

# Transformations infinitésimales en thermodynamique

## Plan du cours

<b>I</b>	<b>Transformations d'un système thermodynamique</b>	<b>3</b>
I.A	Grandeurs d'état . . . . .	3
I.B	Transformations thermodynamiques. . . . .	4
I.C	Transformations infinitésimales. . . . .	5
<b>II</b>	<b>Systèmes modèles</b>	<b>6</b>
II.A	Préambule : capacités thermiques . . . . .	6
II.B	Un modèle pour les gaz : le gaz parfait . . . . .	6
II.C	Un modèle pour les liquides et les solides : la phase condensée indilatable et incompressible . . . . .	9
<b>III</b>	<b>Changements d'état</b>	<b>10</b>
III.A	Phases et transitions de phase . . . . .	10
III.B	Enthalpie massique de changement d'état . . . . .	12
III.C	Entropie massique de changement d'état . . . . .	13
<b>IV</b>	<b>Principes de la thermodynamique</b>	<b>14</b>
IV.A	Premier principe pour une transformation finie ou infinitésimale . . . . .	14
IV.B	Premier principe en puissance . . . . .	18
IV.C	Second principe. . . . .	21
<b>V</b>	<b>Enthalpie libre</b>	<b>22</b>
V.A	Évolutions spontanées . . . . .	22
V.B	Création d'entropie et dégradation de l'énergie . . . . .	22
V.C	Généralisation : potentiels thermodynamiques . . . . .	23
<b>VI</b>	<b>Identités thermodynamiques</b>	<b>24</b>
VI.A	Système fermé de composition constante . . . . .	24
VI.B	Système fermé de composition variable, potentiel chimique . . . . .	25
VI.C	Conséquences pour les changements d'état . . . . .	26

## Au programme

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

Cette partie présente les principes de la thermodynamique sous forme différentielle. Dans le but d'unifier la présentation en physique et en chimie, les identités thermodynamiques sont introduites dans le cas d'un système de composition variable. Toute étude générale de la notion de potentiel thermodynamique est strictement hors-programme. 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 et deuxième principe pour une transformation infinitésimale d'un système fermé.	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 thermodynamique, la pression thermodynamique, et 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. Écrire les principes et les identités thermodynamiques par unité de masse du système.
Système fermé de composition constante.	Simplifier les identités thermodynamiques.

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. Justifier le caractère isobare d'un changement d'état isotherme.
Enthalpie et entropie de changement d'état.	Citer l'ordre de grandeur de l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau. Calculer l'énergie récupérable par transfert thermique lors d'une liquéfaction isobare. Relier l'entropie de changement d'état 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 2019, 2020, 2022 ... mais ce chapitre est de toute façon à la base de tous les autres.
- ▷ Oral : de temps en temps.

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 et d'introduire la variable temps en thermodynamique. Il sera également l'occasion de revoir les résultats énoncés en PTSI sur les systèmes modèles et les principes thermodynamiques, ainsi que les méthodes pour les « faire tourner » dans des cas concrets.

Rappelons au préalable que la thermodynamique s'intéresse à des systèmes **macroscopiques** (ou mésoscopiques, comme nous le verrons ultérieurement). La « thermodynamique de l'échelle microscopique » s'appelle la physique statistique et utilise un formalisme assez éloigné de celui de la thermodynamique.

## I - Transformations d'un système thermodynamique

### I.A - Grandeurs d'état

#### • Définitions

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

- ▷ les grandeurs **extensives** : proportionnelles à la masse (ou de façon équivalente à la quantité de matière), elles caractérisent l'ensemble du système (p.ex.  $n$ ,  $V$ ,  $H$ ,  $S$ , etc.)
- ▷ les grandeurs **intensives** : indépendantes de la masse, elles peuvent être définies localement, c'est-à-dire en tout point du système (p.ex.  $P$ ,  $T$ , masse volumique  $\rho$ , etc.)



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, 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**. On y ajoutera en PT l'avancement  $\xi$  pour les systèmes en cours de transformation chimique.

**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. Ceci étant, se restreindre aux systèmes thermoélastiques n'est pas contraignant du tout en vue d'étudier la thermodynamique des installations industrielles, ce qui est l'objectif de notre programme cette année.

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, ni de l'historique des états par lesquels le système est passé.

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

#### • Équation d'état



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

**Exemple :** la célèbre équation d'état d'un gaz parfait  $PV = nRT$ .

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.

## • Équilibre thermodynamique



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**, qui est un état hors équilibre : c'est par exemple le cas d'un mur soumis à une différence de température.

## I.B - Transformations thermodynamiques



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.

### • Vocabulaire des transformations (très très important !)

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

**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 :  $T = \text{cte}$

▷ isoénergétique :  $U = \text{cte}$

▷ isobare :  $P = \text{cte}$

▷ isenthalpique :  $H = \text{cte}$

▷ isochore :  $V = \text{cte}$

▷ isentropique :  $S = \text{cte}$

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

▷ monotherme :  $T_{\text{ext}} = \text{cte}$

▷ monobare :  $P_{\text{ext}} = \text{cte}$

**Caractéristiques des échanges :**

▷ adiabatique : aucun transfert thermique.

▷ réversible : aucune création d'entropie.

**Caractéristiques des parois du système :**

▷ paroi calorifugée ou athermane : empêche les transferts thermiques.

▷ paroi diatherme ou diathermane : permet les transferts thermiques.

*Remarque : en toute rigueur, « adiabatique » et « calorifugé » ne sont donc pas des synonymes ... même si la confusion est fréquente.*

### • 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, ce qui est l'exact opposé d'une transformation adiabatique.



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

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.



**Expérience 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, uniquement un travail mécanique. Il s'agit donc bien d'un échauffement adiabatique par compression.

*Scanner ou cliquer sur le QR-code. L'expérience démarre au bout de 2'20" environ.*

### • Modélisations usuelles

**Transformations rapides** : les transferts thermiques sont des phénomènes lents, l'équilibre thermique est donc (presque) toujours atteint *après* l'équilibre mécanique.



Une transformation rapide ou brutale peut généralement être modélisée par une adiabatique.

**Remarque** : Et ce même si les parois ne sont pas calorifugées ! Que les parois soient calorifugées est une condition suffisante mais pas nécessaire pour que la transformation soit adiabatique.

**Transformation à l'air libre** : l'air se comporte comme un thermostat qui conserve une pression constante.



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

## I.C - 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.

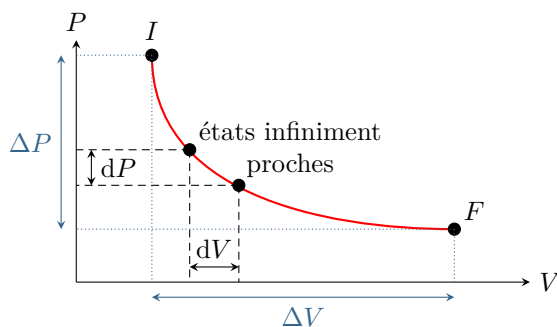
↪ intérêt d'une telle modélisation : toutes les variables d'état sont définies et connues (ou au moins potentiellement connues) tout au long de la transformation, ce qui n'est pas le cas lorsque le système est hors d'équilibre.

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  $\Delta$ .

La variation totale d'une grandeur d'état au cours de la transformation finie s'obtient par sommation des variations infinitésimales :

$$\Delta V = \sum_{\text{transf inf}} dV = \int_{I\widehat{F}} dV = \int_{V_I}^{V_F} dV$$

## II - Systèmes modèles

Nous apprendrons à utiliser les données thermodynamiques de fluides réels dans la deuxième séquence de thermodynamiques. En attendant, il est pratique d'utiliser dans les calculs des grandeurs d'état des expressions valables pour des systèmes modèles, idéalisés, mais qui constituent de (très) bonnes approximations des systèmes réels.

### II.A - Préambule : capacités thermiques

La **capacité thermique** (parfois appelée capacité calorifique) d'un système quantifie l'énergie qu'il emmagasine sous l'effet d'une augmentation de sa température.

▷ **capacité thermique isochore** :  $C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$

▷ **capacité thermique isobare** :  $C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$

En pratique, il est souvent plus utile de travailler avec les grandeurs molaires ou massiques :

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n} \quad \text{et} \quad c_V = \frac{C_V}{m} .$$

### II.B - Un modèle pour les gaz : le 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.

#### II.B.1 - Équation d'état

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  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  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 !

**Remarque :** 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 1

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.

#### Application 1 : 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 2

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.

## II.B.2 - Énergie interne, enthalpie et loi de Joule



L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température, et d'aucune autre variable d'état.

### • Coefficient isentropique et capacités thermiques

Un gaz parfait est caractérisé par son **coefficient isentropique**, aussi appelé **indice adiabatique**, noté  $\gamma$ . Par définition,

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}.$$

Connaître  $\gamma$  suffit à calculer les deux capacités thermiques.

### Application 2 : Expression des capacités thermiques d'un gaz parfait

Partant de la définition de  $H$ , établir la relation de Mayer reliant les deux capacités thermiques d'un gaz parfait. En déduire leur expression en fonction de  $\gamma$ .

Par définition,

$$H = U + PV = U + nRT$$

↑  
GP

qui ne dépendent que de la température. En dérivant, on obtient la relation entre les capacités thermiques,

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \quad \text{soit} \quad C_P = C_V + nR.$$

Par définition de  $\gamma$ , on en déduit  $\gamma C_V = C_V + nR$  et finalement

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

Espace 3

### • Lois de Joule

**Démonstration mathématique « primitives et dérivées »** : pour une fonction  $f$  définie sur un intervalle  $[a, b]$ , dont on note  $F$  une primitive,

$$\int_a^b f(x) dx = [F(x)]_a^b = F(b) - F(a),$$

ce que l'on peut également écrire sous la forme

$$F(b) - F(a) = \int_a^b F'(x) dx = \int_{[a,b]} F'(x) dx.$$

Transposons cette relation avec les écritures de la physique pour l'énergie interne vue comme une fonction de la température, sur une transformation thermodynamique allant d'un état initial  $I$  à un état final  $F$  :

$$U_F - U_I = \int_{\widehat{IF}} \frac{dU}{dT} dT,$$

ce qui permet d'identifier la capacité thermique, et ainsi

$$\Delta U = \int_{T_I}^{T_F} C_V dT \quad \text{d'où} \quad \Delta U = C_V \Delta T.$$

À l'échelle infinitésimale : on a indiqué au paragraphe I.C que la variation d'une grandeur d'état au cours d'une transformation finie s'interprète comme la somme (l'intégrale) des variations infinitésimales,

$$\Delta U = \int_{IF} dU.$$

Par identification avec l'écriture précédente, on en déduit

$$dU = C_V dT.$$



Une relation valable pour une transformation finie peut toujours se transposer à une transformation infinitésimale analogue.

**Remarque :** la démonstration précédente permet également de retrouver une recette de calcul très pratique sur les différentielles : une dérivée s'interprète comme une fraction de deux différentielles, avec toutes les facilités qui en découlent (simplifications, produit en croix, etc.).

$$C_V dT = \frac{dU}{dT} dT = dU.$$

L'intégration par séparation de variables utilise le même genre de manipulation.

**Généralisation :** des démonstrations identiques sont faisables avec l'enthalpie.



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**.

### II.B.3 - Entropie et lois de Laplace

#### • Préambule : Interprétation microscopique de l'entropie

L'entropie  $S$  d'un système est une fonction d'état extensive qui quantifie le nombre d'états microscopiques accessibles au système (c'est-à-dire positions et vitesses des molécules) qui soient compatibles avec son état macroscopique (c'est-à-dire ses variables d'état). Elle est d'autant plus élevée que ce nombre est élevé.

**Remarque culturelle :** pour un système isolé à l'équilibre thermodynamique,  $S = k_B \ln \Omega$  où  $\Omega$  est le nombre de microétats accessibles, et  $k_B = R/N_A$  la constante de Boltzmann.

Qualitativement :

- ▷ si le volume  $V$  augmente :  
plus de positions accessibles donc  $S$  est une fonction toujours croissante de  $V$
- ▷ si la température  $T$  augmente :  
plus de vitesse accessibles donc  $S$  est une fonction toujours croissante de  $T$
- ▷ si la pression  $P$  augmente :  
ça dépend ! pas de dépendance universelle.

Espace 4

Espace 5

Espace 6



### • Expressions de la fonction d'état entropie d'un gaz parfait

Aucune expression de l'entropie n'est à connaître : elle sera donnée par un énoncé, ou démontrée à partir des identités thermodynamiques, cf. paragraphe VI. Les expressions de l'entropie sont toujours données à partir d'un état de référence où elle est supposée connue, indicé 0 dans ce qui suit.

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  $(T, V)$  :

$$S = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta S = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} + nR \ln \frac{V_F}{V_I},$$

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

$$S = S_0 + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta S = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{P_F}{P_I},$$

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

$$S = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{P}{P_0} + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V_0} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta S = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_F}{P_I} + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{V_F}{V_I}.$$

**Remarque :** Ces expressions sont cohérentes avec les dépendances qualitatives par rapport à chacune des variables, de même que la proportionnalité à  $n$  prévue par l'extensivité.

### • Lois de Laplace

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 7

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

## II.C - Un modèle pour les liquides et les solides : la 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.

### • Équation d'état

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

$$V_m = \text{cte} \quad \text{ou} \quad v = \text{cte},$$

Le volume molaire ou massique ne dépend d'aucune variable.

### • Énergie interne et enthalpie, lois de Joule

L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température, et d'aucune autre variable d'état.

**Remarque :** Ce qui est un résultat fort concernant un gaz parfait est ici une évidence, puisque ni  $P$  ni  $V$  ne jouent de rôle. Attention néanmoins,  $U$  et  $H$  restent des grandeurs extensives, donc proportionnelles à la quantité de matière.

La pression ne joue par définition aucun rôle, travailler à pression constante revient donc à travailler à volume constant :

$$C_P = C_V \stackrel{\text{déf.}}{=} C.$$

Espace 8

Usuellement, les capacités thermiques d'une phase condensée sont données par leur valeur massique, dont il serait souhaitable de connaître un ordre 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 :  $c = 880 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

L'énergie interne et l'enthalpie d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépendent que de la température : la propriété étant la même que pour un gaz parfait, on en retrouve donc toutes les conséquences.

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 parfois également appelées **lois de Joule**.

### • Entropie

L'entropie d'une phase condensée idéale de capacité thermique  $C$  ne dépend que de la température :

$$S = S_0 + C \ln \frac{T}{T_0} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta S = C \ln \frac{T_F}{T_I} = mc \ln \frac{T_F}{T_I}.$$

Ce résultat se démontre par les identités thermodynamiques, nous le ferons au paragraphe VI. Contrairement au cas du gaz parfait, cette expression est à retenir.

## III - Changements d'état

### III.A - Phases et transitions de phase

#### • Notion de phase

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

D'un point de vue plus formel, une phase est caractérisée par une équation d'état.

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 sont généralement continues à l'interface entre deux phases.

#### **Exemples :**

▷ Une phase homogène : eau pure dans un bécher

Espace 9

▷ Une phase inhomogène : atmosphère, la pression est plus faible en altitude (et  $\rho$  aussi)

Espace 10

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

Espace 11

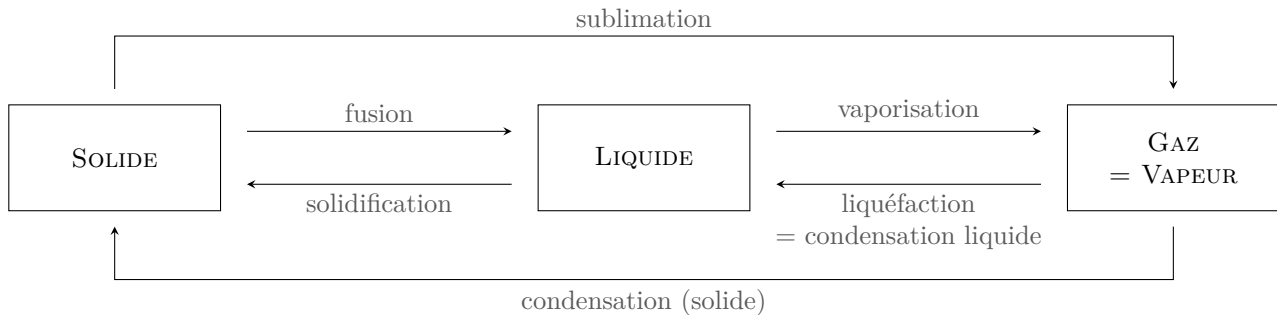
▷ Une seule phase mais deux états physiques : impossible!

Espace 12

## • Changements d'état



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.



**Expérience :** Sublimation et condensation solide du diiode. Tout au long de l'expérience, aucune goutte de diiode liquide n'apparaît jamais.

Scanner ou cliquer sur le QR-code.

## • Diagramme de phase (P,T)

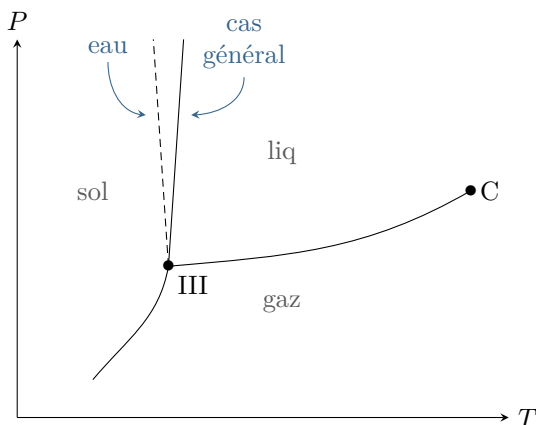


On appelle **diagramme de phase** ou **diagramme d'état** une représentation graphique qui cartographie la ou les phase(s) stable(s) d'un corps pur en fonction de deux variables d'état intensives.

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 : par exemple, 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  $(P_{\text{III}}, T_{\text{III}})$  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-codes.



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



$\text{CO}_2$  sous forme de fluide supercritique,  
opalescence critique.

**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 alors la pression et la température de coexistence ne sont pas indépendantes l'une de l'autre : il existe une relation univoque (= bijective) de la forme

$$P_{\text{coex}} = f(T_{\text{coex}}).$$

Concrètement :

- En considérant par exemple la transition liquide-vapeur,
- ▷ à  $T$  donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule pression, appelée **pression de vapeur saturante**  $P_{\text{sat}} = P_{\text{sat}}(T)$  ;
  - ▷ réciproquement, à  $P$  donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule température appelée **température de saturation**  $T_{\text{sat}} = T_{\text{sat}}(P)$ , qui dépend de la pression.

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

### III.B - Enthalpie massique de changement d'état

#### • Définition

Raisonnons pour être concret sur la vaporisation, c'est-à-dire le changement d'état liquide  $\rightarrow$  vapeur. Bien sûr, des définitions analogues existent pour tous les changements d'état.

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

$$\Delta_{\text{vap}}h(T) = h_{\text{V}}(T, P_{\text{sat}}(T)) - h_{\text{L}}(T, P_{\text{sat}}(T)).$$

On parle aussi parfois de **chaleur latente de vaporisation**, alors notée  $\ell_{\text{vap}}$ .

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.

$$\Delta_{\text{vap}}h(T) = h_{\text{V}}(T, P_{\text{sat}}(T)) - h_{\text{L}}(T, P_{\text{sat}}(T)) \iff \Delta_{\text{vap}}h(P) = h_{\text{V}}(T_{\text{sat}}(P), P) - h_{\text{L}}(T_{\text{sat}}(P), P)$$

avec  $T_{\text{sat}}(P)$  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.

### • Bilan enthalpique d'un changement d'état

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

$$\Delta H = H_F - H_I = mh_V - mh_L = m\Delta_{\text{vap}}h$$

Espace 14



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 pour la transition de phase.

### • Ordes de grandeur

- ▷ 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 : ses enthalpies de changement d'état sont très élevées à cause des liaisons hydrogènes particulièrement fortes entre molécules d'eau.

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

- ▷ Comparaison entre transformations : raisonnons sur  $m = 1 \text{ kg}$  d'eau.

→ Variation d'enthalpie lors d'une fusion totale :

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

Espace 15

→ Variation d'enthalpie lorsque sa température passe de  $0^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  :

$$\Delta H = mc \Delta T = 42 \text{ kJ}$$

Espace 16

→ Variation d'enthalpie lors d'une vaporisation totale :

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

Espace 17



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.C - Entropie massique de 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 de vaporisation est reliée à l'enthalpie de vaporisation et à la température de saturation par

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

Des relations analogues existent pour tous les changements d'état. La démonstration utilise les identités thermodynamiques et sera faite au paragraphe VI.C.

## IV - Principes de la thermodynamique

### IV.A - Premier principe pour une transformation finie ou infinitésimale

Le premier principe traduit dans le langage de la thermodynamique le postulat le plus fondamental de la physique : la conservation de l'énergie. Il indique que l'énergie d'un système ne peut varier que s'il en échange avec l'extérieur.

#### • Énoncé

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.  $\delta W$ ) est le **travail mécanique** algébrique reçu par le système pendant la transformation et  $Q$  (resp.  $\delta Q$ ) est le **transfert thermique** ou **chaleur** algébrique 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 :** Avec les hypothèses usuelles de la mécanique,  $T = \text{cte}$  donc  $\Delta U = 0$  et  $Q = 0$ . Le premier principe se réécrit alors

$$\Delta E_c = W \quad \text{ou bien} \quad \Delta E_c + \Delta E_{pp} = W_p + W_i = W_{\text{non-cons}}.$$

On retrouve exactement les théorèmes de l'énergie cinétique et de l'énergie mécanique.

#### • 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.

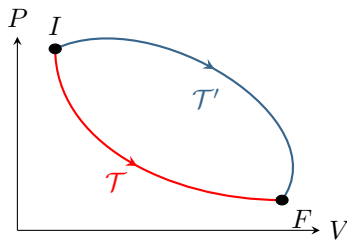
▷ De manière imagée :

- 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 \$\Delta U\$ 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'\$

Espace 18

• **Simplification usuelle**

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 19

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

Espace 20

▷ 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 21

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

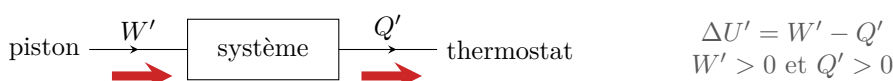
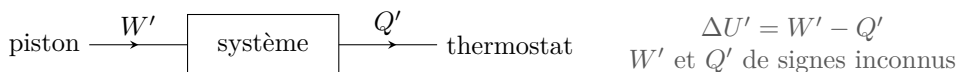
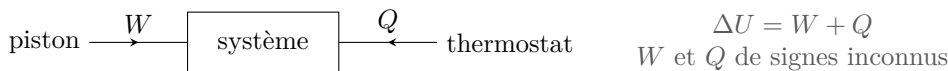
$$\Delta U = W + Q = W_p + W_i + Q \quad \text{ou} \quad dU = \delta W + \delta Q = \delta W_p + \delta W_i + Q.$$

• **Conventions d'algébrisation**

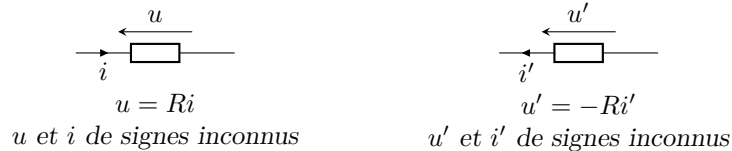
Dans l'écriture du premier principe, \$W\$ et \$Q\$ sont des grandeurs algébriques reçues, ce qui signifie concrètement que leur signe relève de conventions.

- ▷ \$W\$ et \$Q\$ sont écrits avec un signe \$\oplus\$ dans le premier principe s'ils sont conventionnellement orientés de l'extérieur vers le système, sinon ils sont écrits avec un signe \$\ominus\$;
- ▷ \$W\$ et \$Q\$ sont positifs si le sens réel de l'échange énergétique coïncide avec son orientation conventionnelle.

**Exemples :** imaginons un système échangeant du travail par l'intermédiaire d'un piston et du transfert thermique par contact avec un thermostat. Les flèches noires fines matérialisent l'orientation conventionnelle des échanges énergétiques, les flèches rouges épaisses leur sens réel.



**Remarque :** La problématique est comparable à celle des conventions récepteur et générateur.



- Premier principe en enthalpie

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 22

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 célèbre :** 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.

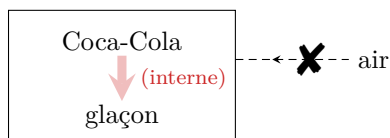
- Mise en pratique : bilan d'enthalpie d'une transformation finie

### Application 3 : Un glaçon dans du Coca

Fatigué d'un long mercredi de physique, un étudiant de PT se sert en rentrant chez lui un verre de 250 mL de Coca-Cola (équivalent sur le plan thermodynamique à  $m = 250$  g d'eau), et il y ajoute un glaçon de masse  $m' = 20$  g. Le Coca est initialement à  $T_I = 20$  °C et le glaçon à  $T'_I = -18$  °C. Pour faire simple, les échanges thermiques avec l'air environnant sont négligés.

Déterminer la température finale  $T_F$  du contenu du verre.

**Données :** capacité thermique massique de l'eau liquide  $c_L = 4,2$  kJ · K<sup>-1</sup> · kg<sup>-1</sup> ; de la glace  $c_S = 2,1$  kJ · K<sup>-1</sup> · kg<sup>-1</sup> ; enthalpie de fusion de l'eau  $\Delta_{\text{fus}}h = 333$  kJ · kg<sup>-1</sup>.





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

- ▷ Système : glaçon + Coca, prendre un grand système permet de ne pas calculer l'échange interne, c'est donc en général une bonne idée ;
- ▷ Bilan d'enthalpie car la transformation est à l'air libre ;
- ▷ Formulation intégrale (= transformation finie) car on ne s'intéresse qu'à l'état final ;
- ▷ Construction de la transformation : le Coca passe de  $T_I$  à  $T_F$  tout en restant liquide, alors que le glaçon passe de l'état solide à  $T'_I$  à l'état liquide à  $T_F$ , ce que l'on traite en trois étapes, alors que :
  - d'abord le glaçon se réchauffe de  $T'_I$  à  $T_{\text{fus}}$  ;
  - puis ensuite il fond en totalité ;
  - et enfin il se réchauffe de  $T_{\text{fus}}$  à  $T_F$ .

Bien sûr, en réalité les trois phénomènes ont lieu simultanément mais comme l'enthalpie est une fonction d'état notre suite de transformations modèles a le même  $\Delta H$  que la transformation réelle car l'état initial et final est le même.

- ▷ Écriture du bilan d'enthalpie : par additivité de l'enthalpie,  $\Delta H = \Delta H_{\text{gl}} + \Delta H_{\text{Coca}}$ , ce qui donne

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} \underbrace{mc_L(T_F - T_I)}_{\text{Coca}} + \underbrace{m'c_S(T_{\text{fus}} - T'_I) + m'\Delta_{\text{fus}}h + m'c_L(T_F - T_{\text{fus}})}_{\text{glaçon}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0$$

ce qui conduit à

$$(m' + m)c_L T_F = -m'c_S(T_{\text{fus}} - T'_I) - m'\Delta_{\text{fus}}h + m'c_L T_{\text{fus}} + mc_L T_I$$

$$T_F = \frac{-m'c_S(T_{\text{fus}} - T'_I) - m'\Delta_{\text{fus}}h + m'c_L T_{\text{fus}} + mc_L T_I}{(m' + m)c_L}$$

$$\boxed{T_F = 17,8^\circ\text{C}}$$

## IV.B - Premier principe en puissance

Qualitativement, une puissance quantifie « la vitesse » à laquelle a lieu un échange énergétique. Comme toute grandeur d'échange, il s'agit d'une grandeur algébrique dont les signes dépendent de conventions. Une puissance s'exprime en Watt :

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}.$$

### • Puissance mécanique

Concernant le travail mécanique,

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

↪ pendant une durée  $dt$ , le travail reçu par le système est d'autant plus grand que la puissance reçue est élevée.

### • 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.

Lors du cours sur la conduction thermique, nous montrerons le résultat suivant, qui fournit une expression simple du flux thermique reçu par un système.

Le flux thermique algébrique reçu par un système de la part de son environnement est généralement proportionnel à l'écart de température,



$$\Phi = G_{\text{th}}(T_{\text{ext}} - T) = \frac{1}{R_{\text{th}}}(T_{\text{ext}} - T)$$

Les coefficients  $G_{\text{th}}$  et  $R_{\text{th}}$  sont respectivement appelés **conductance** et **résistance thermique** de l'interface entre les deux systèmes.

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

**Remarque :** interprétation qualitative du signe.

*Si l'environnement est plus chaud que le système, alors le sens réel de l'échange est de l'environnement vers le système, c'est-à-dire dans le même sens que le sens conventionnel, donc  $\Phi$  doit être positif. C'est bien le cas sur l'expression donnée, puisque  $T_{\text{ext}} > T$ .*

Espace 24

**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  $S$ ,

$$G_{\text{th}} = hS,$$

avec  $h$  un coefficient phénoménologique, dépendant en particulier de la vitesse du fluide.

En combinant avec la loi d'Ohm thermique, on retrouve la **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.

- **Formulation en puissance du premier principe**

**Démonstration sur un exemple :** premier principe en enthalpie en négligeant les variations d'énergie mécanique au cours d'une transformation infinitésimale de durée  $dt$ .

$$dH = \delta W_i + \delta Q \quad \text{donc} \quad dH \times \frac{dt}{dt} = \mathcal{P}_i dt + \Phi_{th} dt \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{dH}{dt} = \mathcal{P}_i + \Phi_{th} .}$$

Espace 25

La dérivée de l'enthalpie peut ensuite, par exemple, être reliée à la dérivée de la température par la loi de Joule. Ainsi, pour une phase condensée,

$$dH = mc dT \quad \text{donc} \quad \frac{dH}{dt} = mc \frac{dT}{dt} .$$

**Remarque pour le futur :** Ces divisions par  $dt$  consistent en fait en des simplifications de développements limités : en utilisant la formule de Taylor au premier ordre,

$$dH \underset{\substack{\uparrow \\ \text{def}}}{=} H(t+dt) - H(t) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Taylor}}}{=} H(t) + \frac{dH}{dt} dt - H(t) \quad \text{soit} \quad dH = \frac{dH}{dt} dt .$$

**Généralisation :**

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

Avec les simplifications usuelles,

$$\frac{dU}{dt} = \mathcal{P}_{méca} + \Phi_{th} \quad \text{et} \quad \frac{dH}{dt} = \mathcal{P}_i + \Phi_{th}$$

**Remarque physique :** sans rien simplifier, l'écriture en puissance donne

$$\frac{dU}{dt} + \frac{dE_c}{dt} = \mathcal{P}_{méca} + \Phi_{th}$$

ce qui redonne la version « puissance » du théorème de l'énergie cinétique pour  $U = cte$  et  $\Phi_{th} = 0$ .

**Remarque concours :** 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.

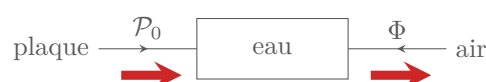
- **Mise en pratique : transitoire thermique**

**Application 4 : 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. On note  $R_{th}$  la résistance thermique décrivant ce refroidissement.

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.

Commencer par construire le diagramme des échanges et discuter les signes :  $\mathcal{P}_0 > 0$ ,  $\Phi < 0$  et c'est pas grave!!



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.
- ▷ Écriture du bilan d'enthalpie :

$$\frac{dH}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} \mathcal{P}_0 + \Phi = \mathcal{P}_0 + \frac{1}{R_{\text{th}}}(T_{\text{air}} - T) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{=} mc \frac{dT}{dt}$$

d'où on déduit

$$mc \frac{dT}{dt} + \frac{1}{R_{\text{th}}} T = \mathcal{P}_0 + \frac{1}{R_{\text{th}}} T_{\text{air}} \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{dT}{dt} + \underbrace{\frac{1}{mc R_{\text{th}}}}_{=1/\tau} T = \frac{\mathcal{P}_0}{mc} + \frac{1}{mc R_{\text{th}}} T_{\text{air}} .}$$

- ▷ Forme générale des solutions de l'équation différentielle :

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

Détermination de la constante d'intégration  $A$  :

$$T(0) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{CI}}}{=} T_{\text{air}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{expr}}}{=} T_{\text{air}} + R_{\text{th}} \mathcal{P}_0 + A \quad \text{d'où} \quad A = -R_{\text{th}} \mathcal{P}_0$$

Conclusion :

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

Commentaires : tests de vraisemblance sur la solution particulière + attention si l'eau se met à bouillir, car il y a un changement d'état, donc nos équations (loi de Joule) ne s'appliquent plus.

## IV.C - Second principe

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  $T_{\text{ext}}$  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**.

**Remarque :** là encore on retient surtout le bilan entropique ... mais le caractère de fonction d'état de l'entropie est tout aussi essentiel.

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

Espace 26

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.

### • Causes d'irréversibilité

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

Espace 27

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 imagine 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.

## V - Enthalpie libre



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

$$G = H - TS.$$

Considérons une transformation isobare isotherme et exprimons la différentielle de l'enthalpie libre à partir des principes de la thermodynamique.

$$\begin{aligned} dG &= dH - T dS \\ &= \delta W_i + \delta Q - T \left( \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \right) \\ &= \delta W_i - T \delta S_c. \end{aligned}$$

et si on avait raisonné sur une transformation finie on aurait trouvé  $\Delta G = W_i - T S_c$

### V.A - Évolutions spontanées

Une transformation est dite **spontanée** si elle a lieu sans échange de travail autre que celui des forces de pression :  $\delta W_i = 0$ .

↪ conséquence :

$$dG = -T \delta S_c \text{ comme } \delta S_c \geq 0, \text{ alors } dG \leq 0$$

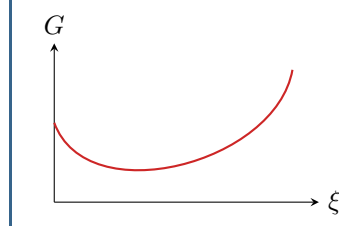
Espace 28



Au cours d'une transformation isobare isotherme spontanée, l'enthalpie libre d'un système ne peut que diminuer. L'état d'équilibre est celui qui minimise l'enthalpie libre.

↪ l'enthalpie libre fournit un critère précis (autre que l'intuition!) permettant de déterminer les variables d'état à l'équilibre.

**Exemple :** Imaginons connaître l'enthalpie libre d'un système dans lequel a lieu une transformation chimique isobare isotherme en fonction de l'avancement  $\xi$  de la transformation.



L'avancement à l'équilibre  $\xi_{eq}$  est celui qui minimise  $G$ , que l'on identifie comme le minimum de la courbe.

### V.B - Création d'entropie et dégradation de l'énergie

Considérons deux transformations isobares isothermes  $\mathcal{T}$  et  $\mathcal{T}'$  différentes, mais partant du même état initial et aboutissant au même état final. On suppose que la transformation  $\mathcal{T}'$  crée davantage d'entropie que la transformation  $\mathcal{T}$  :  $S'_c > S_c$ . Comme l'enthalpie libre est une fonction d'état,

$$\Delta G = W_i - T S_c = W'_i - T S'_c \text{ d'où on déduit directement } W_i = W'_i - T(S'_c - S_c)$$

Espace 29

**Cas d'une transformation nécessitant un apport de travail :**

Comme  $S'_c > S_c$  alors  $W'_i > W_i$

Espace 30

↪ plus la transformation est irréversible, plus il faut fournir de travail pour atteindre le même état final.

**Cas d'une transformation produisant un travail :** il est plus parlant de raisonner sur le travail fourni, opposé du travail reçu par le système.

Faire le schéma des échanges reçu/fourni si besoin. L'égalité reste bien sûr la même, mais se réécrit

$$-W_i = -W_i' + T(S_c' - S_c) \quad \text{d'où} \quad -W_i > -W_i'.$$

↪ plus la transformation est irréversible, moins il est possible d'en extraire du travail.

### Généralisation :



Qualitativement, la création d'entropie traduit une mauvaise utilisation de l'énergie, dont une partie est dissipée dans l'environnement sous forme de transfert thermique.

**Remarque :** En thermodynamique industrielle, on parle parfois de « dégradation d'énergie noble », la noblesse d'une énergie étant la possibilité de la récupérer sous forme de travail. Pour optimiser un processus industriel, une des pistes est toujours de minimiser les irréversibilités.

**Travail maximum récupérable :** ce sont les transformations réversibles qui permettent de récupérer le maximum de travail ... mais l'enthalpie libre donne une borne indépassable.



Le travail maximum récupérable au cours d'une transformation isobare isotherme allant d'un état  $I$  à un état  $F$  est borné par la variation d'enthalpie libre du système entre ces deux états,

$$W_i \leq |\Delta G|$$

La borne maximale est atteinte pour une transformation réversible.

### V.C - Généralisation : potentiels thermodynamiques

Les propriétés établies ci-dessus pour l'enthalpie libre ne sont valables que pour les transformations isobares isothermes ... mais il existe des analogues pour toute transformation, si bien que toutes les conclusions qualitatives peuvent se généraliser.



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.

La variation de potentiel thermodynamique au cours d'une transformation quelconque renseigne sur le travail maximal qu'il est possible d'extraire.

**Exemple :** pour une transformation monotherme isochore au contact d'un thermostat à température  $T_{ext}$ , le potentiel thermodynamique est appelé *exergie* ou *énergie libre*, donné par

$$F^* = U - T_{ext}S.$$

... mais l'étude générale des potentiels thermodynamiques est hors programme en PT.

## VI - Identités thermodynamiques

Les identités thermodynamiques sont des relations entre les différentielles des grandeurs d'état d'un système thermodynamique. Comme elles ne concernent que les différentielles, c'est-à-dire les variations, elles sont valables au cours de n'importe quelle transformation infinitésimale.

### VI.A - Système fermé de composition constante

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

- **Démonstrations 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 :  $T = T_{\text{ext}}$  et  $P = P_{\text{ext}}$ .

Les deux principes s'écrivent alors

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

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  $dG = dH - T dS - S dT$

Espace 31



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

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

- **Application importante : expression d'une fonction d'état**

#### Application 5 : Entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible

Déduire d'une identité thermodynamique l'expression de l'entropie d'une phase condensée idéale.

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

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

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

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



- Une autre interprétation de la température et de la pression

### Préambule mathématique : différentielle des fonctions de plusieurs variables

Qualitativement<sup>1</sup>, 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 deux fois la formule de Taylor, on peut montrer que la différentielle est reliée aux dérivées partielles par la relation

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

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

### Application aux 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. En pratique, elles servent surtout à contrôler la cohérence de modèles thermodynamiques décrivant certains systèmes ... ce que nous ne ferons absolument jamais en PT.

## VI.B - 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.

1. Une définition rigoureuse sera donnée par M. Louatron ©

**Notation :** l'usage 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  $\mu_i$  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  $\mu_i$  dépend a priori de  $T$ ,  $P$  et de toutes les quantités de matière  $n_j$ .

**Remarque :** comment retrouver le cas précédent ? si composition constante,  $\forall i, dn_i = 0$

Espace 34

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

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

La différence tient au caractère extensif des variables fixées dans les dérivées partielles définissant  $\mu_i$ .

## VI.C - 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 35

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

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

Espace 36

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

Espace 37

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

Espace 38

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.

**Remarque culturelle :** C'est ainsi que s'explique le phénomène d'évaporation, à première vue contradictoire avec ce que l'on a dit des changements d'état, car il s'agit d'un passage de l'état liquide à l'état de vapeur alors que la température est inférieure à 100 °C. Le secret vient de la présence de l'air : l'eau n'agit pas comme un corps pur. Pour qu'elle soit en équilibre diphasé, il faudrait que le potentiel chimique de l'eau liquide soit égal au potentiel chimique de la vapeur d'eau dans l'air, dont on peut montrer que ce n'est le cas que si la pression partielle de l'eau est égale à sa pression de vapeur saturante. Sauf cas d'une humidité extrême (taux d'humidité de 100 %), la pression partielle est inférieure, donc le potentiel chimique de la vapeur d'eau est inférieur à celui de l'eau liquide, et celle-ci s'évapore jusqu'à disparition.

- **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 à température  $T = T_{\text{sat}}$  et pression  $P = P_{\text{sat}}$ , 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 39

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

Espace 40

▷ Identité thermodynamique :

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

ou encore  $dS = dH/T$

Espace 41

### Conclusion :

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

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

↪ 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 42

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