

CH3 : principes de la thermodynamique, machines thermiques

Les machines thermiques sont omniprésentes :
moteur à combustible, climatiseur, pompe à chaleur, réfrigérateur..

Au labo nous disposons de deux maquettes expérimentales : un moteur de Stirling à piston, et une pompe à chaleur. Pour les modéliser, on utilise deux approches différentes :

- On isole le gaz à l'intérieur du piston dans le premier cas.
- On étudie la circulation du fluide caloporteur à travers les éléments de la machine dans le second cas.

Le point commun est l'application des principes de la thermodynamique à un système qui subit des transformations physiques (mais pas de transformation chimique pour l'instant).

1. Les 3 états du corps pur.
2. Premier principe de la thermodynamique.
3. Irréversibilité, deuxième principe de la thermodynamique.
4. Machines thermiques dithermes.
5. Changements d'état : voir poly

1.1 Etat gazeux, modèle du gaz parfait

Dans l'état gazeux, les n mol de gaz qui composent le système étudié occupent tout l'espace disponible, un volume V . On peut mesurer la pression P exercée par les chocs des molécules de gaz sur la membrane d'un capteur.

On peut mesurer la température T avec un thermomètre, appareil étalonné qui exploite la variation d'une grandeur physique en fonction de la température (thermomètre à alcool ou à résistance de platine).

Alors, dans des conditions de température et de pression pas trop extrêmes, le modèle du gaz parfait peut être utilisé :

$$PV = nRT$$

La pression doit être en Pascal Pa

La quantité de matière en mol

La température en Kelvin K

Le volume en m^3

La constante des gaz parfait est $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

1.2 Phases condensées

On appelle phases condensées les systèmes liquide ou solide.

On les considère en général incompressibles : leur masse volumique est constante $\rho = cte$.

Pour l'eau liquide $\rho_0 = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Les phases condensées (en particulier l'eau), sont caractérisés par une capacité thermique élevée : pour élever leur température d'un degré, il faut leur apporter un transfert thermique important.

Capacité thermique massique de l'eau liquide $c_0 = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

En principe, les solides sont plus denses que les liquides. L'eau fait figure d'exception.

La densité des solides et des liquides est exprimée par rapport à l'eau : $d = \rho/\rho_0$

2.1 Travail des forces de pression.

Considérons un gaz dans un piston de volume V , étanche.

On fait bouger le piston, le volume varie de dV .

Si $dV > 0$, le volume augmente, c'est une détente.

Si $dV < 0$, le volume diminue, c'est une compression.

On note S la section du piston. $dV = Sdx$.

Le système gazeux subit une force de pression extérieure :

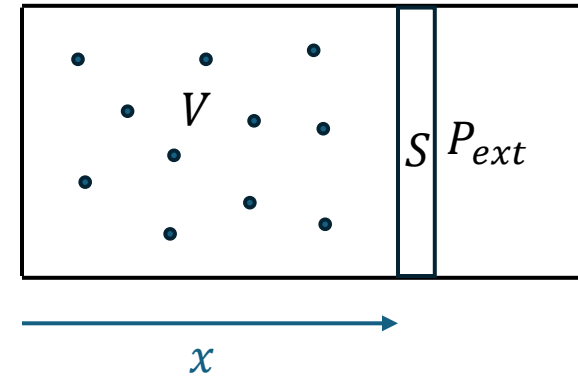
$$\vec{F}_{ext} = -P_{ext}S\vec{e}_x$$

Le travail élémentaire (pour un déplacement dx du piston) **reçu** par le système gazeux,

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl} = \vec{F}_{ext} \cdot dx \vec{e}_x = -P_{ext}Sdx = -P_{ext}dV$$

Pour une compression, $dV < 0 \Rightarrow \delta W > 0$, le gaz reçoit effectivement du travail, et cela va tendre à augmenter sa température.

Pour une détente, $dV > 0 \Rightarrow \delta W < 0$, le gaz cède en fait du travail à l'extérieur.



Pour un déplacement entre un volume initial V_i et un volume final V_F ,

$$W = - \int_{V_i}^{V_F} P_{ext} dV$$

Le travail s'exprime en joules.

2.1 Travail des forces de pression : cas particuliers

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

Si la pression extérieure est constante (évolution monobare)

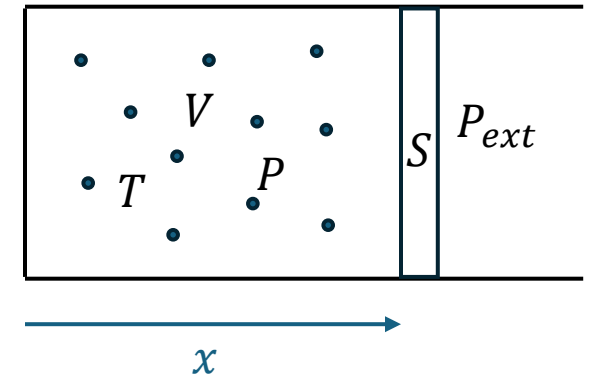
$$W = -P_{ext}(V_F - V_I)$$

Si la transformation est lente, l'équilibre mécanique est assuré tout le long : $P = P_{ext}$.

Si de plus, l'équilibre thermique avec l'extérieur est assuré, la transformation est isotherme, $T = cte$.

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Si le volume est constant (évolution isochore), $dV = 0$ et $W = 0$



2.2 Transfert thermique

Considérons le système « intérieur d'une habitation ».

Il **reçoit** de multiples transferts thermiques au cours d'une journée :

$Q_{chauffage} > 0$ transfert thermique apporté par les radiateurs, la cheminée, le poêle..

$Q_{conduction\ parois}$ est le transfert thermique qui passe à travers les murs et fenêtre fermées, il est positif si il fait plus chaud dehors $T_{ext} > T$, et négatif si $T_{ext} < T$.

$Q_{convection}$ est le transfert thermique dû aux entrées et sorties d'air (VMC, clim, fenêtres ouvertes, fuites à travers les joints de fenêtres... Son signe dépend bien sûr de la température de l'air entrant ou sortant..

$Q_{rayonnement\ solaire} > 0$ à travers les vitres.

Le transfert thermique s'exprime en Joules. Il est l'intégrale temporelle de la puissance thermique en Watts. Entre deux instants t et $t + dt$, le transfert thermique élémentaire reçu est $\delta Q = P(t)dt$. Entre deux instants t_i et t_f , $Q = \int_{t_i}^{t_f} P(t)dt$.

Il n'y a pas vraiment de formules de transfert thermique à connaître, sauf peut être le chauffage électrique (effet Joule). Pendant un court instant dt , le chauffage électrique donne $\delta Q_{elec} = UI dt = RI^2 dt$ au système, avec U la tension, I le courant, R la résistance électrique.

2.3 Energie interne, enthalpie

Tout système thermodynamique possède une énergie interne U , qui correspond à son énergie mécanique microscopique.

Dans le modèle du gaz parfait, les interactions entre molécules sont négligées, l'énergie interne se réduit alors à l'énergie cinétique microscopique, c'est-à-dire à l'énergie d'agitation thermique, représentée par la température T .

U dépend donc seulement de T .

Pour les phases condensées, les forces d'interactions entre molécules sont importantes et assurent la cohésion du système. Mais dans le modèle incompressible, l'énergie potentielle microscopique varie très peu, car les distances entre molécules voisines restent les mêmes. On considèrera donc que U dépend seulement de T , sauf changement d'état.

Dans le cas général, l'énergie interne est une fonction d'état extensive, qui dépend de toutes les variables d'état macroscopique du système (T, P, V, n , altitude z ...). Pour les exercices au programme, U dépend seulement de T .

On définit l'enthalpie d'un système $H = U + PV$

L'énergie interne et l'enthalpie sont extensives. Pour un corps pur elles sont proportionnelles à n .

2.4 Capacité thermique

La capacité thermique d'un système est l'énergie qu'il faut lui fournir pour élever sa température d'un degré (Celsius ou Kelvin). Unité $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

On distingue deux capacités thermiques : celle à volume constant et celle à pression constante.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ et } C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Leur rapport est $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ toujours plus grand que 1.

$$\begin{aligned} \text{Pour les gaz parfaits, } H = U + nRT \Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \Rightarrow C_P = C_V + nR \Rightarrow \frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V} \Rightarrow \gamma = 1 + \frac{nR}{C_V} \\ C_V = \frac{nR}{\gamma-1} \text{ et } C_P = \gamma C_V = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \end{aligned}$$

La valeur du γ dépend du type de gaz : monoatomique, diatomique ...

Pour les phases condensées, c'est plus simple : le terme PV est négligeable.

$C_P \approx C_V$ donc on ne les distingue pas et on note C

Les tables thermodynamiques fournissent les capacités thermiques massiques c en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Les capacités thermiques permettent d'exprimer les variations d'énergie interne et d'enthalpie :

$$\Delta U = C_V \Delta T ; \Delta H = C_P \Delta T ; dU = C_V dT ; dH = C_P dT$$

2.5 Premier principe

Pour un système fermé subissant une transformation,

$$\Delta E = W + Q$$

Avec $E = E_m + U$ l'énergie totale, somme de l'énergie mécanique macroscopique et de l'énergie interne.

W le travail des forces non conservatives

Q le transfert thermique

Dans la plupart des situations, le terme d'énergie mécanique macroscopique est négligeable, et le travail se limite à celui des forces de pression.

On utilisera donc directement $\Delta U = W_{\text{pression}} + Q$.

Pour une transformation sous pression constante, $W_{\text{pression}} = -P\Delta V$, et le premier principe prend la forme

$$\Delta H = Q$$

Pour une transformation infinitésimale on écrit $dU = \delta W + \delta Q$ et $dH = \delta Q$

Le d est réservé aux fonctions d'état, et δ est réservé aux termes de transfert.

3.1 Irréversibilité

La diffusion thermique se fait du chaud vers le froid, et mène à un équilibre thermique : exemple de la casserole initialement chaude à la température T_1 , dans une cuisine à la température T_0 . A l'état final, la casserole et la cuisine sont à l'équilibre thermique à une température très légèrement supérieure à T_0 .

Imaginons la transformation inverse : la casserole et l'air ambiant sont à la température T_0 à l'état initial. L'air ambiant donne de l'énergie à la casserole qui se réchauffe jusqu'à la température T_1 .

Cette deuxième transformation respecte le principe de conservation de l'énergie (c'est-à-dire le premier principe). Pourtant, elle est absurde.

Le deuxième principe de la thermodynamique vient interdire ce genre de transformation, en introduisant une nouvelle fonction d'état du système : l'entropie S .

3.2 2^{ème} principe de la thermodynamique

La variation d'entropie d'un système fermé homogène lors d'une transformation infinitésimale est définie par la relation suivante, appelée identité thermodynamique :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

avec U l'énergie interne du système, T sa température, P sa pression et V son volume.

Le second principe affirme que

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

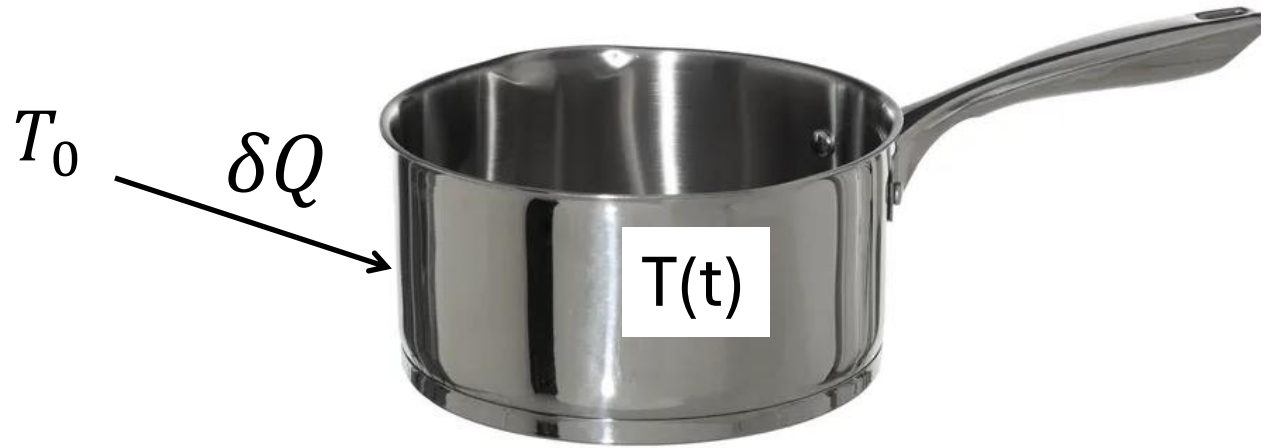
Avec δQ le transfert thermique reçu par le système, et T_{ext} la température extérieure.

Autre formulation :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

Avec $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ l'entropie échangée au cours de la transformation infinitésimale, et δS_c l'entropie créée, qui vérifie $\delta S_c \geq 0$.

3.3 Exemple de la casserole : transformation infinitésimale



On suppose que $T(t) > T_0$.

Montrons que $\delta Q < 0$ à l'aide des deux principes de la thermodynamique.

La casserole est une phase condensée : son volume est constant (on néglige la dilation thermique).

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{\delta Q}{T}$$

Premier principe : $dU = \delta Q$

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{\delta Q}{T_0}$$

$$\delta S_c = dS - \delta S_e = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$T > T_0 \Rightarrow \frac{1}{T} < \frac{1}{T_0} \Rightarrow \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} < 0$$

$$\delta S_c \geq 0$$

$$\Rightarrow \delta Q \leq 0$$

3.3 Exemple de la casserole : transformation complète



Pour une transformation complète, le deuxième principe s'écrit

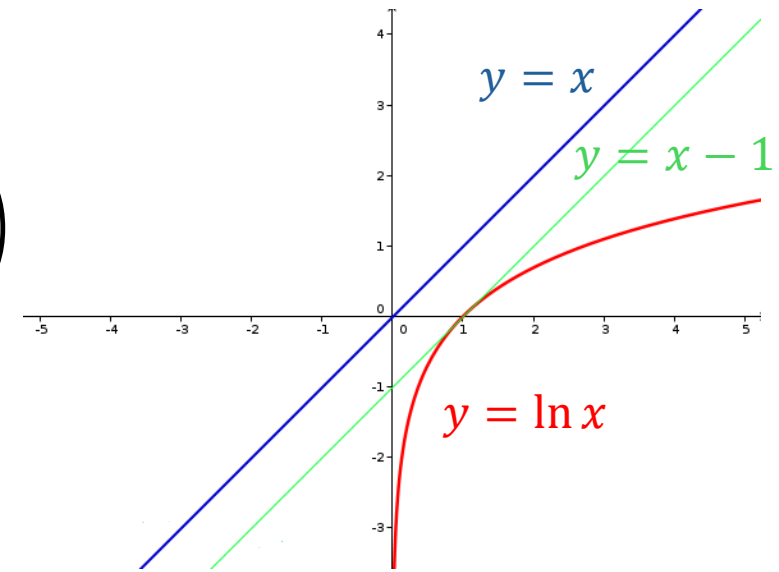
$$\Delta S = S_e + S_c$$

$$\Delta S = \int_{T_I}^{T_F} dS = \int_{T_1}^{T_0} \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C dT}{T} = C \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right)$$
$$S_e = \frac{Q}{T_{ext}} = \frac{\Delta U}{T_0} = \frac{C(T_0 - T_1)}{T_0}$$

Montrons qu'on a bien $S_c \geq 0$

Posons $x = \frac{T_1}{T_0}$

$$S_c = \Delta S - S_e = C \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right) - C \left(1 - \frac{T_1}{T_0} \right)$$
$$S_c = C(x - 1 - \ln x) > 0$$



3.4 Loi de Laplace

Cette loi est utilisable pour les transformations de gaz parfait, adiabatiques et réversibles.

Exprimons la variation d'entropie d'un gaz parfait : l'identité thermo donne

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$
$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Pour une transformation adiabatique et réversible $\Delta S = S_e + S_c = 0$, la transformation est isentropique.

$$\Delta S = 0 \Rightarrow \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 0 \Rightarrow \ln \left(\frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \right) = 0$$

On obtient $T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}$ ce qu'on écrit aussi $TV^{\gamma-1} = cte$

3.4 Loi de Laplace

$TV^{\gamma-1} = cte$ en variables T, V

Passons en variables P, V : $T = \frac{PV}{nR} \Rightarrow \frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = cte \Rightarrow PV^{\gamma} = cte'$

Passons en variables P, T : $T \left(\frac{nRT}{P} \right)^{\gamma-1} = cte \Rightarrow T^{\gamma} P^{1-\gamma} = cte''$

Ces trois formulations sont à connaître.

3.3 Irréversibilité

L'entropie créée S_c apparait comme une mesure de l'irréversibilité d'une transformation. Quelles sont les causes principales d'irréversibilités ?

- Frottements mécaniques
- Mélanges
- Contacts thermiques de corps de températures différentes (diffusion thermique)
- Détentes ou compressions brutales

4. Machines thermiques dithermes

4.1 Thermostats ou sources

On appelle **thermostat** un système thermodynamique de **capacité thermique infinie** : quelle que soit le transfert thermique qu'on lui fournit, sa température peut être considérée constante. En pratique il s'agit de très gros systèmes, comme un lac, un cours d'eau, ou l'atmosphère.

Les thermostats sont souvent utilisés comme **source d'énergie gratuite** (par exemple on ouvre la fenêtre la nuit pour refroidir un logement en été, hors canicule nocturne..).

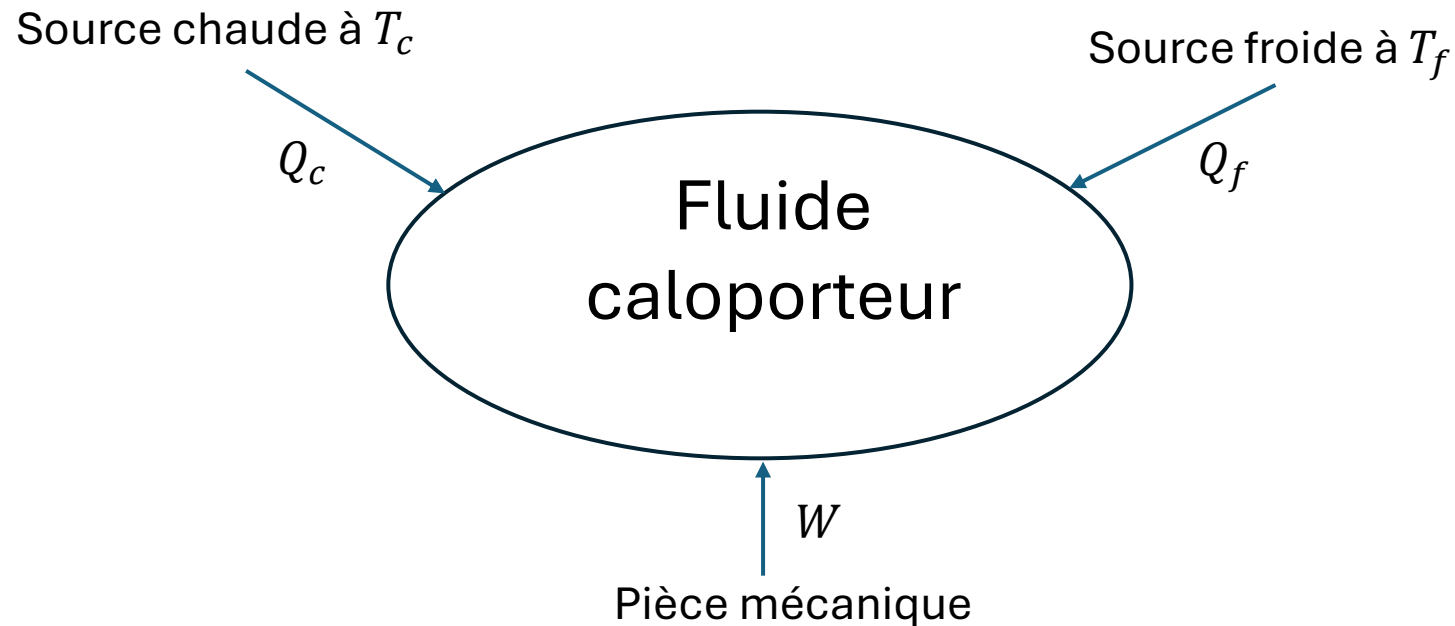
On rêverait de concevoir des machines qui exploitent les thermostats, par exemple on pourrait imaginer prélever de l'énergie à l'eau de mer en la refroidissant et ainsi satisfaire nos besoins en énergie tout en limitant le réchauffement marin. Mais cela n'a jamais fonctionné. D'un point de vue théorique, le second principe l'interdit.

Il faut au moins deux sources : la source chaude de température T_C et la source froide de température T_F .

4.2 Principes de la thermo appliqués à un cycle ditherme

Considérons un système thermo constitué d'un fluide caloporteur subissant une transformation cyclique comportant 3 étapes : une étape en contact thermique avec la source chaude, une en contact thermique avec la source froide et une au cours de laquelle le fluide reçoit du travail mécanique.

Lors d'un cycle complet, le système revient à son état de départ (Température, pression, ..) et donc ses fonctions d'état U, H, S aussi.



4.3 Les grands types de machine thermique

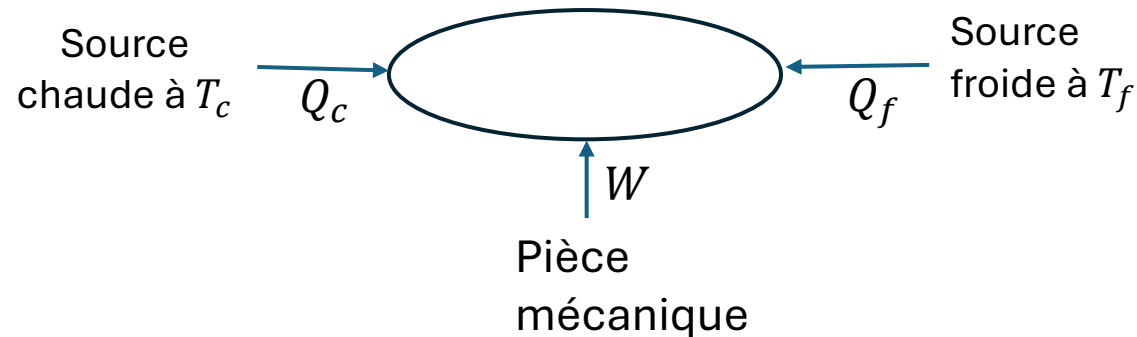
Les machines de type moteur utilisent la combustion pour créer un travail mécanique récupérable. Exemples : véhicule (voiture, avion, bateau..), centrale thermique, centrale nucléaire.

Les machines réceptrices utilisent du travail mécanique pour créer des transferts thermiques contre-nature : réchauffer la source chaude et refroidir la source froide. Si l'objectif est de refroidir la source froide, c'est une machine frigorifique (frigo, clim) et si l'objectif est de chauffer la source chaude c'est une pompe à chaleur.

Aujourd'hui les pompes à chaleur air-air peuvent fonctionner en climatiseur l'été. Elles sont qualifiées de « réversibles » dans le commerce. Ce mot réversible a un sens différent de celui du second principe de la thermodynamique.

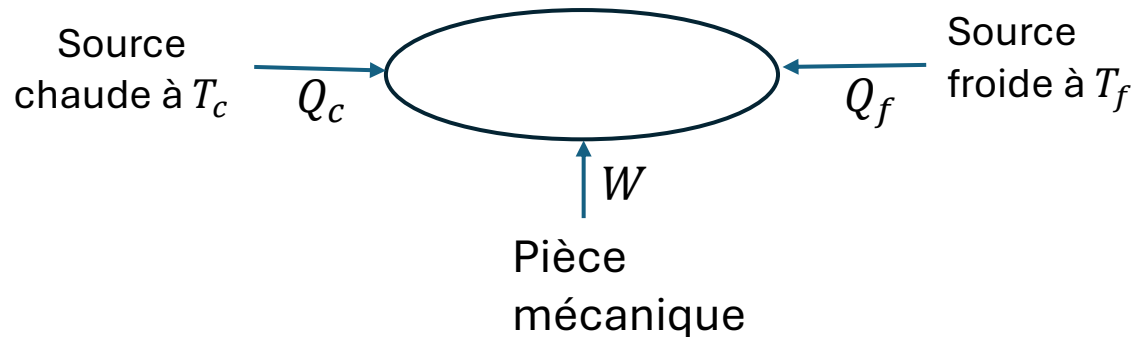
4.4 Coefficient de performance

Type de machine	Grandeur utile	Grandeur coûteuse	Coefficient de performance
Moteur thermique			
Pompe à chaleur			
Machine frigo			



4.4 Coefficient de performance

Type de machine	Grandeur utile	Grandeur coûteuse	Coefficient de performance
Moteur thermique	$W < 0$	$Q_c > 0$	$-\frac{W}{Q_c}$
Pompe à chaleur	$Q_c < 0$	$W > 0$	$-\frac{Q_c}{W}$
Machine frigo	$Q_f > 0$	$W > 0$	$\frac{Q_f}{W}$



4.5 Principes de la thermo appliqués à un cycle ditherme

1^{er} principe :

$$\Delta U = W + Q_c + Q_f$$

Au cours d'un cycle, U revient à sa valeur de départ donc $\Delta U = 0$

$$W + Q_c + Q_f = 0$$

2^{ème} principe :

$$\Delta S = S_{e,\text{source chaude}} + S_{e,\text{source froide}} + S_c = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c$$

Au cours d'un cycle, S revient à sa valeur de départ donc $\Delta S = 0$

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c = 0$$

4.6 COP_{max} pour un moteur thermique.

$$\begin{aligned} Q_c + Q_f + W &= 0 \Rightarrow 1 + \frac{Q_f}{Q_c} + \frac{W}{Q_c} = 0 \\ \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c &= 0 \Rightarrow \frac{T_f}{T_c} + \frac{Q_f}{Q_c} + \frac{S_c T_f}{Q_c} = 0 \\ COP &= -\frac{W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{S_c T_f}{Q_c} \\ COP &\leq 1 - \frac{T_f}{T_c} = COP_{max} \end{aligned}$$

Le maximum de rendement est obtenu dans le cas réversible $S_c = 0$. Dans ce cas, on dit que c'est un moteur de Carnot.

Ce COP est plus élevé si T_c et T_f sont très différentes.

Attention : bien exprimer les températures en Kelvin dans les applications numériques car les deux températures sont en quotient et non en différence !

4.7 COP_{max} pour une pompe à chaleur

On peut montrer de la même façon qu'il est obtenu dans le cas réversible $S_c = 0$.

On a donc $W + Q_c + Q_f = 0 \Rightarrow W = -Q_c - Q_f$

$$\text{et } \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} = -\frac{Q_f}{T_f}$$

$$COP_{max} = -\frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_c + Q_f} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Ce COP est plus élevé si les deux températures sont proches.

On peut laisser les températures en °C au dénominateur car soustraction, mais au numérateur, T_c doit être exprimée en Kelvin !

4.8 COP_{max} pour une machine frigorifique

On peut montrer de la même façon qu'il est obtenu dans le cas réversible $S_c = 0$.

On a donc $W + Q_c + Q_f = 0 \Rightarrow W = -Q_c - Q_f$

et $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} = -\frac{Q_f}{T_f}$

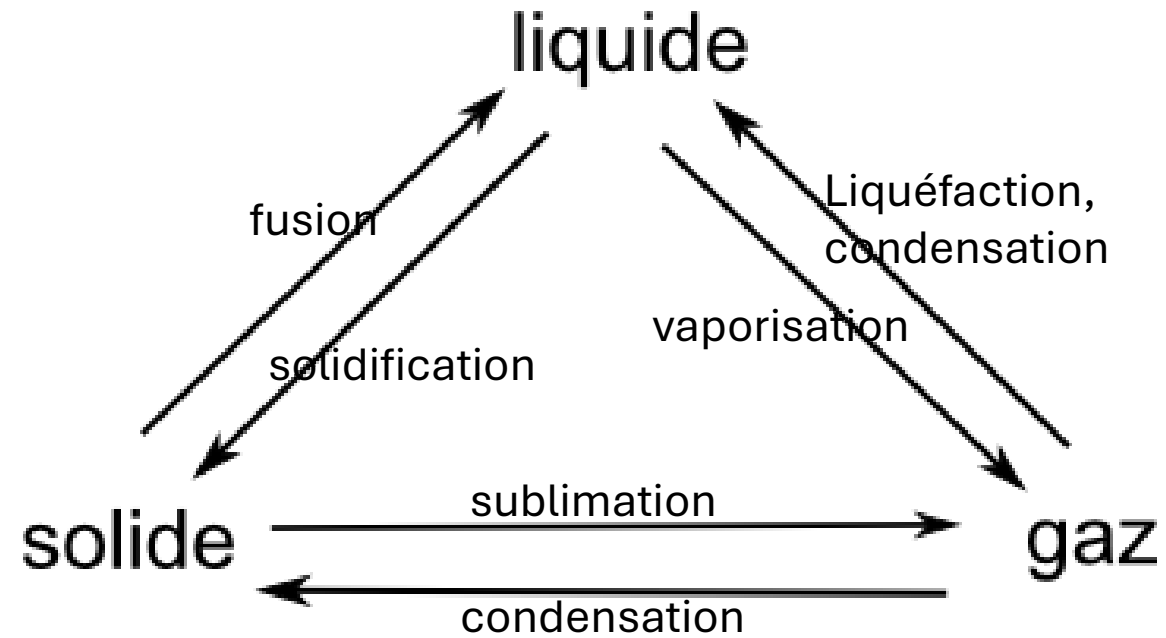
$$COP_{max} = \frac{Q_f}{W} = \frac{-Q_f}{Q_c + Q_f} = \frac{-1}{\frac{Q_c}{Q_f} + 1} = \frac{-1}{-\frac{T_c}{T_f} + 1} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Ce COP est plus élevé si les deux températures sont proches.

On peut laisser les températures en °C au dénominateur car soustraction, mais au numérateur, T_f doit être exprimée en Kelvin !

5 Changements d'état du corps pur

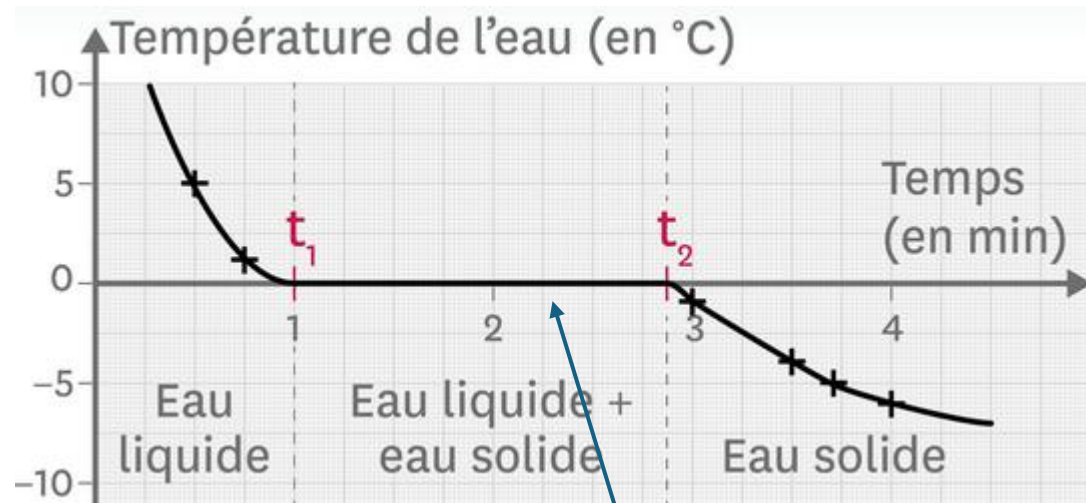
5.1 Les différents changements d'état



5.2 Palier de changement d'état

Une bouteille d'eau est placée au congélateur, sans bouchon, à la pression atmosphérique $P_0 = 1$ bar.

Allure de la courbe de refroidissement :



Pendant le changement d'état isobare, la température est fixée : c'est le palier de changement d'état.

Palier de changement d'état
isotherme isobare

5.3 Enthalpie de changement d'état

Pour une transformation isobare, le premier principe s'écrit

$$\Delta H = Q$$

On appelle enthalpie massique de changement d'état d'un corps pur à la température T le transfert thermique reçu par 1 kg de corps pur lorsqu'il change d'état à la température T .

Notation $\Delta h_{l \rightarrow v}(T)$ pour une vaporisation par exemple, ou $l_{vaporisation}$. l signifie *latent* : le transfert thermique a lieu sans variation de température.

Lorsqu'une masse m de corps pur se vaporise, $\Delta H = m\Delta h_{l \rightarrow v}$.

$$\Delta h_{v \rightarrow l} = -\Delta h_{l \rightarrow v}$$

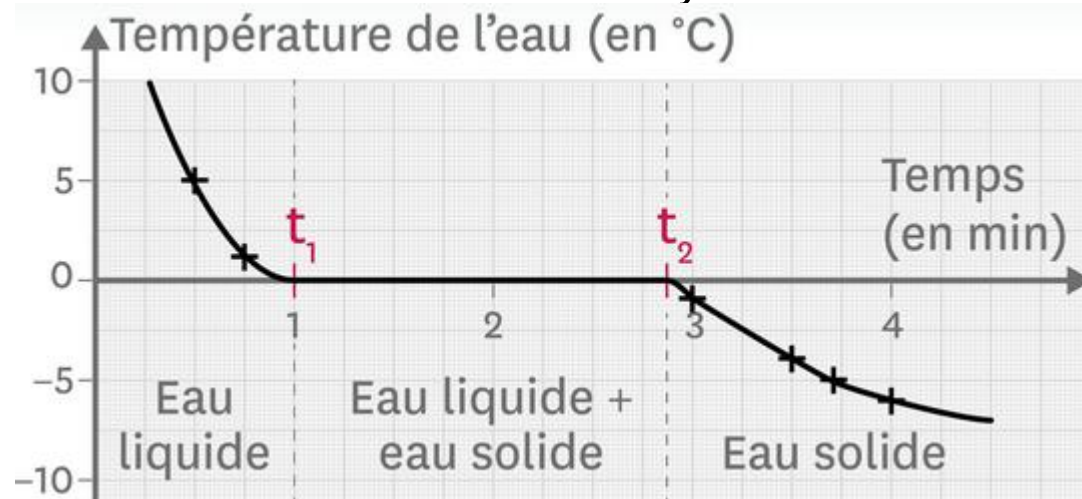
$\Delta h_{l \rightarrow v} > 0$: la vaporisation absorbe de la chaleur, séparation des molécules.

Exercice

Déterminer le transfert thermique reçu par l'eau contenue dans la bouteille placée dans le congélateur. Sa température initiale est $T_i = 20^\circ\text{C}$. Le volume d'eau est $V_0 = 1,2 \text{ L}$.

Données à la pression atmosphérique :

- masse volumique de l'eau liquide $\rho_0 = 1,00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- capacité thermique de l'eau liquide $c_l = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- capacité thermique de l'eau solide $c_s = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- enthalpie de fusion de la glace $\Delta h_{fus} = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$



Réponse

La masse m d'eau se conserve au cours du refroidissement.

$$m = \rho_0 V_0 = 1,2 \text{ kg}$$

Premier principe pour une transformation isobare :

$$\Delta H = Q$$

On décompose ΔH suivant les 3 étapes :

$$\Delta H = mc_l(T(t_1) - T_i) + m(-\Delta h_{fusion}) + mc_s(T_f - T(t_2))$$

Donc finalement

$$Q = 1,2 \cdot 4,18 \cdot (0 - 20) + 1,2 \cdot (-333) + 1,2 \cdot 2,1 \cdot (-7 - 0)$$
$$Q = -518 \text{ kJ dont } 77\% \text{ dû au changement d'état}$$

5.4 Entropie de changement d'état. Réversibilité.

L'identité thermodynamique qui définit l'entropie est :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \Rightarrow dU = TdS - PdV$$

On peut la réécrire en fonction de l'enthalpie $H = U + PV$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

Pour une masse m de corps pur qui change d'état à T et P constants

$$dP = 0 \text{ donc } dH = TdS \Rightarrow \Delta H = T\Delta S.$$

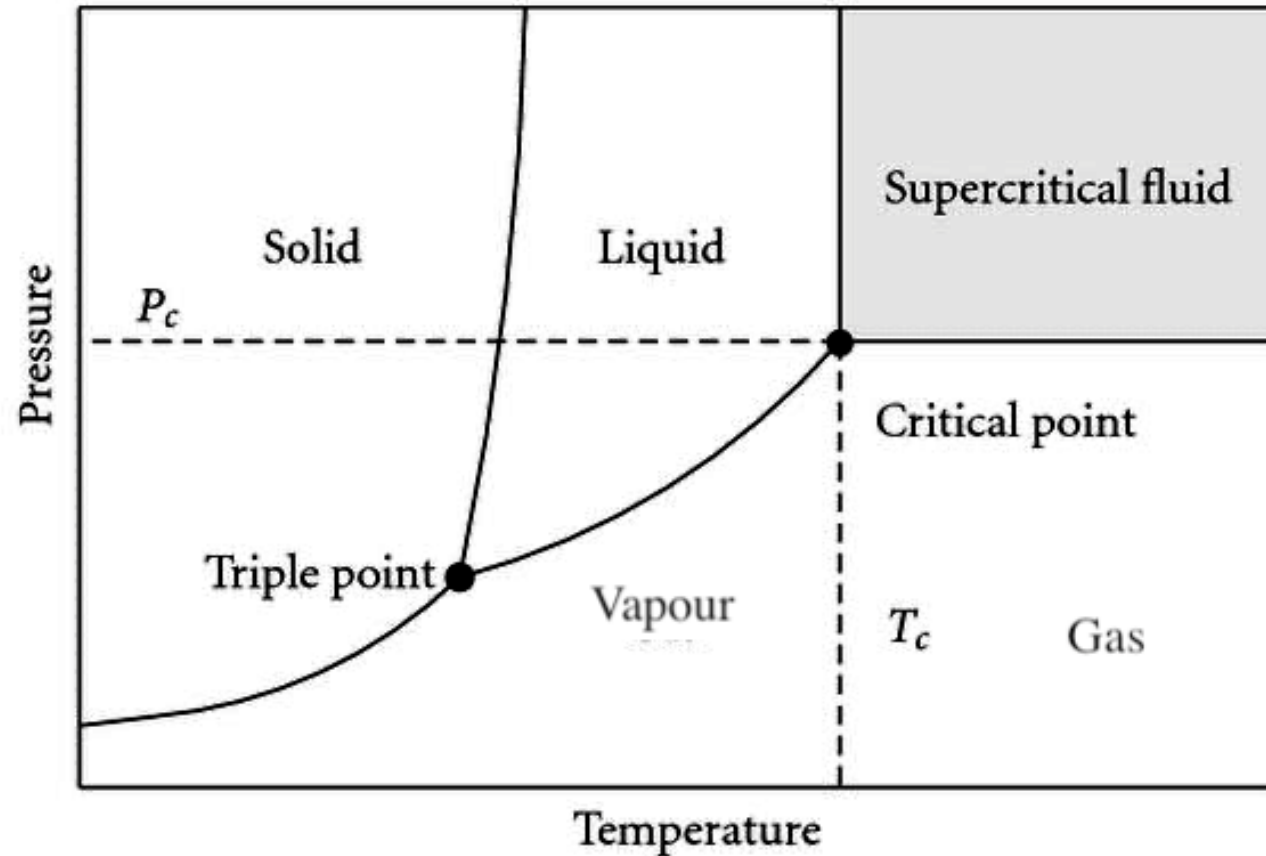
Entropie massique de changement d'état (exemple de la vaporisation) $\Delta s_{l \rightarrow v} = \frac{\Delta h_{l \rightarrow v}}{T}$

Le deuxième principe donne alors

$$S_c = \Delta S - S_e = \frac{\Delta H}{T} - \frac{Q}{T} = 0 \text{ car le premier principe s'écrit } \Delta H = Q \text{ pour cette transformation.}$$

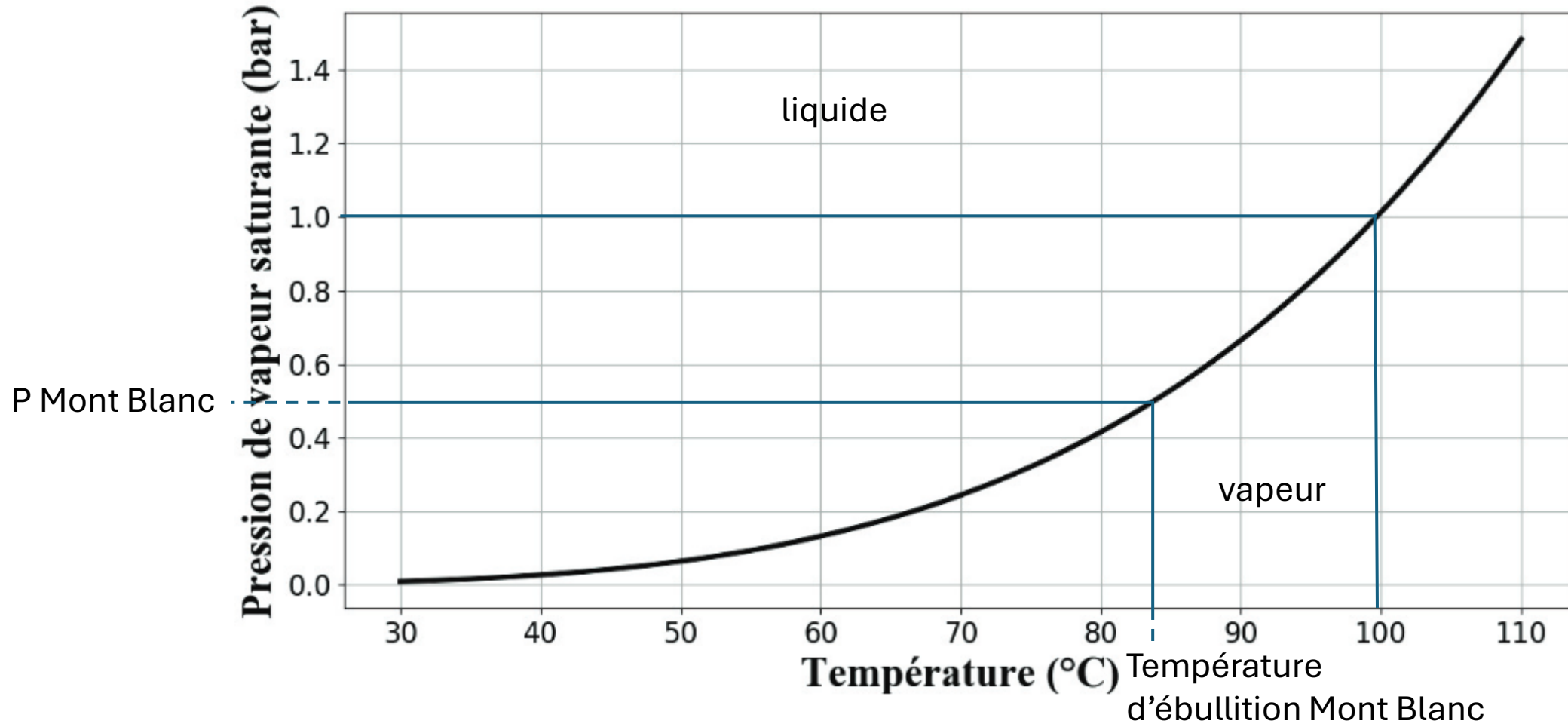
Le changement d'état isotherme et isobare est donc une transformation réversible.

5.5 Diagramme P,T



Remarque : pour l'eau la pente entre solide et liquide est négative. C'est lié à la particularité $\rho_{liquide} > \rho_{solide}$

Zoom sur liquide-vapeur pour de l'eau



5.6 Titre en vapeur. Théorème des moments.

Considérons un système diphasé liquide-vapeur. Notations :

- Masse totale m , masse de la partie vapeur m_v , masse de la partie liquide m_l .
- Volumes associés V, V_l, V_v
- Volumes massiques

$$v = \frac{V}{m}; v_l = \frac{V_l}{m_l}; v_v = \frac{V_v}{m_v}$$

- Titre en vapeur $x_v = \frac{m_v}{m}$ et titre en liquide $x_l = \frac{m_l}{m}$

La masse et le volume sont des grandeurs extensives donc

$$m = m_v + m_l \text{ et } V = V_v + V_l$$

En divisant par m on obtient

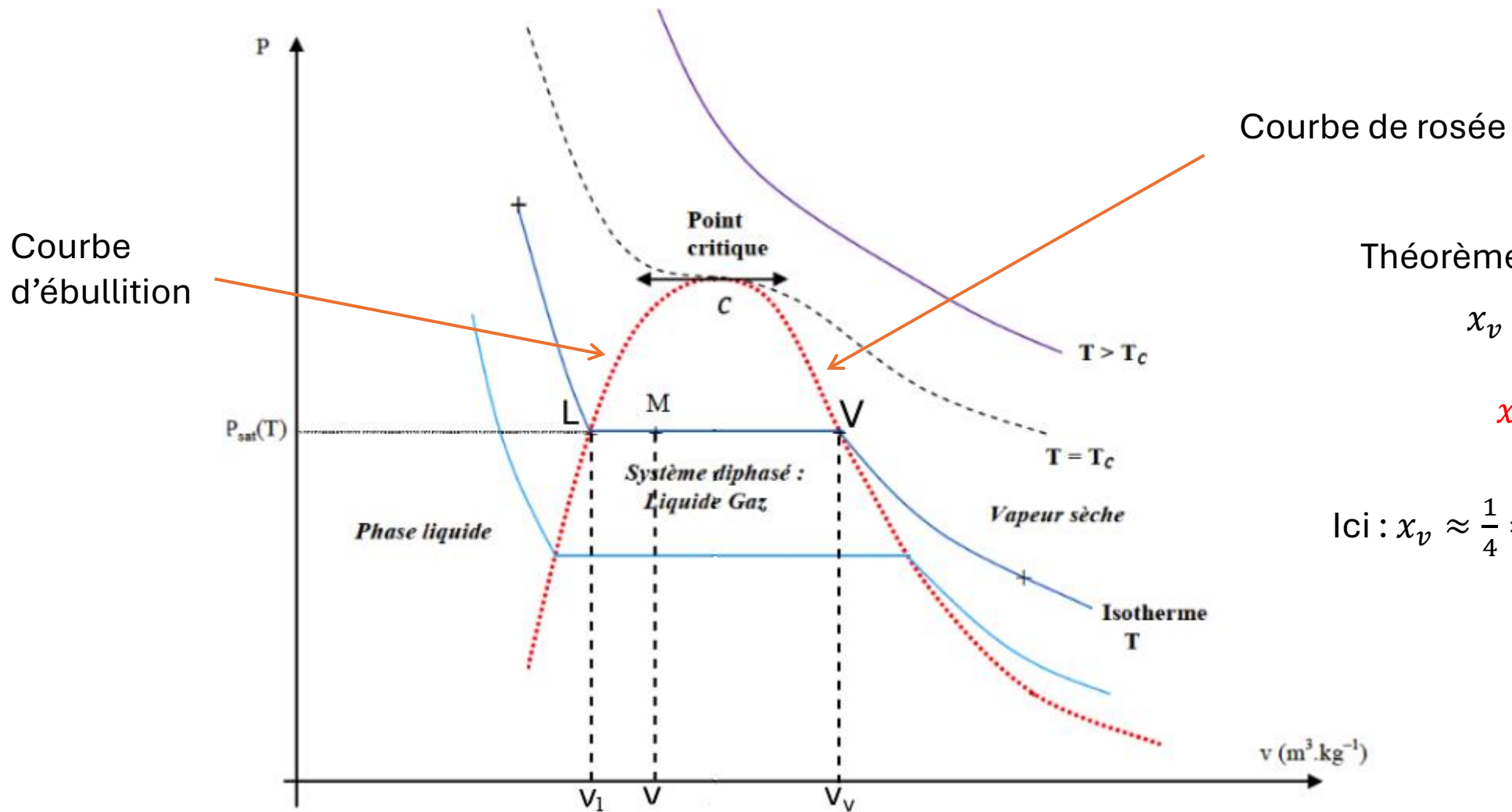
$$1 = x_v + x_l \text{ et } v = \frac{V_v}{m} + \frac{V_l}{m} = \frac{m_l v_l}{m} + \frac{m_v v_v}{m} = x_l v_l + x_v v_v = (1 - x_v) v_l + x_v v_v = v$$

$$\text{On en déduit } x_v(v_v - v_l) = v - v_l$$

Théorème des moments :

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$

5.7 Diagramme de Clapeyron P,v



Théorème des moments :

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$

$$x_v = \frac{LM}{LV}$$

Ici : $x_v \approx \frac{1}{4} = 0,25$