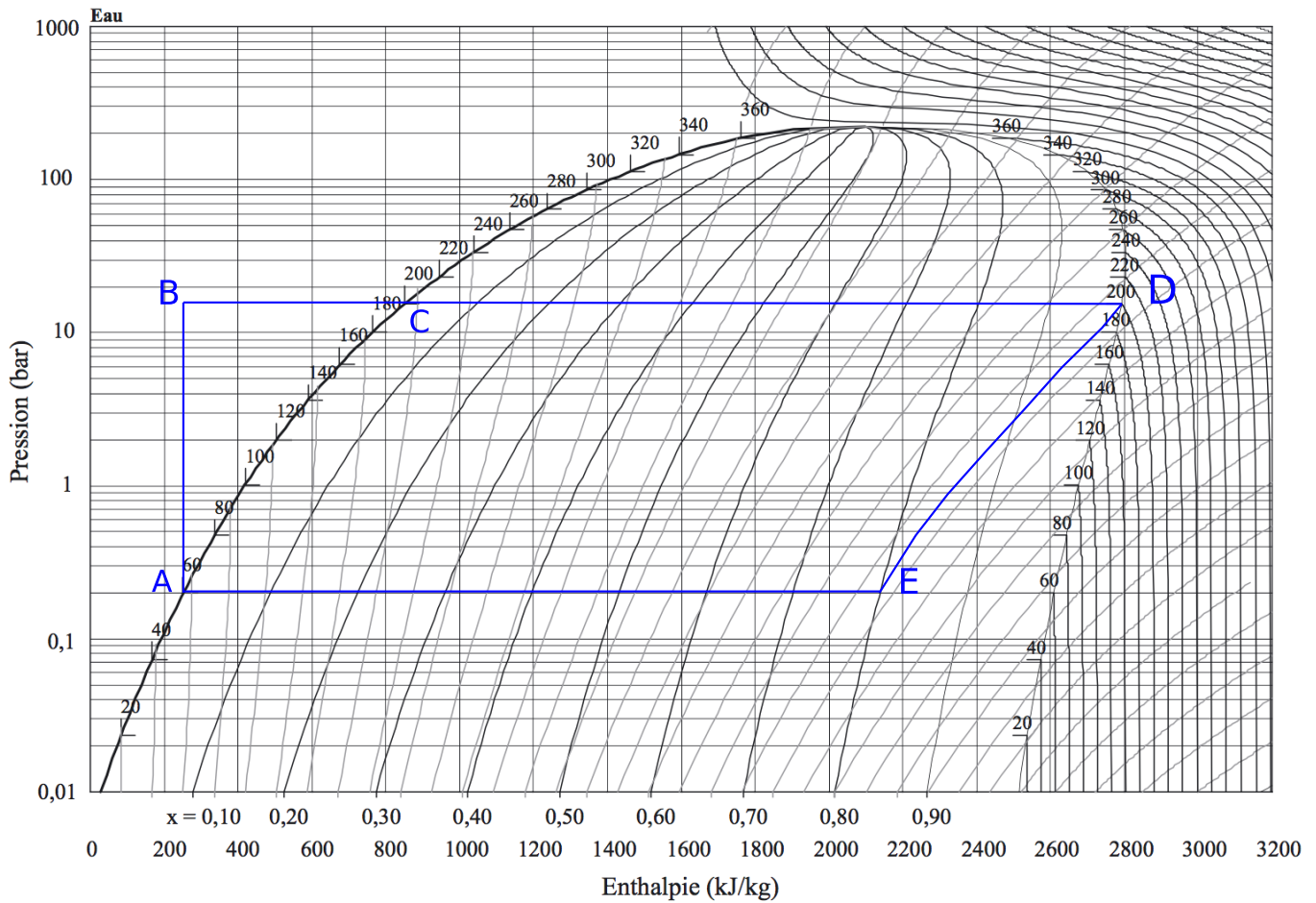


FIGURE 9 – Diagramme enthalpique de l'eau et cycle thermodynamique de la machine à vapeur.

- $A \rightarrow B$  la compression est adiabatique donc  $q_{AB} = 0$ . On voit sur le diagramme qu'elle est isenthalpe donc  $h_B - h_A = w_{AB} + q_{AB} = w_{AB} = 0$ . Cette compression ne nécessite donc pas de travail.
- $B \rightarrow C$  pas de partie mobile donc  $w_{BC} = 0$ . On a donc

$$h_C - h_B = q_{BC} = 830 - 230 \text{ kJ/kg} = 600 \text{ kJ/kg} \quad (23)$$

- $C \rightarrow D$  pas de partie mobile donc  $w_{CD} = 0$  ainsi

$$h_D - h_C = q_{CD} = 2800 - 830 = 1970 \text{ kJ/kg} \quad (24)$$

- La détente est adiabatique donc  $q_{DE} = 0$  ainsi

$$h_E - h_D = w_{DE} = 2150 - 2800 = -650 \text{ kJ/kg} \quad (25)$$

- Toujours pas de partie mobile donc  $w_{EA} = 0$  d'où

$$h_A - h_E = q_{EA} = 230 - 2150 = -1920 \text{ kJ/kg} \quad (26)$$

Le travail est fourni lors de la détente donc  $w_u = w_{DE}$ . L'énergie thermique cédée au fluide de la part de la source chaude est fournie lors des étapes  $B \rightarrow C$  et  $C \rightarrow D$  ainsi

$$q_c = q_{BC} + q_{CD} = 2570 \text{ kJ/kg} \quad (27)$$

On peut donc calculer le rendement de notre machine à vapeur :

$$\eta = \frac{-w_u}{q_c} = 0,26 \quad (28)$$

Encore une fois on peut comparer ce rendement au rendement de Carnot pour un moteur entièrement réversible. Dans ce cas là on applique les principes industriels au cycle complet pour avoir

$$\Delta h = w_u + q_c + q_f = 0 \quad ; \quad \Delta s = s_e = \frac{q_c}{T_c} + \frac{q_f}{T_f} = 0 \quad (29)$$

$$q_f = -q_c \frac{T_f}{T_c} \quad (30)$$

Ici  $T_c = T_2$  et  $T_f = T_1$ . On a donc

$$w_u + q_c \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) = 0 \implies \eta = \frac{-w_u}{q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (31)$$

Dans notre cas on a donc

$$\eta_c = 0,42 \quad (32)$$

Le rendement de notre machine à vapeur est bien inférieur à celui de Carnot. Ici c'est la transformation  $B \rightarrow C$  qui est irréversible : elle correspond à un transfert de chaleur de la source chaude vers le liquide. La transformation inverse n'est pas possible car la chaleur irait du froid vers le chaud.