

Transformations infinitésimales en thermodynamique

Plan du cours

I Transformations d'un système thermodynamique	5
I.1 Équilibre thermodynamique	5
I.2 Variables d'état et fonctions d'état	5
I.3 Des transformations particulières	7
I.4 Phases et transitions de phase	8
I.5 Transformations infinitésimales.	10
II Énergie interne et enthalpie	11
II.1 Premier principe : conservation de l'énergie	11
II.2 Capacités thermiques et lois de Joule	12
II.3 La thermodynamique en puissance.	14
II.4 Enthalpie massique de changement d'état	18
III Entropie	20
III.1 Second principe : création d'entropie	20
III.2 Variations d'entropie et variables d'état.	21
III.3 Exemple : bilan entropique d'une thermalisation.	22
III.4 Potentiel thermodynamique, enthalpie libre	24
IV Identités thermodynamiques	25
IV.1 Système fermé de composition constante	25
IV.2 Système fermé de composition variable : potentiel chimique	27
IV.3 Conséquences pour les changements d'état	27

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.

Notions et contenus	Capacités exigibles
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.

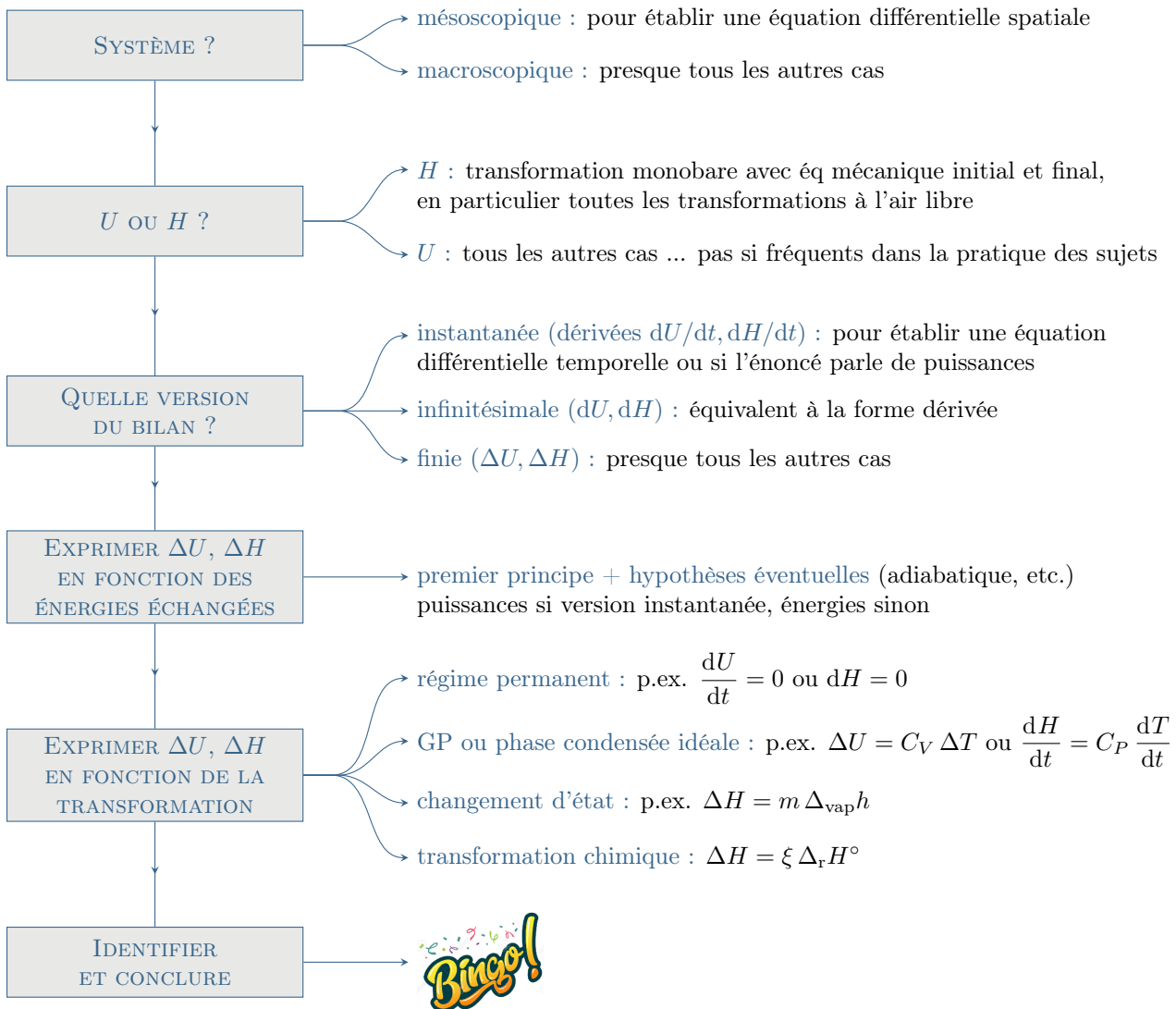
En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Ces cinq dernières années au concours

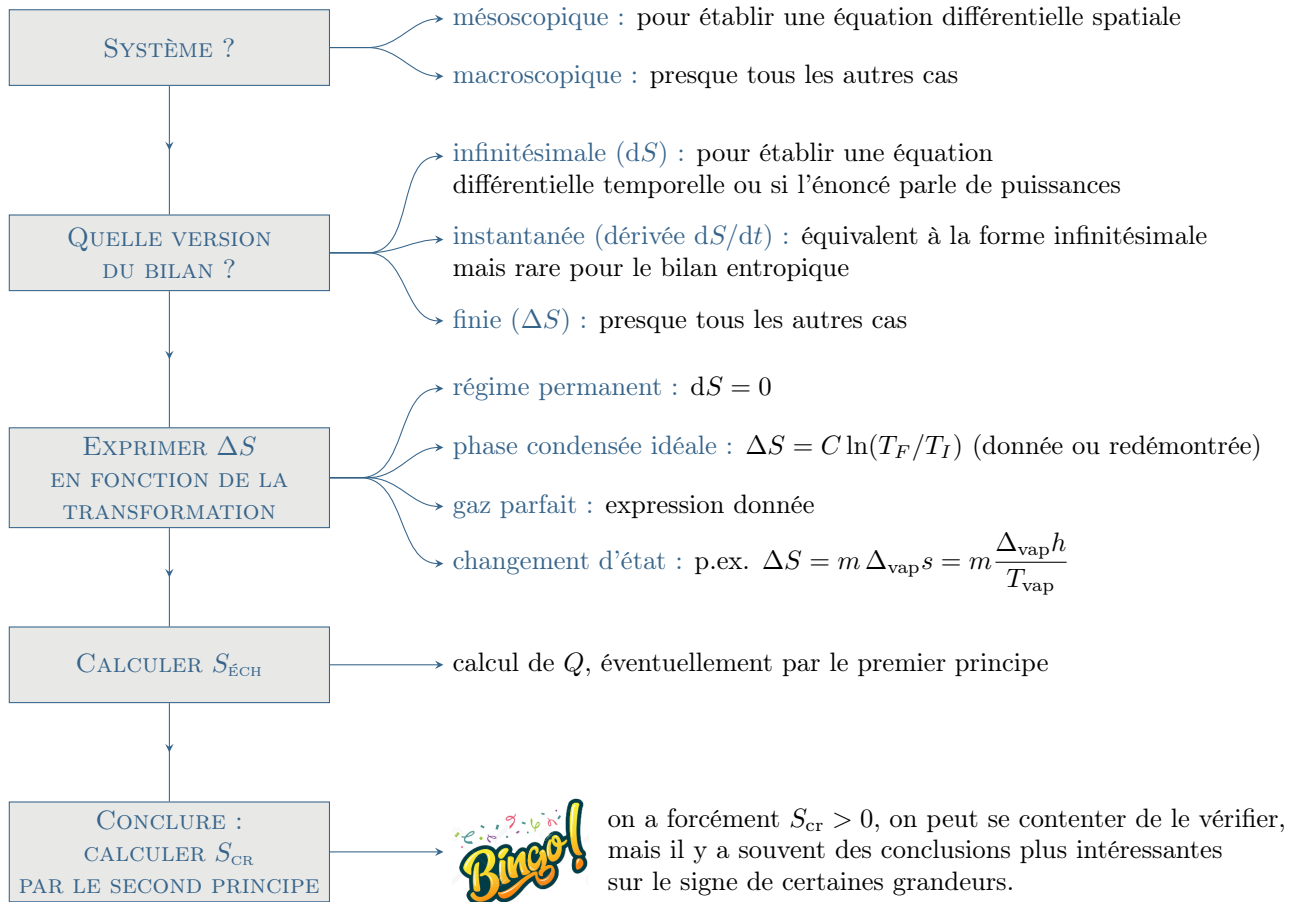
- ▷ Écrit : épreuve B 2017, 2019 et 2020 ... mais ce chapitre est à la base de tous les autres.
- ▷ Oral : de temps en temps.

Synthèse : Procéder à un bilan thermodynamique

Bilan enthalpique ou énergétique



Bilan entropique



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** : proportionnelle à la masse, elle caractérise l'ensemble du système, p.ex. n ou V .

Espace 1

▷ les grandeurs **intensives** :

indépendante de la masse, définie localement, p.ex. P ou T .

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.



Une fonction d'état ne dépend que de l'état actuel du système (via les variables d'état), ce qui sous-entend qu'elle ne dépend pas du tout de la façon dont le système a été amené dans cet 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

$$PV = nRT \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P & \text{pression en Pa} \\ V & \text{volume en m}^3 \\ n & \text{quantité de matière en mol} \\ T & \text{température en K} \end{cases}$$

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.

Rappel sur les notations.

Forme molaire : $P \frac{V}{n} = RT$ d'où $PV_m = RT$

Forme massique : $P \frac{V}{m} = \frac{n}{m} RT$ d'où $Pv = \frac{RT}{M}$.

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.

↪

elle ne s'applique que pour les transformations adiabatiques réversibles du GP.

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 variations raisonnables 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

$$V_m = \text{cte} \text{ ou } v = \text{cte.}$$

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 : |
| Transformation sans transfert thermique. | Transformation sans création d'entropie. |

Espace 7

Espace 8

• Caractéristiques des parois du système

- | | |
|------------------------------------|--|
| ▷ Paroi calorifugée ou athermane : | |
| empêche les transferts thermiques | |
| Espace 9 | |
| ▷ Paroi diatherme ou diathermane : | |
| permet les transferts thermiques | |
| Espace 10 | |

Remarque : en toute rigueur, « adiabatique » et « calorifugé » ne sont donc pas des synonymes.

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.



Sauf rare exception, une transformation adiabatique ne peut pas être isotherme, et réciproquement.

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. Scanner ou cliquer sur le QR code.

c) Modélisations usuelles

• Transformations brutales

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

↔

Une transformation brutale peut généralement être modélisée par une adiabatique.

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.

↔

Une transformation à l'air libre peut presque toujours être modélisée par une monotherme et monobare.

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 être (et sont souvent) continues à l'interface entre deux phases.

Exemples :

▷ Une phase homogène : eau pure dans un bécher

Espace 14

▷ Une phase inhomogène : atmosphère isotherme, P et ρ varient dans l'espace

Espace 15

▷ Deux phases mais un seul état physique : Deux liquides non miscibles

Espace 16

▷ Une seule phase mais deux états physiques : impossible !

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.

Fusion, vaporisation, liquéfaction, solidification, sublimation, condensation.

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.

Observation expérimentale : scanner ou cliquer sur le QR code.



Sublimation et condensation (solide) du diiode.

b) Diagramme de phase (P,T)

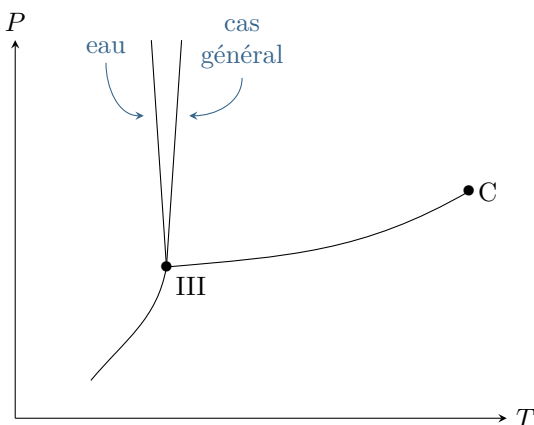
• Définition

On appelle **diagramme de phase** 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 (P,T)** 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. compléter
- ▷ 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**.

Remarque : En pratique, si des valeurs sont indiquées, l'axe des températures est usuellement gradué en échelle linéaire alors que l'axe des pressions est en échelle logarithmique. L'écart à la verticale de la courbe de coexistence solide-liquide serait imperceptible en échelle linéaire.

Observations expérimentales des points particuliers : scanner ou cliquer sur les QR-code.



Point triple du tertibutanol $(\text{CH}_3)_3\text{OH}$.
L'ébullition démarre à 15"
et le point triple apparaît à 55" environ.



CO_2 sous forme de fluide supercritique,
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.

Lorsqu'un corps pur est en équilibre stable sous deux phases *A* et *B* alors la pression et la température de coexistence ne sont pas indépendantes l'une de l'autre : il existe une relation

$$P = P_{AB}(T)$$

Espace 18

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.

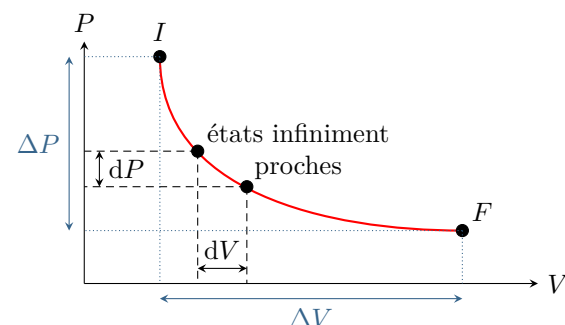
Une transformation quasi-statique est une transformation modèle, puisqu'en toute rigueur elle ne peut être qu'infiniment lente. Dans la pratique, il y a toujours des inhomogénéités au sein du système, qui n'est donc pas à l'équilibre.

↪ 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 S_1 et 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.

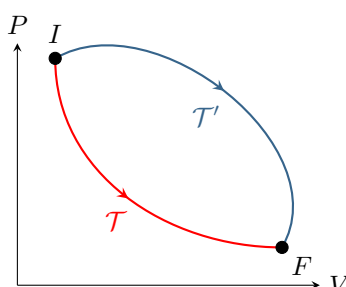
▷ De manière imagée :

- 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 les échanges ont eu lieu.

▷ 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 donc des détails de celle-ci.

▷ Graphiquement, dans un diagramme de Watt :



Pour les deux transformations \mathcal{T} et \mathcal{T}' on a le même ΔU car mêmes états I et F, mais a priori $W \neq W'$ et $Q \neq Q'$, on sait juste que $\Delta U = W + Q = W' + Q'$

• 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,
 $\Delta E_{pp} = mg \Delta z = 1 \times 10 \times 1 \sim 10 \text{ J}$

Espace 20

▷ lorsqu'on augmente sa vitesse de 0 à $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,
 $\Delta E_c = \frac{1}{2}mv^2 = 0,5 \times 1 \times 100 = 50 \text{ J}$

Espace 21

▷ lorsqu'on augmente sa température de 1°C ,
 $\Delta U = mc \Delta T = 1 \times 4,2 \cdot 10^3 \times 1 \sim 4200 \text{ J}$.

Espace 22



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

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

• Enthalpie

On appelle enthalpie la fonction d'état $H = U + PV$.

Au cours d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et final,

$$\Delta H + \Delta E_c + \Delta E_{pp} = W_i + Q \quad \text{ou} \quad dH + dE_c + dE_{pp} = \delta W_i + \delta Q$$



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 et lois de Joule

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

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,n}$$

Espace 24

De façon analogue,

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

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P,n}$$

Espace 25

b) Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible

La pression ne joue par définition aucun rôle : $C_P \simeq C_V \stackrel{\text{déf.}}{=} C$.

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.

Relation de Mayer : $C_P = C_V + nR$ soit $\gamma C_V = C_V + nR$ d'où on déduit

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_P = \gamma C_V = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

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.

↪ relation $dU = C_V dT$ vraie pour toute transformation, y compris si V change. Comme de plus $C_V = \text{cte}$,

$$\Delta U = \int dU = C_V \int dT = C_V \Delta T$$

Espace 28

Pour toute transformation d'un gaz parfait,

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

Ces relations sont appelées **lois de Joule**.

• 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,

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

Par analogie avec le gaz parfait, ces relations sont également appelées **lois de Joule**.

• 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 - La thermodynamique en puissance

L'utilisation du premier principe sous forme infinitésimale permet d'introduire le temps en thermodynamique. On raisonne ici sur une transformation infinitésimale de durée dt .

• Puissance mécanique

La puissance correspondant aux travaux n'est autre que la bien connue **puissance mécanique** :

$$\delta W = \mathcal{P}_{\text{méca}} dt.$$

Espace 29

• Puissance ou flux thermique

On appelle **puissance thermique** ou **flux thermique** la puissance associée aux transferts thermiques,

$$\delta Q = \mathcal{P}_{\text{th}} dt = \Phi dt.$$

Qualitativement, elle quantifie la vitesse à laquelle les échanges thermiques ont lieu.

Exactement comme le transfert thermique δQ , le flux thermique est une grandeur algébrique dont le signe indique s'il est effectivement reçu ou cédé par le système.

Tant que les variations de température ne sont pas trop brutales et que les écarts de température demeurent raisonnables, le flux thermique entre deux systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 est généralement proportionnel à l'écart de température,

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = G_{\text{th}}(T_1 - T_2)$$

Espace 30

Le coefficient G_{th} est appelé **conductance thermique** de l'interface entre les deux systèmes. On rencontre également la **résistance thermique**

$$R_{\text{th}} = \frac{1}{G_{\text{th}}}.$$

Nous apprendrons dans un prochain cours à calculer les résistances et conductances thermiques ... et par la même occasion nous comprendrons mieux ce vocabulaire : la relation entre Φ et l'écart de température n'est autre qu'un analogue thermique de la loi d'Ohm.

Remarque : le signe se retrouve en raisonnant qualitativement sur le sens réel des échanges thermiques, qui ont toujours lieu du plus chaud vers le plus froid.

Cas particulier : échanges thermiques entre un solide et un fluide.

La conductance thermique associée aux échanges entre un solide et un fluide est proportionnelle à la surface de contact S ,

$$G_{\text{th}} = hS \quad \iff \quad \Phi_{\text{sol} \rightarrow \text{flu}} = hS(T_{\text{sol}} - T_{\text{flu}}),$$

avec h un coefficient phénoménologique.

Cette relation est appelée **loi de Newton des transferts conducto-convectifs**.

La dénomination est liée aux modes de transfert thermique dans la couche limite de fluide en contact immédiat avec le solide, qui se font partiellement par conduction et par convection car un fluide visqueux est presque immobile au voisinage immédiat d'une paroi solide.

Remarque : Officiellement, cette relation doit toujours vous être rappelée.

• **Variation infinitésimale d'une fonction d'état**

Lien à la dérivée temporelle : considérons par exemple la variation d'enthalpie (on pourrait tout aussi bien parler d'énergie interne).

$$dH = H(t + dt) - H(t) = \frac{dH}{dt} dt$$

Espace 31

Cas particulier de la loi de Joule :

$$dH = C dT = mc dT \text{ d'où on déduit } dH = mc \frac{dT}{dt} dt$$

Espace 32

• **Formulation en puissance du premier principe**

Exemple : premier principe en enthalpie en négligeant les variations d'énergie mécanique au cours d'une transformation infinitésimale de durée dt .

$$\begin{aligned} dH &= \delta W_i + \delta Q \\ \frac{dH}{dt} dt &= \mathcal{P}_i dt + \Phi_{\text{th}} dt \\ \frac{dH}{dt} &= \mathcal{P}_i + \Phi_{\text{th}} \end{aligned}$$

Généralisation :



Le premier principe peut s'écrire à partir avec les puissances échangées à condition de faire apparaître les dérivées temporelles des fonctions d'état.

Remarque : cette écriture en puissance n'est officiellement pas au programme, vous devez donc savoir refaire le raisonnement qui y conduit, mais le jury de la banque PT a clairement exprimé (rapport 2019) qu'il ne vous en voudrait pas si vous l'utilisez directement et sans démonstration.

• **Application : 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 un flux thermique modélisé par la loi de Newton,

$$\Phi_{\text{air}} = hS(T - T_{\text{air}}),$$

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.

Projeter au tableau le diagramme récapitulatif et le suivre pas à pas.

- ▷ Système : eau contenue dans la casserole.
- ▷ Bilan d'enthalpie car la transformation est à l'air libre.
- ▷ Formulation instantanée avec les dérivées car on cherche une équation différentielle.
- ▷ D'après le premier principe en puissance,

$$\frac{dH}{dt} = \mathcal{P}_0 - \Phi_{\text{air}} = \mathcal{P}_0 - hS(T - T_{\text{air}}).$$

- ▷ D'après la loi de Joule,

$$\frac{dH}{dt} = mc \frac{dT}{dt}.$$

- ▷ Conclusion sur l'équation différentielle : par identification,

$$mc \frac{dT}{dt} = \mathcal{P}_0 - hS(T - T_{\text{air}}) \quad \text{d'où} \quad \boxed{\frac{dT}{dt} + \underbrace{\frac{hS}{mc}}_{=1/\tau} T = \frac{\mathcal{P}_0}{mc} + \frac{hS}{mc} T_{\text{air}}.}$$

- ▷ Résolution :

$$T(t) = T_{\text{air}} + \frac{\mathcal{P}_0}{hS} + A e^{-t/\tau}$$

puis

$$T(0) \underbrace{=}_{\text{CI}} T_{\text{air}} \underbrace{=}_{\text{CI}} T_{\text{air}} + \frac{\mathcal{P}_0}{hS} + A \quad \text{d'où} \quad A = -\frac{\mathcal{P}_0}{hS}$$

et finalement

$$\boxed{T = T_{\text{air}} + \frac{\mathcal{P}_0}{hS} (1 - e^{-t/\tau}).}$$


Attention si l'eau se met à bouillir : il y a changement d'état, donc nos équations ne s'appliquent plus.

Espace 34

II.4 - Enthalpie massique de changement d'état

a) Définition

Pour être concret, on raisonne sur la vaporisation, c'est-à-dire le changement d'état liquide \rightarrow vapeur, mais bien sûr des définitions identiques existent pour tous les changements d'état.



On appelle **enthalpie (massique) de vaporisation** la différence entre les enthalpies massiques de la phase vapeur et de la phase liquide, ces valeurs étant prises à la même température T et à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$,

$$\Delta_{\text{vap}}h(T) = h_V(T, P_{\text{sat}}(T)) - h_L(T, P_{\text{sat}}(T)).$$

On parle aussi de **chaleur latente de vaporisation**, alors notée ℓ_{vap} .

Ces valeurs se déterminent à partir des tables ou diagrammes thermodynamiques. En pratique, l'enthalpie de vaporisation dépend sensiblement de la température (ou de la pression), et s'annule 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.

$$\Delta_{\text{vap}}h(T) = h_V(T, P_{\text{sat}}(T)) - h_L(T, P_{\text{sat}}(T)) \iff \Delta_{\text{vap}}h(P) = h_V(T_{\text{sat}}(P), P) - h_L(T_{\text{sat}}(P), P)$$

avec T_{sat} la température de saturation sous la pression P .

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

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



Les enthalpies de deux changements d'état « inverses » sont opposées.

Espace 35


b) Interprétation en termes de variation d'enthalpie

Considérons un système formé d'une masse m de corps pur qui passe de la phase liquide à la phase gazeuse sous pression constante (et donc à température constante!).

▷ Enthalpie initiale : $H_I = mh_L$

▷ Enthalpie finale : $H_F = mh_V$

▷ Variation d'enthalpie au cours de la transformation : $\Delta H = m(h_V - h_L) = m\Delta_{\text{vap}}h$



Au cours d'une transformation où une masse m de corps pur se vaporise,

$$\Delta H = m\Delta_{\text{vap}}h$$

⚠ Attention ! Si le changement d'état est précédé (ou suivi) d'une phase de chauffage ou refroidissement, alors il faut décomposer la transformation en une succession de transformations auxiliaires et faire intervenir ou bien la loi de Joule pour les phases de chauffage, ou bien l'enthalpie de changement d'état.

\rightsquigarrow cf. cours de PTSI et exercices de révision.

c) Interprétation en termes d'énergie libérée ou à fournir

Exercice C4 : Liquéfaction du R600a

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

Projeter au tableau le diagramme récapitulatif et le suivre pas à pas mais sans tout écrire.

Système : R600 a

Bilan d'enthalpie de la liquéfaction complète : (hypothèse implicite : pas de travail indiqué)

$$\Delta H \underbrace{=}_{\text{transf}} -m \Delta_{\text{vap}}h \underbrace{=}_{\text{1er ppe}} 0 + Q$$

si bien que, en utilisant les données précédentes,

$$Q_{\text{libéré}} = -Q = m \Delta_{\text{vap}} h = 365 \text{ kJ}.$$

Espace 36



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.

d) Ordres de grandeur

• Quelques valeurs numériques

▷ Pour l'eau : valeurs très élevées à cause des liaisons hydrogènes particulièrement fortes entre molécules d'eau.

$$\Delta_{\text{fus}} h(1 \text{ bar}) = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{vap}} h(1 \text{ bar}) = 2265 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

▷ Pour le R134a : $\Delta_{\text{vap}} h(10 \text{ bar}) = 164 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

▷ Pour le R600a (isobutane) : $\Delta_{\text{vap}} h(1 \text{ bar}) = 365 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

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 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

L'eau est un cas particulier car ses enthalpies de changement d'état sont très élevées.

• Comparaison entre transformations

▷ Chaleur à fournir à 1 kg d'eau pour le faire fondre totalement :

$$Q_{\text{fus}} = m \Delta_{\text{fus}} h = 334 \text{ kJ}$$

Espace 37

▷ Chaleur à fournir à 1 kg d'eau pour augmenter sa température de 0°C à 100°C :

$$Q_{\text{chauff}} = mc \Delta T = 42 \text{ kJ}$$

Espace 38

▷ Chaleur à fournir à 1 kg d'eau pour le vaporiser totalement :

$$Q_{\text{vap}} = m \Delta_{\text{vap}} h = 2265 \text{ kJ}$$

Espace 39



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.

↪ c'est la raison pour laquelle de nombreuses machines thermiques exploitent des changements d'état.

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,

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

• Formulation instantanée du second principe

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mathcal{P}_{\text{th}}}{T_{\text{ext}}} + \sigma$$

où σ s'appelle le **taux de production d'entropie**, défini par $\delta S_{\text{créée}} = \sigma dt$.

Espace 40

Le raisonnement pour établir cette expression est analogue à celui mené pour le premier principe, mais le second principe sous forme dérivée est nettement moins utile en pratique.

• 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 :

- ▷ Si le volume V augmente :
plus de positions accessibles donc S est une fonction toujours croissante de V

Espace 41


- ▷ Si la température T augmente :
plus de vitesse accessibles donc S est une fonction toujours croissante de T

Espace 42

- ▷ Si la pression P augmente :
ça dépend ! pas de dépendance universelle.

Espace 43

● **Causes d'irréversibilité**



Une transformation est rendue irréversible par les inhomogénéités et les frottements de toute sorte.

Espace 44

L'entropie créée est d'autant plus importante que les causes d'irréversibilité sont fortes.

Exemples : inhomogénéités de température, de pression, de concentration, etc.

● **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,

$$PV^\gamma = \text{cte} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte} \quad TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

Espace 45

⚠ **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 de capacité thermique C ne dépend que de la température :

$$S(T) = S_0 + C \ln \frac{T}{T_0} \quad \iff \quad \Delta S = C \ln \frac{T_F}{T_I}$$

au cours d'une transformation \widehat{IF} .

- **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 C5 : 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, $\forall x > 0, \ln x \leq x - 1$.

Projeter le plan carte mentale et le suivre.

▷ Système : gâteau

▷ Transformation : refroidissement de T_{four} à T_0 , c'est-à-dire transformation finie.

▷ Variation d'entropie : comme le gâteau est un solide (s'il a suffisamment cuit !)

$$\Delta S = C \ln \frac{T_F}{T_I} = C \ln \frac{T_0}{T_{\text{four}}} < 0$$

ce qui est logique car le gâteau refroidit.

▷ Il faut connaître Q , et pour cela appliquer le premier principe au gâteau. La transformation est monobare donc on utilise l'enthalpie. Il n'y a pas de travail échangé.

$$\Delta H \underset{\text{1er ppe}}{=} Q \underset{\text{modèle}}{=} C \Delta T$$

d'où par identification

$$Q = C \Delta T \quad \text{d'où} \quad S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_0} = \frac{C \Delta T}{T_0}$$

C'est T_0 qui intervient car c'est la température du thermostat.

N.B. On constate là encore que $S_{\text{éch}} < 0$ et a priori de signe quelconque, qui dépend du signe de $\Delta T = T_0 - T_{\text{four}}$.

▷ Entropie créée :

$$\begin{aligned} S_{\text{créée}} &= \Delta S - S_{\text{éch}} \\ &= C \ln \frac{T_0}{T_{\text{four}}} - C \frac{T_0 - T_{\text{four}}}{T_0} \\ &= C \left[\frac{T_{\text{four}}}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_{\text{four}}}{T_0} \right] \end{aligned}$$

D'après l'inégalité donnée, le terme entre crochets est positif. Comme on sait que $S_{\text{créée}} \geq 0$, alors on en déduit

$$C \geq 0.$$

↪ on vient de montrer qu'une capacité thermique était toujours positive ; et on peut ensuite démontrer le sens du transfert thermique : du corps le plus chaud vers le plus froid.

Attention : La conclusion n'est pas « d'après l'inégalité de convexité, et comme $C > 0$, alors $S_{\text{créée}} > 0$ et c'est bon. »

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 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 : isobare donc on utilise H plutôt que U

$$\begin{cases} dH = \delta W_i + \delta Q = \delta Q \\ dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}} \end{cases}$$

Critère d'évolution : Idée de la démo : on part du critère sur les échanges, et on utilise les pps pour le transformer en un critère sur les variations.

$$\begin{aligned} \delta S_{\text{cr}} &\geq 0 \\ dS - \frac{\delta Q}{T} &\geq 0 \\ dS - \frac{dH}{T} &\geq 0 \\ T dS - dH &\geq 0 \\ d(TS - H) &\geq 0 \\ d(H - TS) &\leq 0. \end{aligned}$$

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,

$$dG \leq 0.$$

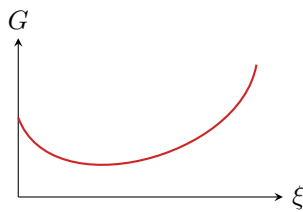
Rechercher le minimum de G permet de déterminer les différentes variables d'état à l'équilibre.

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.



L'avancement à l'équilibre est celui qui minimise G , que l'on identifie comme le minimum de la courbe.

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 $P = P_{ext}$.

Les deux principes s'écrivent alors

$$\begin{cases} dU = \delta Q + \delta W_p + \delta W_i = \delta Q - P dV \\ dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{créée} = \frac{\delta Q}{T} + 0 \end{cases}$$

d'où on déduit

$$dU = T dS - P dV$$

Comme il ne s'agit que de fonctions d'état, insensibles aux détails des transformations, cette relation se généralise à n'importe quelle transformation, y compris irréversible avec travail indiqué, qui a le même état initial et le même état final.

Par définition, $H = U + PV$ donc $dH = dU + P dV + V dP + 0$

Par définition, $G = H - TS$ donc $dG = dH - T dS - S dT$



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 C6 : Entropie d'une phase condensée idéale

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

Volume constant donc $dV = 0$. On déduit de l'identité sur U :

$$dU \underset{\text{modèle}}{=} C dT \underset{\text{IT}}{=} T dS + 0 \quad \text{soit} \quad dS = C \frac{dT}{T}$$

et on intègre entre l'état de référence et l'état courant :

$$\int_{S_0}^S dS = C \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} \quad \text{d'où} \quad S(T) - S_0 = C \ln \frac{T}{T_0}.$$

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

• Apparté mathématique sur la notion de différentielle

Qualitativement¹, on appelle **différentielle** d'une fonction f dépendant de deux variables x et y sa variation infinitésimale sous l'effet d'une variation infinitésimale simultanée 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.

• Conséquence des identités thermodynamiques

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n} = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P,n} \quad \text{et} \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,n}$$

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.

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

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 les fonctions d'état énergétiques.

↪ 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 :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S, P, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}}$$

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 ?

si composition constante, $\forall i, dn_i = 0$

Espace 50

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

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

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

Remarque culturelle : 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 :

$$dG = -S dT + V dP + \mu_L dn_L + \mu_V dn_V = (\mu_V - \mu_L) dn$$

Espace 51

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

▷ si $\mu_V > \mu_L$: $dn < 0$ il y a forcément vaporisation

Espace 52

▷ si $\mu_V < \mu_L$: $dn > 0$ il y a cette fois forcément liquéfaction

Espace 53

▷ si $\mu_V = \mu_L$: alors le chgt d'état peut avoir lieu dans les deux sens tout en restant à l'équilibre

Espace 54

Généralisation :



La phase de potentiel chimique le plus élevé d'un système diphasé est consommée jusqu'à disparaître.
Le système reste diphasé 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 : $dH = dm \Delta_{\text{vap}}h(T)$

Espace 55

▷ Variation d'entropie : $dS = dm \Delta_{\text{vap}}s(T)$

Espace 56

▷ Identité thermodynamique :

$$dH = T dS + V dP + \mu_L dn_L + \mu_V dn_V = T dS$$

ou encore $dS = dH/T$

Espace 57

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.

1er ppe : $dH = \delta Q$ donc $\delta Q = T dS$ c'est-à-dire $dS = \frac{\delta Q}{T} = \delta S_{\text{éch}}$

Espace 58



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