



BLAISE PASCAL
PT 2019-2020

Transformations infinitésimales en thermodynamique

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 1 « Thermodynamique et mécanique des fluides », bloc 2 « Expression différentielle des principes de la thermodynamique ».

Le bloc 2 présente les principes de la thermodynamique sous forme différentielle. Toute étude générale de la notion de potentiel thermodynamique est strictement hors-programme. Les identités thermodynamiques sont introduites dans le but d'établir et de comprendre les allures des courbes dans les diagrammes thermodynamiques ; il ne s'agit pas de les exploiter pour retrouver les expressions des fonctions d'état, ces dernières devant toujours être fournies. Pour une grandeur extensive A , on note a la grandeur massique et A_m la grandeur molaire associée.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Échelle mésoscopique, transformation infinitésimale.	Découper un système en sous-systèmes élémentaires. Découper une transformation finie en une succession de transformations infinitésimales.
Premier principe pour un système fermé sous la forme $dU + dE_c = \delta W + \delta Q$. Deuxième principe pour un système fermé sous la forme $dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}$ avec $\delta S_{\text{éch}} = \sum_i \delta Q_i / T_i$	Appliquer les principes pour obtenir une équation différentielle relative au système considéré.
Potentiel thermodynamique. Fonction enthalpie libre G .	Justifier que G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
Identités thermodynamiques pour un système fermé de composition variable. Potentiel chimique.	Citer les expressions des différentielles de U , H , G . Définir la température et la pression thermodynamiques, définir le potentiel chimique. Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Extrait du programme officiel : partie 1 « Thermodynamique et mécanique des fluides », bloc 3 « Diagrammes d'état des fluides réels purs ».

Notions et contenus	Capacités exigibles
Notion de phase.	Définir et dénombrer phases d'un système physico-chimique.
Évolution et équilibre d'un corps pur lors d'un changement d'état isotherme.	Écrire et utiliser les conditions d'évolution et d'équilibre en termes de potentiel chimique.
Enthalpie de changement d'état.	Citer des ordres de grandeur d'enthalpies massiques de vaporisation. Calculer l'énergie récupérable par transfert thermique lors de la condensation totale d'un fluide à pression constante.
Variations élémentaires d'enthalpie et d'entropie au cours d'un changement d'état isotherme.	Lier mathématiquement les variations élémentaires de l'enthalpie et de l'entropie à l'enthalpie de changement d'état.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Extrait du programme officiel : partie 1 « Thermodynamique de la transformation chimique », bloc 2 « Application du deuxième principe à la transformation chimique ».

On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale $\mu_i(T, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$ qui fait référence aux expressions des activités vues en première année. L'établissement de cette expression est hors programme. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée pure n'est pas abordée. On se limite aux cas d'une espèce chimique pure, d'une espèce en solution aqueuse très diluée et d'une espèce en mélange de gaz parfaits avec référence à l'état standard.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Activité.	Donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Extrait du programme officiel : appendice 2 « Outils mathématiques », bloc 4 « Calcul différentiel ».

Notions et contenus	Capacités exigibles
Différentielle d'une fonction de plusieurs variables. Dérivée partielle.	Connaître l'expression de la différentielle en fonction des dérivées partielles. Identifier la valeur d'une dérivée partielle, l'expression de la différentielle étant donnée.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Au concours

- ▷ Écrit : épreuve B 2017 et 2019 ... mais ce chapitre est à la base de tous les autres.
- ▷ Oral : de temps en temps.

Plan du cours

I Transformations d'un système thermodynamique	4
I.1 Équilibre thermodynamique	4
I.2 Variables d'état et fonctions d'état	4
I.3 Des transformations particulières	6
I.4 Phases et transitions de phase	7
I.5 Transformations infinitésimales.	9
II Énergie interne et enthalpie	10
II.1 Premier principe : conservation de l'énergie	10
II.2 Capacités thermiques	11
II.3 Exemple : transitoire thermique	13
II.4 Enthalpie massique de changement d'état	14
II.5 Exemple : transfert thermique mis en jeu lors des changements d'état	15
III Entropie	16
III.1 Second principe : création d'entropie	16
III.2 Variations d'entropie et variables d'état.	17
III.3 Exemple : bilan entropique d'une thermalisation.	17
III.4 Potentiel thermodynamique, enthalpie libre	18
IV Identités thermodynamiques	19
IV.1 Système fermé de composition constante	19
IV.2 Système fermé de composition variable : potentiel chimique	21
IV.3 Conséquences pour les changements d'état	22

Méthode : procéder à un bilan thermodynamique

1 - Bilan énergétique

Il est approximativement possible de classer les questions faisant appel à un bilan énergétique en trois catégories, qui se traitent de façon analogue :

- ▷ trouver un état final en connaissant les échanges énergétiques ;
- ▷ trouver une énergie échangée en connaissant l'état final ;
- ▷ trouver une équation différentielle sur l'évolution du système.

① Définir clairement le système et la transformation qu'il subit.

↪ il est souvent préférable de raisonner sur des transformations finies plutôt que sur des transformations infinitésimales, sauf si l'on cherche une équation différentielle.

② Choisir entre énergie interne ou enthalpie.

↪ enthalpie systématiquement pour le cas monobare avec équilibre mécanique initial et final (qui revient très souvent) ou le cas isobare qui en découle, énergie interne dans tous les autres cas.

③ Relier les variations d'énergie (ΔU , ΔH) aux échanges énergétiques (Q , W) : utilisation du premier principe.

④ Relier les variations d'énergie (ΔU , ΔH) aux variations des variables d'état (ΔT , etc.) : utilisation des lois de Joule, des enthalpies de changement d'état, de transformations auxiliaires, etc.

⑤ Identifier les deux expressions, et conclure.

2 - Bilan entropique

① Définir clairement le système et la transformation qu'il subit, notamment si elle est infinitésimale ou finie.

② Calculer la variation d'entropie ΔS à partir de l'expression fournie de S .

③ Calculer l'entropie échangée $S_{\text{éch}}$, ce qui nécessite souvent de calculer le transfert thermique Q avec le premier principe.

④ Dédire du second principe l'entropie créée $S_{\text{créée}}$, et conclure.



La seule et unique manière de calculer une entropie créée est de la déduire du bilan entropique.

En conséquence, et sauf hypothèse de transformation réversible,
le bilan entropique ne peut pas être utilisé pour calculer l'entropie échangée.

L'objectif de ce chapitre est d'introduire une nouvelle description des transformations thermodynamiques comme une succession de transformations infinitésimales, qui va permettre d'enrichir notre compréhension. Il sera également l'occasion de revoir les principes de la thermodynamique énoncés en PTSI et les méthodes pour les « faire tourner » dans un exercice.

Rappelons au préalable que la thermodynamique s'intéresse à des systèmes **macroscopiques** ou potentiellement mésoscopiques. La « thermodynamique des systèmes microscopiques » s'appelle la physique statistique et nécessite un formalisme assez éloigné de celui de la thermodynamique.

I - Transformations d'un système thermodynamique

I.1 - Équilibre thermodynamique

Les grandeurs physiques qui décrivent l'état d'un système thermodynamique sont appelées **grandeurs d'état**. On distingue

▷ les grandeurs **extensives** :

Espace 1

▷ les grandeurs **intensives** :

Espace 2



Un système est dit dans un état d'**équilibre thermodynamique** si ses grandeurs d'état n'évoluent plus **et** s'il n'échange plus d'énergie avec l'extérieur.

Un système dont les grandeurs d'état n'évoluent plus mais qui échange de l'énergie avec l'extérieur est dit dans un état **stationnaire**, potentiellement hors équilibre : c'est par exemple le cas d'un mur soumis à une différence de température.



On appelle **transformation thermodynamique** l'évolution d'un système d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final sous l'effet d'une modification des contraintes extérieures qui lui sont imposées.

I.2 - Variables d'état et fonctions d'état

a) Définition



Seul un petit nombre de grandeurs d'état indépendantes, qu'on appelle alors **variables d'état**, suffit à caractériser complètement le système. Les autres grandeurs d'état qui s'en déduisent sont appelées **fonctions d'état**.

Notons que ce postulat ne dit pas quelles sont les variables d'état à choisir, ni même leur nombre. Ce nombre est fixé « par la physique », mais leur choix parmi les grandeurs d'état est arbitraire. Dans le cours de thermodynamique de PTSI-PT, on se restreint à des **systèmes thermoélastiques**, pour lesquels il y a *au maximum* quatre variables d'état, que sont la pression P , le volume V , la température T et la quantité de matière n (ou de façon équivalente la masse m). Ces grandeurs sont qualifiées de **grandeurs d'état thermoélastiques**.

Remarque : Cela exclut donc les systèmes électriquement chargés, pour qui la charge électrique q est une variable d'état, de même que les systèmes magnétiques, pour qui le moment magnétique \vec{m} est une variable d'état. Cependant, cette restriction aux systèmes thermoélastiques n'est pas contraignante du tout en vue d'étudier les machines thermodynamiques.

Un aspect qui passe relativement inaperçu dans le principe ci-dessus mais qui est pourtant fondamental concerne la définition d'une fonction d'état.



Espace 3

↔ cela permet de calculer les variations des fonctions d'état en raisonnant sur des transformations auxiliaires, fictives, qui n'ont de commun avec la transformation réelle que l'état initial et l'état final.

b) Équation d'état



On appelle **équation d'état** (thermoélastique) une relation entre les grandeurs d'état thermoélastiques.

Lorsqu'il existe une équation d'état, alors l'une des grandeurs thermoélastiques devient une fonction d'état, puisqu'elle peut se déduire des trois autres via l'équation d'état. Les équations d'état sont généralement issues d'observations expérimentales ou de modélisations de type physique statistique.

- **Gaz parfait**

Le gaz parfait est un modèle de phase gazeuse, valable loin des changements d'état, et qui s'applique d'autant mieux que la pression est faible.

L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit



et $R = \mathcal{N}_A k_B = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est appelée **constante des gaz parfaits**.

🔴 🔴 🔴 **Attention !** Il faut être particulièrement vigilant aux unités lors des applications numériques : le volume ne s'exprime pas en litres, ni la pression en bar !

La formulation de l'équation d'état donnée ci-dessus est qualifiée formulation extensive, car les deux membres de l'équation sont extensifs. Elle peut aussi s'écrire sous forme intensive.

Exercice C1 : Écritures intensives de l'équation d'état des gaz parfaits

Écrire l'équation d'état d'un gaz parfait sous forme molaire, puis massique.

Espace 4

Il n'y a pas de différence fondamentale entre ces équations : ce ne sont que des traductions de la même équation d'état pour un même modèle.

🔴 🔴 🔴 **Attention !** La loi de Laplace $PV^\gamma = \text{cte}$ n'est pas une équation d'état.

↔

Espace 5

- **Phase condensée indilatable et incompressible**

Il s'agit d'un modèle de phase solide ou liquide sur laquelle ni la température (indilatable) ni la pression (incompressible) n'a d'influence. Ce modèle n'est acceptable que pour des petites variations de température et de pression, et pour des liquides suffisamment loin du point critique.

L'équation d'état d'une phase condensée idéale s'écrit



Espace 6

1.3 - Des transformations particulières

Au cours d'une transformations, certaines variables d'état et/ou fonctions d'état du système varient, mais pas nécessairement toutes, d'où le vocabulaire suivant.

a) Beaucoup de vocabulaire

• Caractéristiques du système

Une transformation est dite **iso-quelque chose** quand une grandeur d'état du système est constante tout au long de la transformation.

- | | |
|---------------|--------------------|
| ▷ isotherme : | ▷ isoénergétique : |
| ▷ isobare : | ▷ isenthalpique : |
| ▷ isochore : | ▷ isentropique : |

• Caractéristiques de l'extérieur

Une transformation est dite **mono-quelque chose** quand un paramètre extérieur est constant tout au long de la transformation.

- | | |
|----------------|--------------|
| ▷ monotherme : | ▷ monobare : |
|----------------|--------------|

• Caractéristiques des échanges

- | | |
|-----------------|----------------|
| ▷ adiabatique : | ▷ réversible : |
|-----------------|----------------|

Espace 7

Espace 8

• Caractéristiques des parois du système

- ▷ Paroi calorifugée ou athermane :

Espace 9

- ▷ Paroi diatherme ou diathermane :

Espace 10

Remarque : les termes « adiabatique » et « calorifugé » ont donc une signification différente.

b) ON NE CONFOND PAS ADIABATIQUE ET ISOTHERME, s'il vous plaît, merci :)

Pour qu'une transformation puisse être isotherme, il faut que le système puisse évacuer aisément son surplus d'énergie : cela nécessite donc des transferts thermiques parfaits.



Espace 11

De même, la température du système peut varier même s'il ne reçoit pas de transfert thermique : c'est le cas lors d'une compression ou d'une détente adiabatique, que nous retrouverons dans le chapitre sur les machines thermiques.

Illustration spectaculaire :



La compression brutale du gaz contenu dans le piston permet d'élever la température suffisamment pour que le coton s'enflamme ... et pourtant, aucun transfert thermique ne lui a été apporté mais uniquement un travail mécanique. L'expérience proprement dite commence au bout de 2'20" environ.

c) Modélisations usuelles

• Transformations brutales

Les transferts thermiques sont des phénomènes lents : l'équilibre thermique est (presque) toujours atteint *après* l'équilibre mécanique.

↔

Espace 12

Remarque : et ce même si les parois ne sont pas calorifugées !

• Transformation à l'air libre

L'air peut souvent être considéré comme un thermostat qui conserve une pression constante.

↔

Espace 13

1.4 - Phases et transitions de phase

a) Vocabulaire

Rappelons que la notion de **phase** généralise et précise celle d'état de la matière.

À l'échelle macroscopique, toutes les grandeurs d'état intensives varient continûment au sein d'une phase et certaines au moins subissent des discontinuités à l'interface entre deux phases.

À l'échelle mésoscopique, une phase est caractérisée par une équation d'état.

À l'échelle microscopique, une phase est caractérisée par la nature et l'organisation spatiale des entités chimiques qui la constituent.

Il y a quasiment toujours au moins discontinuité de masse volumique (deux phases sont séparées sous l'effet de la pesanteur) et d'indice optique (l'interface entre deux phases est visible ... sauf exception). En revanche, la température et la pression peuvent (et sont souvent) continues à l'interface entre deux phases.

Exemples :

▷ Une phase homogène :

Espace 14

▷ Une phase inhomogène :

Espace 15

▷ Deux phases mais un seul état physique :

Espace 16

▷ Une seule phase mais deux états physiques :

Espace 17

On appelle **transition de phase** ou **changement d'état** la transformation thermodynamique au cours de laquelle tout ou partie du système évolue d'une phase à une autre.

solide

liquide

gaz

L'état gazeux est parfois appelé **état vapeur**.

Il existe deux modes différents de vaporisation : l'**ébullition**, où des bulles de vapeur apparaissent dans tout le volume du liquide, et l'**évaporation**, où les molécules de la phase liquide les plus proches de l'interface sont progressivement arrachées et passent dans la phase gazeuse.

Dans la vie courante, la liquéfaction est généralement appelée **condensation** liquide, en omettant souvent l'adjectif « liquide », ce qui nécessite de parler de condensation solide pour éviter toute ambiguïté.

Illustration :



Vidéo montrant la sublimation puis la condensation du diiode.

b) Diagramme de phase (P,T)

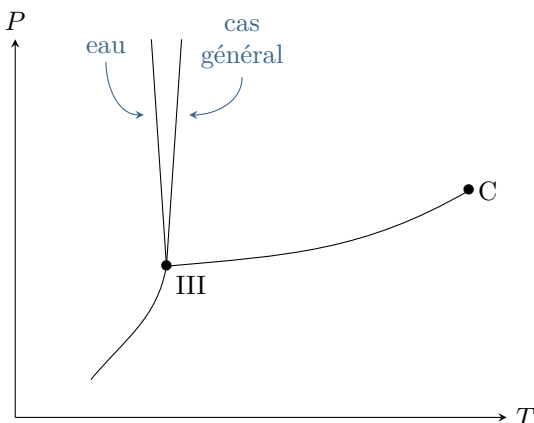
• Définition

On appelle **diagramme thermodynamique** ou **diagramme d'état** une représentation graphique qui cartographie la ou les phase(s) stable(s) d'un corps pur en fonction de deux variables d'état intensives.

Le **diagramme de phase** indique la pression en ordonnée et la température en abscisse.

Chaque diagramme est porteur d'informations partielles sur le corps pur en question : ainsi, le diagramme (P, T) ne renseigne pas sur la masse volumique du fluide.

• Allure du diagramme



La pente de la droite quasi-verticale est positive pour la plupart des espèces chimiques, mais il existe des exceptions pour qui la pente est négative, au premier rang desquelles figure l'eau.

- ▷ Trois **zones de stabilité**, à attribuer avec bon sens en fonction des températures et pression.
- ▷ Trois **lignes de changement d'état** ou **lignes de coexistence** entre les deux états stables de part et d'autre.
- ▷ Deux points particuliers,
 - le **point triple**, souvent noté (III) ou (T), qui donne l'unique couple (P_{III}, T_{III}) pour lequel les trois phases coexistent de façon stable ;
 - le **point critique**, noté (C), au delà duquel les phases liquide et gaz sont indiscernables et ne forment plus qu'une unique phase appelée **fluide supercritique**.

Illustrations :



Vidéo montrant le point triple du tertibutanol $(CH_3)_3OH$. L'ébullition démarre à 15" et le point triple apparaît à 55" environ.



Superbe vidéo montrant le CO_2 sous forme de fluide supercritique et le phénomène d'opalescence critique.

- **Ce que nous apprend le diagramme (P,T) : condition de coexistence**

Les changements d'états dans le diagramme (P,T) se traduisent par des lignes.



Concrètement :

- ▷ à T donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule pression, appelée **pression de vapeur saturante** dans le cas de la coexistence liquide-gaz ;
- ▷ réciproquement, à P donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule température appelée **température de saturation**.

Remarque : Cette propriété n'est plus vraie dans le cas des mélanges.

Remarque pour le futur : Ces propriétés se comprennent (ou se retrouvent) avec la variance : un système monophasé a une variance égale à 2 alors qu'un système diphasé a une variance égale à 1.

- **Ce que le diagramme (P,T) ne nous apprend pas : proportion des différentes phases**

Sur les lignes de coexistence, le diagramme (P,T) indique que le système est diphasé, mais ne dit rien sur les proportions de chaque phase : le point représentatif sur le diagramme (P,T) est le même qu'il y ait quelques bulles de vapeur dans du liquide ou quelques gouttes de liquide dans de la vapeur. Aller plus loin nécessite d'autres diagrammes.

1.5 - Transformations infinitésimales

Il est souvent très fructueux d'utiliser des transformations modèles, idéalisées mais permettant de calculer les grandeurs pertinentes de façon beaucoup plus simple qu'à partir de la transformation réelle.



Une transformation est dite **quasi-statique** lorsqu'elle est suffisamment lente pour que le système soit à tout moment en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur.

Une transformation quasi-statique est une transformation modèle, puisqu'en toute rigueur elle ne peut être qu'infiniment lente. Dans la pratique, il y a toujours des inhomogénéités au sein du système, qui n'est donc pas à l'équilibre.

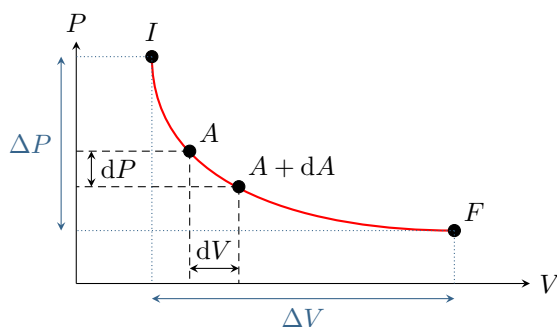
↪ intérêt d'une telle modélisation : toutes les variables d'état sont définies et connues (ou au moins potentiellement connues) tout au long de la transformation, ce qui n'est pas le cas lorsque le système est hors d'équilibre.

Modéliser une transformation réelle par une transformation quasi-statique est donc très intéressant du point de vue des calculs.

Une telle transformation peut s'interpréter comme une succession de transformations élémentaires de durée dt infiniment courte :



Une transformation est dite **infinitésimale** lorsque les états initial et final sont infiniment proches. Une transformation qui n'est pas infinitésimale est qualifiée de **transformation finie**.



Au cours d'une transformation infinitésimale, les variations des grandeurs d'état du système sont elles aussi infinitésimales, voir ci-contre pour une illustration dans le diagramme de Watt. Pour indiquer que la transformation est infinitésimale, on les note dT , dP , dU , etc. avec le symbole d de la différentielle qui remplace le symbole Δ .

II - Énergie interne et enthalpie

II.1 - Premier principe : conservation de l'énergie

Le premier principe prend la même forme quelle que soit la durée de la transformation, seules changent les notations utilisées.

Il existe une fonction d'état U appelée **énergie interne**, extensive et additive, telle que les variations d'énergie d'un système fermé au cours d'une transformation soient égales à

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta U = W + Q \quad \text{ou} \quad dE = dE_c + dU = \delta W + \delta Q$$

où W (resp. δW) est le **travail mécanique** algébriquement reçu par le système pendant la transformation et Q (resp. δQ) est le **transfert thermique** ou **chaleur** algébriquement reçu(e).

Il est fréquent de distinguer le travail des forces de pesanteur $-\Delta E_{pp}$, le travail W_p des forces de pression et les autres, si bien que l'on sépare souvent l'écriture

$$W = -\Delta E_{pp} + W_p + W_i \quad \text{ou} \quad \delta W = -dE_{pp} + \delta W_p + \delta W_i.$$

ce qui permet d'écrire le premier principe sous la forme

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_{pp} = W_p + W_i + Q \quad \text{ou} \quad dU + dE_c + dE_{pp} = \delta W_p + \delta W_i + \delta Q.$$

Dans le contexte des machines thermiques, le terme W_i est appelé **travail indiqué** ou parfois travail utile. Le travail élémentaire des forces de pression s'écrit

$$\delta W_p = -P_{\text{ext}} dV,$$

et si la transformation est quasi-statique (donc en pratique à chaque fois que l'on fait le calcul ou presque), $P_{\text{ext}} = P$.

Remarque 1 : On retient surtout la partie bilan d'énergie ... mais le point le plus important du premier principe est que U est une fonction d'état, donc indépendante de l'historique du système.

Remarque 2 : La propriété d'additivité signifie que si le système est la réunion de deux sous-systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 alors $U = U_1 + U_2$. C'est un peu différent de l'extensivité car applicable aux systèmes inhomogènes.

Remarque 3 : On peut écrire une version massique du premier principe :

$$du + de_c = \delta w + \delta q \quad \text{avec} \quad u = \frac{U}{m}, \delta w = \frac{\delta W}{m}, \text{ etc.}$$

• Variation et échange

Les termes de variation d'énergie et les termes d'échange n'ont pas du tout la même signification physique, ce qui justifie la différence de notation.

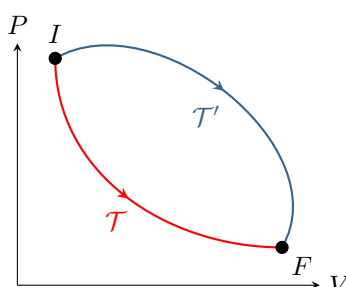
▷ De façon très schématique :

- les variations « se calculent » en mesurant l'énergie contenue dans le système à deux instants et en faisant la différence, elles ne nécessitent pas de savoir pourquoi ni comment cette énergie a varié ;
- au contraire, pour « calculer » les énergies échangées il faut surveiller le système tout au long de la transformation pour identifier sous quelle forme l'énergie a été échangée.

▷ Plus formellement :

- U et E_c sont des fonctions d'état, elles ne dépendent que de l'état actuel du système mais pas des détails de la transformation qui a amené le système dans cet état ;
- W et Q se calculent par des intégrales le long de la transformation, et dépendent des détails de celle-ci.

▷ Graphiquement, dans un diagramme de Watt :



• **Cas particulier très fréquent**

Il est fréquent de négliger les variations d'énergie mécanique des systèmes thermodynamiques devant les variations d'énergie interne, ou plus radicalement de les considérer au repos macroscopique (énergie cinétique nulle et énergie potentielle constante).

Ordre de grandeur : considérons 1 kg d'eau.

▷ lorsqu'on le fait monter de 1 m,

Espace 20

▷ lorsqu'on augmente sa vitesse de 0 à $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,

Espace 21

▷ lorsqu'on augmente sa température de 1°C ,

Espace 22



Le bilan d'énergie au cours d'une transformation d'un système au repos s'écrit

$$\Delta U = W + Q = W_p + W_i + Q \quad \text{ou} \quad dU = \delta W + \delta Q = \delta W_p + \delta W_i + Q.$$

• **Enthalpie**



Espace 23

Seul apparaît le travail indiqué : le travail des forces de pression est absorbé dans le terme de variation d'enthalpie. C'est là tout l'intérêt : il n'est plus nécessaire de le calculer.

⚠️ ⚠️ ⚠️ **Attention !** L'hypothèse d'équilibre mécanique dans l'état initial et final ($P_I = P_F = P_{\text{ext}}$) est essentielle pour que le premier principe prenne cette forme!

Contre-exemple : Dans le cas d'une masse lâchée brutalement sur un piston, la pression initiale du système n'est pas égale à la pression extérieure qui tiendrait compte de la masse ajoutée.

II.2 - Capacités thermiques

a) Définition

Considérons un système \mathcal{S} fermé ($n = \text{cte}$) qui subit une transformation infinitésimale au cours de laquelle son volume reste constant ($dV = 0$) et sa température varie ($dT \neq 0$). La transformation s'accompagne d'une variation dU de son énergie interne.

↪ la capacité thermique à volume constant C_V est définie par

$$dU|_V = U(T + dT, V, n) - U(T, V, n) = C_V dT.$$

Par un développement limité,

$$U(T + dT, V, n) \simeq U(T, V, n) + dT \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,n}$$

ce qui permet d'identifier.

La capacité thermique à volume constant est définie par la dérivée partielle



Espace 24

De façon analogue,

La capacité thermique à pression constante est définie par la dérivée partielle



Espace 25

b) Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible

La pression ne joue par définition aucun rôle :

Espace 26

• Ordres de grandeur

- ▷ Eau liquide : $c = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, c'est une valeur très élevée ;
- ▷ Fer : $c = 444 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- ▷ Béton : $c = 880 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

c) Modèle du gaz parfait

Les capacités thermiques d'un gaz parfait sont reliées par la **relation de Mayer** et la définition du **coefficient isentropique** γ .

Exercice C2 : Expression des capacités thermiques d'un gaz parfait

Considérons un gaz parfait de coefficient isentropique γ . En déduire l'expression de ses capacités thermiques à volume et pression constante.

Espace 27

Remarque :

▷ Gaz parfait monoatomique :

$$\begin{cases} C_V = \frac{3}{2}nR \\ C_P = \frac{5}{2}nR \end{cases} \quad \text{donc} \quad \gamma = \frac{5}{3} \simeq 1,67.$$

▷ Gaz parfait diatomique (notamment l'air) :

$$\begin{cases} C_V = \frac{5}{2}nR \\ C_P = \frac{7}{2}nR \end{cases} \quad \text{donc} \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,4.$$

d) Variation d'énergie lors du changement de température d'une phase homogène**• Gaz parfait**

L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température.

↔

Espace 28

Pour toute transformation d'un gaz parfait,

$$\begin{cases} \Delta U = C_V \Delta T \\ \Delta H = C_P \Delta T \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} dU = C_V dT \\ dH = C_P dT \end{cases}$$

• Phase condensée idéale

L'énergie interne et l'enthalpie d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépendent que de la température.

Pour toute transformation d'une phase condensée indilatable et incompressible,

$$\Delta U = \Delta H = C \Delta T = mc \Delta T \quad \text{ou} \quad dU = dH = C dT = mc dT .$$

• Autres systèmes

En dehors de ces modèles, il n'existe pas d'expressions aussi simples. On utilise alors des bases de données qui répertorient les valeurs prises par les fonctions d'état en fonction des variables d'état. On peut par exemple citer CoolProp (bibliothèque C++, libre, avec la laquelle on peut interagir en Python).

Ces bases de données peuvent également être présentées soit sous forme de **tables thermodynamiques** (des tableaux à double entrée), soit de **diagrammes thermodynamiques** (des graphiques). Nous apprendrons à utiliser ces représentations cette année.

II.3 - Exemple : transitoire thermique**Exercice C3 : Une casserole qui chauffe**

Considérons une casserole contenant une masse m d'eau à la température T . La plaque de cuisson lui transmet une puissance thermique constante \mathcal{P}_0 , et elle est refroidie par contact avec l'air auquel elle cède la puissance

$$\mathcal{P}_{\text{air}} = hS(T - T_{\text{air}}),$$

où S est la surface de contact entre la casserole et l'air et h un coefficient phénoménologique.

Établir l'équation différentielle vérifiée par la température T de l'eau dans la casserole et la résoudre en supposant que l'eau est initialement à la même température que l'air.

II.4 - Enthalpie massique de changement d'état

• Définition



On appelle **enthalpie (massique) de changement d'état** la différence entre les enthalpies massiques de la phase ① et de la phase ②, ces valeurs étant prises à la même température T et à la pression de coexistence $P_{\text{éq}}(T)$,

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) = h_2(T, P_{\text{éq}}(T)) - h_1(T, P_{\text{éq}}(T)).$$

On parle aussi de **chaleur latente de changement d'état**, plutôt notée $\ell_{1 \rightarrow 2}$.

En pratique, on nomme plutôt le changement d'état : on parle par exemple d'enthalpie de vaporisation que l'on note $\Delta_{\text{vap}} h$. Ces valeurs se déterminent à partir des tables ou diagrammes thermodynamiques. Dans le cas du changement d'état liquide-gaz, elles dépendent sensiblement de la température (ou de la pression), et s'annulent au point critique car les deux phases deviennent indiscernables.

Remarque : Comme la pression et la température sont liées de façon univoque lorsqu'il y a coexistence, on peut indifféremment écrire que l'enthalpie de changement d'état dépend de la température ou de la pression ... en revanche, dire qu'elle dépend des deux n'a pas vraiment de sens.

• Interprétation physique

Considérons un système formé d'une masse m de corps pur qui passe de la phase liquide à la phase gazeuse sous pression constante.

- ▷ Enthalpie initiale :
- ▷ Enthalpie finale :
- ▷ Variation d'enthalpie au cours de la transformation :



L'enthalpie de changement d'état d'un corps pur quantifie la variation d'enthalpie d'un système formé de 1 kg de ce corps pur lors du changement d'état.

• Signes

L'état gazeux étant moins organisé que l'état liquide, lui-même moins organisé que l'état solide, on en déduit que les changements d'état solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz nécessitent de briser des liaisons intermoléculaires, et donc de fournir de l'énergie. On en déduit

$$\Delta_{\text{fus}} h > 0 \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{vap}} h > 0.$$



Espace 29

• Ordres de grandeur

- ▷ Pour l'eau :
 - \rightarrow Enthalpie de fusion sous 1 bar : $334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 - \rightarrow Enthalpie de vaporisation sous 1 bar : $2265 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- ▷ Pour le R134a :
 - \rightarrow Enthalpie de vaporisation sous 2 bar : $206 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 - \rightarrow Enthalpie de vaporisation sous 10 bar : $164 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- ▷ Pour le R600a (isobutane) :
 - \rightarrow Enthalpie de vaporisation sous 1 bar : $365 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 - \rightarrow Enthalpie de vaporisation sous 4 bar : $371 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;

Coin culture : Le R134a est un fluide largement utilisé dans les machines frigorifiques, mais en voie d'interdiction compte tenu de son impact sur le réchauffement climatique : son pouvoir de réchauffement global à 100 ans (PRG) est plus de 1400 fois supérieur à celui du CO_2 ! L'isobutane R600a est l'un des remplaçants potentiels, car ses propriétés thermodynamiques sont très bonnes et son PRG n'est que de 3 ... mais il est fortement inflammable.



L'enthalpie de vaporisation des fluides utilisés en thermodynamique industrielle est typiquement de l'ordre de quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

II.5 - Exemple : transfert thermique mis en jeu lors des changements d'état

a) Cas d'un changement d'état isobare et isotherme

Exercice C4 : Liquéfaction du R600a

Déterminer le transfert thermique libéré par la liquéfaction de 1 kg de R600a sous 1 bar.



L'enthalpie de changement d'état d'un corps pur quantifie l'énergie échangée lors du changement d'état de 1 kg de ce corps pur.

b) Caractère endo ou exothermique



Une transformation (physique ou chimique) est dite **exothermique** si elle se fait avec libération de chaleur et, au contraire, **endothermique** s'il faut fournir de la chaleur pour qu'elle ait lieu sans travail.

Généralisation de l'exemple précédent :

Espace 30

~>

Espace 31

c) Succession de changements d'état

Exercice C5 : Condensation de l'eau

On étudie la condensation totale de 1 kg d'eau sous 1 bar. Justifier que la transformation ne peut pas être isotherme, puis déterminer le transfert thermique mis en jeu lors de la transformation.

Donnée : capacité thermique massique de l'eau liquide $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Espace 32



Les changements d'état mettent en jeu davantage d'énergie que les variations de température ; la transition liquide-vapeur met en jeu davantage d'énergie que la transition solide-liquide.

III - Entropie

III.1 - Second principe : création d'entropie

Il existe une fonction d'état S appelée **entropie**, additive et extensive, s'exprimant en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, dont les variations au cours d'une transformation d'un système fermé sont égales à

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} \quad \text{ou} \quad dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}.$$

Il n'y a pas d'échange d'entropie par travail, mais seulement par transfert thermique,

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \quad \text{ou} \quad \delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

avec T_{ext} la température de la surface au travers de laquelle le transfert thermique a lieu, très souvent égale à la température extérieure.

L'entropie n'est pas une grandeur conservative : elle peut être créée mais pas détruite,

$$S_{\text{créée}} \geq 0 \quad \text{ou} \quad \delta S_{\text{créée}} \geq 0.$$

Les transformations sans création d'entropie sont dites **réversibles**.

Exemples :

- ▷ si la transformation se fait au contact d'un thermostat, $T_{\text{ext}} = T_{\text{thermostat}}$;
- ▷ si la transformation est quasi-statique, $T_{\text{ext}} = T$;
- ▷ si la transformation implique N transferts thermiques, par exemple un contact avec une source chaude et une source froide,

$$\delta S_{\text{éch}} = \sum_{n=1}^N \frac{\delta Q_n}{T_n}.$$

Dans le contexte des machines thermiques, les irréversibilités affectent le rendement ou l'efficacité de la machine : lorsque de l'entropie est créée, c'est que de l'énergie est mal utilisée. On parle parfois de dégradation de l'énergie.

• Variation, échange et création

L'entropie est une fonction d'état ... MAIS ce n'est pas le cas de Q , qui dépend des détails de la transformation considérée, donc $S_{\text{éch}}$ aussi, donc $S_{\text{créée}}$ aussi.

↪ écrire $\Delta S_{\text{créée}}$ ou $dS_{\text{éch}}$ est une **erreur grave** !

• Interprétation microscopique de l'entropie

L'entropie est d'autant plus élevée que le nombre d'états microscopiques accessibles au système (c'est-à-dire positions et vitesses des molécules) est élevé. Qualitativement :

- ▷ S est une fonction croissante de V (plus de positions accessibles) ;
- ▷ S est une fonction croissante de T (plus de vitesses accessibles) ;
- ▷ la dépendance en P n'est pas connue a priori.

• L'entropie d'un système peut diminuer !

On entend parfois que « l'entropie ne peut qu'augmenter » : c'est faux. Le second principe donne une contrainte sur le signe de l'entropie créée, mais pas sur celui de l'entropie échangée. Ainsi, un système qui cède du transfert thermique cède également de l'entropie, et peut donc voir son entropie diminuer s'il cède plus d'entropie qu'il n'en crée.

Les seuls cas où l'entropie ne peut qu'augmenter se rencontrent lorsque les échanges sont interdits : c'est le cas lors des transformations adiabatiques, ou pour les systèmes isolés.

III.2 - Variations d'entropie et variables d'état

L'expression de l'entropie doit toujours être donnée par un énoncé, mais peut s'établir à partir des identités thermodynamiques, cf. paragraphe IV. Les expressions de l'entropie sont toujours données à partir d'un état de référence où elle est connue, indicé 0 dans ce qui suit.

- **Pour un gaz parfait**

L'équation d'état permet d'exprimer S en fonction de deux variables seulement parmi T , P et V , ce qui donne trois expressions pour S :

▷ en fonction des variables d'état (T, V) :

$$S = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0},$$

▷ en fonction des variables d'état (T, P) :

$$S = S_0 + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0},$$

▷ en fonction des variables d'état (P, V) :

$$S = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{P}{P_0} + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V_0}.$$

Remarque : On retrouve les dépendances qualitatives par rapport à chacune des variables, de même que la proportionnalité à n prévue par l'extensivité.

Les expressions précédentes permettent d'établir les **lois de Laplace** :

Au cours de toute transformation adiabatique réversible (= isentropique) d'un gaz parfait,



Espace 33

🔴🔴🔴 **Attention !** Il y a deux hypothèses : une sur la nature du système et une sur la transformation.

- **Pour une phase condensée idéale**

L'entropie d'une phase condensée idéale ne dépend que de la température, par

$$S = S_0 + C \ln \frac{T}{T_0}$$

avec C la capacité thermique de la phase condensée.

- **Au cours d'un changement d'état**

Au cours d'un changement d'état isotherme d'une masse m , par exemple une vaporisation,

$$\Delta S = m \Delta_{\text{vap}} s$$

où l'entropie massique de changement d'état (ici $\Delta_{\text{vap}} s$) est reliée à l'enthalpie de changement d'état et à la température de coexistence par

$$\Delta_{\text{vap}} s = \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}.$$

La démonstration utilise les identités thermodynamiques et sera faite au paragraphe IV.3.

III.3 - Exemple : bilan entropique d'une thermalisation

Exercice C6 : Un gâteau qui refroidit

Considérons un gâteau au chocolat de masse m , sorti d'un four à la température T_{four} et laissé à refroidir dans la cuisine de température T_0 . Procéder au bilan entropique de la transformation. Commenter le signe de l'entropie créée.

Donnée : inégalité de convexité du logarithme, $\forall x > 0, \ln x \leq x - 1$.

III.4 - Potentiel thermodynamique, enthalpie libre

a) À la recherche de l'état d'équilibre final

Jusqu'à présent, nous avons parlé de transformations entre deux états d'équilibre sans jamais expliquer comment faire pour identifier ces états. Nos seuls critères sont empiriques : on postule l'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur. L'origine fondamentale de ces critères est le second principe, qui dit qu'il ne peut y avoir de destruction d'entropie mais seulement de la création.

↪ L'unique critère d'évolution est $\delta S_{\text{créée}} > 0$, et l'état d'équilibre est atteint lorsqu'il ne peut plus y avoir de création d'entropie au sein du système et de son environnement.

Ce critère est élégant, compact, mais peu pratique car les fonctions d'état du système n'apparaissent pas explicitement : la notion de potentiel thermodynamique permet de reformuler ce critère de façon à le rendre plus simple à utiliser.



On appelle **potentiel thermodynamique** une fonction Φ dépendant des variables d'état du système et des contraintes extérieures qui lui sont imposées qui est décroissante au cours de toute évolution spontanée et atteint son minimum à l'équilibre.

Par « transformation spontanée », on entend transformation sans travail autre que celui des forces de pression, c'est-à-dire sans travail indiqué.

Remarques :

- ▷ *A priori, un potentiel thermodynamique n'est pas une fonction d'état puisqu'il ne dépend pas seulement des variables d'état ;*
- ▷ *Nom donné par analogie avec l'énergie potentielle en mécanique : les positions d'équilibre sont les minima de l'énergie potentielle ;*
- ▷ *En thermodynamique industrielle, on utilise le terme « exergie » comme synonyme de potentiel thermodynamique.*

b) Cas particulier d'une transformation isobare isotherme

Objectif : Établir l'expression du potentiel thermodynamique dans le cas particulier d'une transformation isobare isotherme.

Système : On considère un système fermé, mais dont la composition peut évoluer sous l'effet d'une transformation physique (changement d'état) ou chimique.

Transformation : On raisonne sur une transformation infinitésimale, isobare ($P = \text{cte}$), isotherme ($T = \text{cte}$) avec équilibre mécanique initial et final. Le caractère isotherme est imposé par un thermostat.

Écriture des principes :

Critère d'évolution :

On appelle **enthalpie libre** la fonction d'état

$$G = H - TS.$$

L'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique des transformations isobares isothermes : au cours d'une telle transformation spontanée, G ne peut que décroître,

$$dG \leq 0.$$

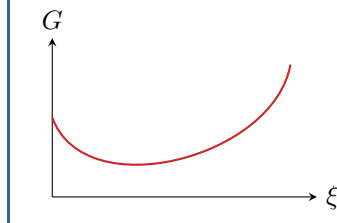
Rechercher le minimum de G permet de déterminer les différentes variables d'état à l'équilibre.

Remarque : Le fait que le potentiel thermo G soit une fonction d'état est « un accident » dû aux hypothèses « iso » faites sur la transformation.

En « remontant » le calcul précédent, on constate que la variation de G au cours de la transformation est directement liée à la création d'entropie :

$$dG = -T \delta S_{cr}.$$

Exemple d'une transformation chimique : Imaginons connaître l'enthalpie libre du système en fonction de l'avancement ξ de la transformation.



IV - Identités thermodynamiques

Les identités thermodynamiques sont des relations entre les différentielles des variables et fonctions d'état d'un système thermodynamique. Comme elles ne concernent que les différentielles, elles sont valables au cours de n'importe quelle transformation infinitésimale.

IV.1 - Système fermé de composition constante

Les systèmes ouverts et les systèmes qui subissent une transformation physique ou chimique sont donc exclus de ce paragraphe.

a) Démonstration et énoncés

Pour la démonstration, on raisonne sur une transformation « pratique » : réversible, sans travail indiqué, telle qu'il y ait équilibre thermique et mécanique entre le système et l'extérieur dans l'état initial et final : $T = T_{ext}$ et $P = P_{ext}$.



Pour tout système thermodynamique fermé de composition constante ($n = \text{cte}$),

$$dU = T dS - P dV \quad dH = T dS + V dP \quad dG = -S dT + V dP$$

b) Exemple important : expression d'une fonction d'état

Exercice C7 : Entropie d'une phase condensée idéale

Déduire d'une identité thermodynamique l'expression de l'entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible.

c) Une autre interprétation de la température et de la pression

• Apparté mathématique sur la notion de différentielle

Qualitativement¹, on appelle **différentielle** de la fonction f dépendant d'une variable x sa variation sous l'effet d'une variation infinitésimale dx de sa variable :

$$df = f(x + dx) - f(x).$$

Au premier ordre en dx et d'après la formule de Taylor,

$$df = \frac{df}{dx} dx.$$

L'écriture est analogue à une simplification de fraction.

Considérons maintenant le cas d'une fonction de deux variables. Dans la même logique que précédemment, on appelle différentielle de la fonction f sa variation sous l'effet d'une variation infinitésimale dx et dy de ses variables :

$$df = f(x + dx, y + dy) - f(x, y).$$

En utilisant de nouveau la formule de Taylor,

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy.$$

↪ connaître l'expression de df en fonction de dx et dy permet d'identifier les expressions des dérivées partielles.

1. Une définition rigoureuse sera donnée en cours de mathématiques.

- **Conséquence des identités thermodynamiques**

Espace 36

La température et la pression ainsi calculées sont appelées « température et pression thermodynamiques ». On postule qu'elles coïncident avec la température et la pression cinétiques définies en PTSI à partir de l'agitation moléculaire.

IV.2 - Système fermé de composition variable : potentiel chimique



On appelle **constituant physico-chimique** une espèce chimique dans un état physique donné.

Exemple : $H_2O_{(l)}$ et $H_2O_{(g)}$ sont deux constituants physico-chimiques différents.

Dans un système en transformation, les quantités de matière de deux constituants physico-chimiques ou plus varient au cours de la transformation, ce qui peut modifier l'enthalpie libre.

↪ nécessité d'en tenir compte dans les identités thermodynamiques.

Notation : l'usage en thermochimie est de repérer les différents constituants physico-chimiques d'un mélange par l'indice i .

Pour tout système thermodynamique fermé de composition variable,

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = T dS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

où la grandeur intensive μ_i est appelée **potentiel chimique** du constituant i :

Le potentiel chimique μ_i dépend a priori de T , P et de toutes les quantités de matière n_j .

En pratique, il est impossible de travailler à entropie constante donc seule la définition à partir de l'enthalpie libre a un intérêt.

Remarque : comment retrouver le cas précédent ?

Espace 37

On admet le résultat suivant, ni intuitif, ni simple à démontrer :



L'enthalpie libre d'un système fermé est liée aux potentiels chimiques par

$$G(T, P, \{n_j\}) = \sum_i n_i \mu_i.$$

Remarque : La difficulté de la démonstration vient du fait que le potentiel chimique μ_i peut a priori dépendre de toutes les quantités de matière, et pas seulement de celle du constituant i .

En particulier, et malgré la ressemblance apparente des identités thermodynamiques,

$$U \neq \sum_i n_i \mu_i \quad \text{et} \quad H \neq \sum_i n_i \mu_i .$$

IV.3 - Conséquences pour les changements d'état

Exemple : vaporisation d'un fluide. On raisonne sur une transformation infinitésimale au cours de laquelle une quantité de matière dn (masse dm) se vaporise, ce qui se fait de manière isobare isotherme.

- **Condition d'évolution et d'équilibre**

Variation d'enthalpie libre au cours de la transformation :

Espace 38

Conséquence du critère d'évolution : comme $dG \leq 0$, alors

▷ si $\mu_V < \mu_L$:

Espace 39

▷ si $\mu_L < \mu_V$:

Espace 40

▷ si $\mu_L = \mu_V$:

Espace 41

Généralisation :



L'évolution d'un système diphasé se fait au profit de la phase de plus petit potentiel chimique. Le système est à l'équilibre si et seulement si les deux phases ont même potentiel chimique.

- **Lien entre enthalpie et entropie de changement d'état**

On raisonne toujours sur une transformation infinitésimale au cours de laquelle une masse dm de fluide se vaporise, et on ajoute l'hypothèse que l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre où les phases liquide et vapeur coexistent.

▷ Variation d'enthalpie :

Espace 42

▷ Variation d'entropie :

Espace 43

▷ Identité thermodynamique :

Espace 44

Conclusion :



L'enthalpie et l'entropie de changement d'état sont reliées par

$$\Delta_{\text{vap}} s(T) = \frac{\Delta_{\text{vap}} h(T)}{T}$$

↪ dans la pratique, les entropies de changement d'état ne sont presque jamais données mais se déduisent des enthalpies.

- **Réversibilité d'un changement d'état sans travail**

Supposons de plus que le changement d'état se fait sans travail indiqué.

Espace 45



Un changement d'état isotherme sans travail est une transformation réversible.