

Retour sur les principes thermodynamiques

Les cercles en marge indiquent le niveau d'apprentissage attendu :

- ▷ R = résultat à connaître par cœur ou à savoir retrouver très vite ;
- ▷ M = retenir la méthode, mais le résultat n'est pas à apprendre en tant que tel ;
- ▷ D = démonstration à connaître et savoir refaire, ou bien car elle est très souvent demandée, ou bien car le mode de raisonnement est fondamental pour les exercices ;
- ▷ Q = qualitatif uniquement ;
- ▷ Toutes les définitions sont à connaître ;
- ▷ Les points d'exclamation signalent un point particulièrement critique ;
- ▷ Les paragraphes qui ne sont pas encadrés et ne portent aucune lettre en marge sont présents pour aider à la compréhension du cours, mais n'ont pas besoin d'être « appris » à proprement parler.

Plan du cours

I	Transformations d'un système thermodynamique	3
I.A	Grandeurs d'état	3
I.B	Transformations thermodynamiques	4
I.C	Transformations infinitésimales	5
II	Systèmes modèles	6
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
III	Changements d'état	10
III.A	Phases et transitions de phase	10
III.B	Enthalpie et entropie de changement d'état	12
III.C	Comparaison entre transformations	13
IV	Premier principe : conservation de l'énergie	13
IV.A	Premier principe pour une transformation finie ou infinitésimale	13
IV.B	Calcul du travail des forces pressantes	15
IV.C	Premier principe en enthalpie	16
IV.D	Premier principe en puissance	17
V	Second principe : création d'entropie	19

Travail à réaliser

Ce chapitre ne contient que des révisions du cours de thermodynamique de PTSI, il sera donc travaillé différemment en utilisant une méthode pédagogique appelée *classe inversée* : les contenus théoriques sont travaillés à la maison avant la séance en classe, ce qui permet de dégager du temps en classe pour des exercices assez simples qui doivent vous permettre de mieux vous approprier les méthodes importantes.

- ▷ **Avant** la séance en classe, vous devez
 - lire de manière approfondie la totalité du document de cours ;
 - répondre au QCM associé sur Socrative : 20 questions de type formulaire et application simple et une question à poser vous-même sur un point que vous n'avez pas compris et sur lequel vous avez besoin que nous apportions une réponse en classe (cette question à poser est obligatoire pour finaliser le QCM).
- ▷ **Pendant** la séance en classe, nous allons
 - faire ensemble des exercices d'application simple pour « faire tourner » les méthodes importantes ;
 - répondre à vos questions posées sur Socrative ;
 - répondre en fin de séance à un QCM d'évaluation de 10 questions de type formulaire et application simple.
- ▷ **Après** la séance en classe, nous ferons un TD « traditionnel » avec des exercices de difficulté variée.

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. 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.

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.
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, 2023 et épreuve A 2023 ... mais ce chapitre est de toute façon à la base de tout le cours de thermodynamique !
- ▷ Oral : de temps en temps.

Ce chapitre a pour objectif de retravailler les concepts abordés en PTSI autour des transformations thermodynamiques, des systèmes modèles et des principes thermodynamiques ... et bien sûr 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 ρ , 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 ξ pour les systèmes en cours de transformation chimique.

Un aspect qui passe relativement inaperçu dans le principe ci-dessus mais qui est pourtant le plus important 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.

↪ en pratique, 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.

(R!)

Exemple : Pour étudier la fonte d'un glaçon dans un calorimètre, TP que vous avez certainement fait l'an dernier, on raisonne comme si **d'abord** tout le glaçon fondait en restant à 0°C **puis ensuite** tout le liquide issu de la fonte du glaçon se réchauffait jusqu'à la température finale **et enfin** toute l'eau initialement présente dans le calorimètre se refroidissait ... alors qu'en réalité tous les phénomènes ont évidemment lieu simultanément. Pourtant, comme l'état initial et l'état final de la transformation fictive sont les mêmes que ceux de la transformation réelle alors les variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS sont les mêmes également, ce qui permet de les exprimer simplement.

• 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.

🚫🚫🚫 **Attention !** Ne pas confondre : 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.

(Q)

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

R

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.

R!



⚠ **Attention !** Une transformation adiabatique ne peut en général pas être isotherme, et réciproquement. (des exceptions existent mais sont rares)

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.

R



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.

R



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

I.C - Transformations infinitésimales



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.

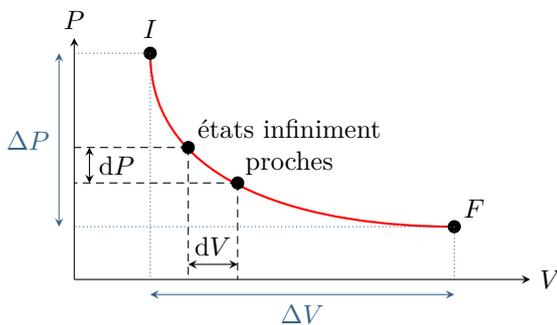
Une transformation quasi-statique est une transformation modèle, puisqu'en toute rigueur elle ne peut être qu'infiniment lente. Dans la pratique, il y a toujours des inhomogénéités au sein du système, qui n'est donc pas à l'équilibre.

- ↪ intérêt de cette 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, ces variations sont notées dT , dP , dU , etc. avec le symbole d de la différentielle qui remplace le symbole Δ .

La variation totale d'une grandeur d'état au cours de la transformation finie s'obtient par intégration des variations infinitésimales. Par exemple, la variation totale de volume ΔV est la somme des variations élémentaires dV au cours de toutes les transformations infinitésimales qui composent la transformation finie. Or, mathématiquement, une somme de grandeurs infiniment petites n'est autre qu'une intégrale : penser par exemple à la construction de l'intégrale de Riemann vue en cours de mathématiques de PTSI. Ainsi,

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

Remarque 1 : l'écriture avec le symbole \sum permet de comprendre l'idée mais n'est pas correcte mathématiquement, et ne se rencontre pas en pratique.

Remarque 2 : Vous avez déjà rencontré cette idée à plusieurs reprises dans le cours de PTSI : p.ex. calcul d'un travail à partir du travail élémentaire ou de la résultante d'une force de Laplace sur une tige conductrice à partir de la force élémentaire.

II - Systèmes modèles

Nous apprendrons à utiliser des bases de données thermodynamiques pour des « vrais » fluides dans le courant de l'année. 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** : $C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$

Rappelons que la notation ∂ désigne la dérivée partielle d'une fonction de plusieurs variables. Il s'agit très simplement de dériver la fonction par rapport à la variable indiquée en considérant les autres variables (celles écrites en bas du trait vertical) fixées. Pas d'inquiétude à ce sujet pour le moment : nous n'allons pas vraiment les utiliser dans ce chapitre ... et beaucoup les retravailler quand ça deviendra important !

Exemple : les dérivées partielles de la fonction $f : x, y, z \mapsto x + yz^2$ s'écrivent

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} = 1 + 0 = 1 \quad \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{x,z} = 0 + 1 \times z^2 \quad \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{x,y} = 0 + y \times 2z = 2yz$$

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

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

... ce qui permet un rappel important sur les conventions de notations : pour toute grandeur extensive, écrite en majuscule, la grandeur molaire associée est notée **en majuscule avec un « m » en indice** alors que la grandeur massique est notée **en minuscule sans indice**.

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 $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ la **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 certaines transformations, en l'occurrence adiabatiques réversibles.

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.

Correction — Il suffit de diviser l'équation d'état extensive par la quantité de matière pour passer à la forme molaire, ce qui permet d'identifier le volume molaire $V_m = V/n$ (attention à la notation) :

$$\frac{PV}{n} = \frac{\kappa RT}{\kappa} \quad \text{d'où} \quad \boxed{PV_m = RT.}$$

De même, la forme massique s'obtient en divisant par la masse, ce qui fait apparaître la masse molaire M du gaz considéré :

$$\frac{PV}{m} = \frac{nRT}{m} = \frac{\kappa RT}{\kappa M} \quad \text{d'où} \quad \boxed{Pv = \frac{RT}{M}.}$$

Notons qu'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.

En particulier, U et H ne dépendent pas (ou du moins pas directement) de la pression.

- Coefficient isentropique et capacités thermiques**

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

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

Connaître γ 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 γ .

Correction — Par définition,

$$H = U + PV \underset{GP}{=} U + nRT$$

En dérivant par rapport à la température (U et H ne dépendant que d'une seule variable T , on utilise ici la notation usuelle de la dérivée plutôt que la dérivée partielle ... n'y attachez pas trop d'importance pour le moment), on obtient la relation entre les capacités thermiques, appelée **relation de Mayer**,

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

Enfin, par définition de γ , on en déduit $\gamma C_V = C_V + nR$ et ainsi

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

- Lois de Joule**

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

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

Comme $F' = f$, cette relation peut également s'écrire sous la forme

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

Passons maintenant aux écritures de la physique pour l'énergie interne 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

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

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,

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

En identifiant les intégrandes avec l'écriture précédente, on en déduit

$$dU = C_V dT.$$

R



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

Remarque : la démonstration précédente permet également de (re)trouver 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.

R



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 (« qui compte ») 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 Ω est le nombre de microétats accessibles, et $k_B = R/N_A$ la constante de Boltzmann.

Qualitativement :

Q

- ▷ si le volume V augmente, alors il y a davantage de positions accessibles aux molécules donc S est toujours une fonction croissante de V .
- ▷ si la température T augmente, alors il y a plus d'agitation thermique, c'est-à-dire davantage de vitesses accessibles aux molécules, donc S est toujours une fonction croissante de T .
- ▷ si la pression P augmente, aucune interprétation systématique n'est possible et il n'y a pas de dépendance universelle de l'entropie vis-à-vis de la pression.

• 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, ce que nous apprendrons à faire dans un prochain chapitre. 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 , données pour information mais qu'il n'est pas nécessaire de mémoriser :

▷ 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 isentropique d'un gaz parfait,

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

⚠️ ⚠️ ⚠️ **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'une phase condensée idéale ne dépendent que de la température, et d'aucune autre variable d'état.

Remarque : Ce qui est un résultat fort et pas évident du tout pour un gaz parfait est ici immédiat, puisque P ne joue aucun rôle thermodynamique sur une phase condensée. Attention néanmoins, U et H restent des grandeurs extensives, donc proportionnelles à la quantité de matière.

Il en découle que travailler à pression constante revient à travailler à volume constant :

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

Usuellement, les capacités thermiques d'une phase condensée sont données par leur valeur massique.

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 : $c = 880 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Par ailleurs, le fait que U et H ne dépendent que de T permet de suivre les mêmes raisonnements que pour un gaz parfait :

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'expression de l'entropie d'une phase condensée idéale s'établit via les identités thermodynamiques, démonstration qui sera faite dans un prochain chapitre. Contrairement au cas du gaz parfait, cette expression est à retenir.

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

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

Remarque : On retrouve comme prévu que S est une fonction croissante de T , c'est-à-dire que si la température augmente au cours d'une transformation ($T_F > T_I$) alors l'entropie aussi ($\Delta S > 0$).

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.

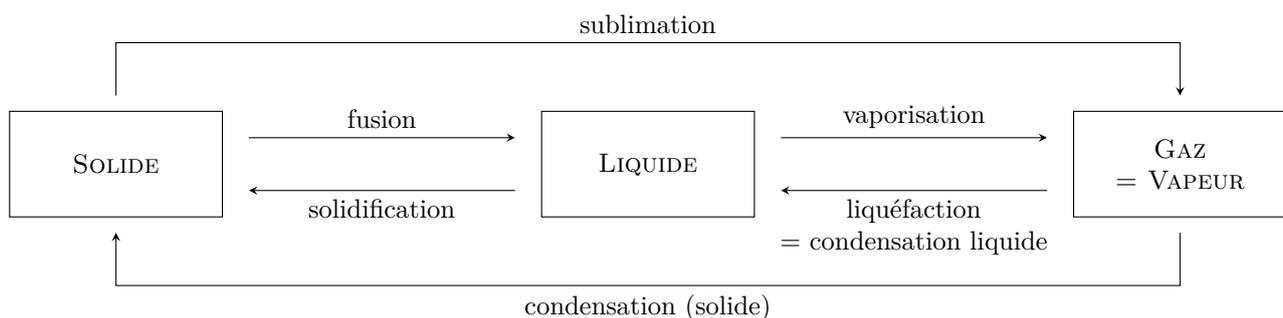
Remarque : Il y a quasiment toujours au moins discontinuité de masse volumique (deux phases sont séparées sous l'effet de la pesanteur) et d'indice optique (l'interface entre deux phases est visible ... sauf exception). En revanche, la température et la pression sont généralement continues à l'interface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

Exemples :

- ▷ Une phase homogène : eau pure dans un bécber ;
- ▷ Une phase inhomogène : atmosphère terrestre, la pression étant plus faible en altitude (et la masse volumique aussi) ;
- ▷ Deux phases mais un seul état physique : deux liquides non miscibles, p.ex. eau et huile ;
- ▷ Une seule phase mais deux états physiques : impossible !!

• 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 : pour qui n'a jamais vu de sublimation pour de vrai, voici celle 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)

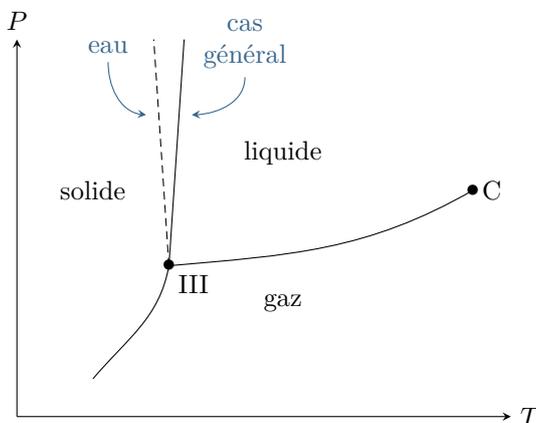


On appelle **diagramme de phase** ou **diagramme d'état** une représentation graphique qui cartographie la ou les phase(s) stable(s) d'un corps pur en fonction de deux variables d'état intensives.

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. À cette exception près, le diagramme a toujours la même allure quelle que soit l'espèce chimique considérée :

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

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.

Expériences : Scanner ou cliquer sur les QR-codes.



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



CO_2 sous forme de fluide supercritique,
opalescence critique.
(excellente vidéo à vraiment regarder!!)

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 :

R



- 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** $P_{\text{sat}} = P_{\text{sat}}(T)$, qui dépend de la température ;
 - ▷ 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 et entropie de changement d'état

• Enthalpie de changement d'état

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 pression P et à la température de saturation $T_{\text{sat}}(P)$,

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

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

Cette définition montre immédiatement que pour la liquéfaction $\Delta_{\text{liq}}h = h_{\text{L}} - h_{\text{V}} = -\Delta_{\text{vap}}h$:

R



Les enthalpies de deux changements d'état réciproques sont opposées.

Il n'est pas possible de prévoir théoriquement ces valeurs qui seront toujours données, éventuellement par l'intermédiaire de diagrammes thermodynamiques que nous apprendrons à lire dans la suite de l'année.

Exemples : 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.

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

En revanche, le signe des enthalpie de changement d'état peut s'anticiper. L'état gazeux étant moins organisé que l'état liquide, lui-même moins organisé que l'état solide, alors 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

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

• 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!). La variation d'enthalpie du système lors de cette transformation s'écrit donc

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

R



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 séparément la loi de Joule pour les phases de chauffage et l'enthalpie de changement d'état pour la transition de phase.

• Entropie de changement d'état

Des raisonnements tout à fait analogues peuvent être menés en entropie.

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 !

III.C - Comparaison entre transformations

Élargissons un peu la discussion pour comparer les énergies mises en jeu lors de différentes transformations mécaniques et thermodynamiques que peut subir un système.

Application 3 : Variation d'énergie au cours de différentes transformations

Considérons $m = 1 \text{ kg}$ d'eau. Pour chaque transformation, identifier la forme d'énergie qui varie et calculer numériquement cette variation. Commenter.

- | | |
|--|---|
| (1) On le soulève de 1 m ; | (3) Sa température augmente de 10°C ; |
| (2) Sa vitesse passe de 0 à $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; | (4) On le vaporise complètement. |

Données : capacité thermique massique $c = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} h = 2,2 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Correction — (1) Variation d'énergie potentielle de pesanteur,

$$\Delta E_{pp} = mg \Delta z = 9,8 \text{ J}$$

(2) Variation d'énergie cinétique,

$$\Delta E_c = \frac{1}{2} m v^2 - 0 = 50 \text{ J}$$

(3) Variation d'énergie interne (ou d'enthalpie, ce qui est moralement la même chose)

$$\Delta U = mc \Delta T = 42 \cdot 10^3 \text{ J}$$

(4) Variation d'enthalpie,

$$\Delta H = m \Delta_{\text{vap}} h = 2,2 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Une transformation thermodynamique met en jeu des énergies généralement très supérieures à une transformation purement mécanique.

Un changement d'état met en jeu des énergies généralement très supérieures à une variation de température.

↪ c'est pourquoi de nombreuses machines thermiques exploitent des changements d'état !

IV - Premier principe : conservation de l'énergie

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.

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

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** algébrique reçu par le système pendant la transformation et Q (resp. δQ) est le **transfert thermique** ou **chaleur** algébrique reçu(e).

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.

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

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

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

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

Dans le contexte des machines thermiques, le terme W_{nc} est appelé **travail indiqué** ou parfois **travail utile** : par abus de langage, j'ai tendance à utiliser ce terme et la notation W_i dans un contexte plus large.

• 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. Ces différences sont fondamentales : écrire ΔW , dQ ou δU est une erreur grave !

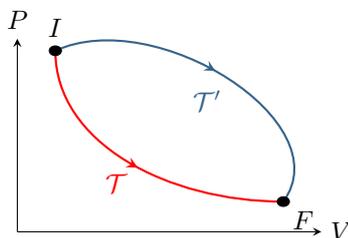
▷ De manière imagée :

- 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 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 :



- ▷ Les deux transformations \mathcal{T} et \mathcal{T}' ont les mêmes états initial et final, donc $\Delta U = \Delta U'$;
- ▷ Pour autant, $W \neq W'$ (se rappeler que le travail est l'aire sous la courbe représentant la transformation !) et $Q \neq Q'$;
- ▷ D'après le premier principe, on sait simplement que $W + Q = W' + Q'$

• Simplification usuelle

Compte tenu des ordres de grandeur (cf. application 3), 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).



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

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

Remarque : Dans le cas inverse d'une transformation purement mécanique ($T = cte$ donc $\Delta U = 0$; $Q = 0$), le premier principe se réécrit

$$\Delta E_c = W \quad \text{ou bien} \quad \Delta E_c + \Delta E_{pp} = W_p + W_{nc} = W_{nc,tot}.$$

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

• Conventions d'algèbrisation

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, négatifs sinon.



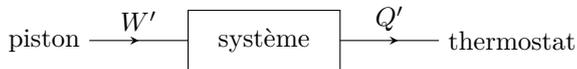
Exemples : imaginons un système échangeant du travail par l'intermédiaire d'un piston et du transfert thermique par contact avec un thermostat. Les flèches noires fines matérialisent l'orientation conventionnelle des échanges énergétiques, les flèches rouges épaisses leur sens réel. Tous les schémas décrivent la même situation, mais avec des conventions différentes.



$$\Delta U = W + Q$$

W et Q de signes inconnus

(M)



$$\Delta U' = W' - Q'$$

W' et Q' de signes inconnus



$$\Delta U = W + Q$$

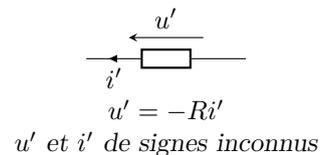
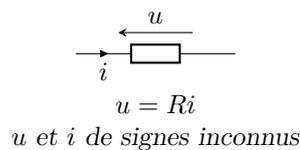
$W > 0$ et $Q < 0$



$$\Delta U' = W' - Q'$$

$W' > 0$ et $Q' > 0$

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



IV.B - Calcul du travail des forces pressantes

Rappelons que le travail des forces de pression s'écrit

$$\delta W_p = -P_{\text{ext}} dV \quad \text{d'où} \quad W_p = \int_{I\widehat{F}} \delta W_p = - \int_{I\widehat{F}} P_{\text{ext}} dV,$$

et si la transformation est quasi-statique (donc en pratique à chaque fois que l'on fait le calcul ou presque), $P_{\text{ext}} = P$. Le calcul explicite de W_p suppose alors d'exprimer P en fonction de V en utilisant les hypothèses relatives à la transformation.

Application 4 : Travail des forces pressantes subies par un gaz parfait

Calculer le travail W_p reçu par un gaz parfait au cours d'une compression d'un volume V_I à un volume V_F , dans un premier temps en la supposant isotherme puis ensuite en la supposant isentropique.

(M)

Correction — Pour une transformation isotherme d'un gaz parfait, l'équation d'état suffit pour mener le calcul : remplacer $P = nRT/V$ avec $T = \text{cte}$ conduit à

$$W_p = - \int P dV = - \int \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_I}^{V_F} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_F}{V_I}.$$

Pour une transformation isentropique du même gaz, l'équation d'état ne permet plus d'avancer car T varie au cours de la transformation, et ne peut donc pas sortir de l'intégrale. Il faut alors utiliser les lois de Laplace : au cours de la compression on a $PV^\gamma = K = \text{cte}$, d'où

$$W_p = - \int P dV = -K \int_{V_I}^{V_F} \frac{dV}{V^\gamma} = -K \int_{V_I}^{V_F} V^{-\gamma} dV = -K \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_I}^{V_F} = \frac{K}{\gamma-1} \left(V_F^{1-\gamma} - V_I^{1-\gamma} \right).$$

La dernière étape du calcul utilise la primitive d'une fonction de type $x \mapsto x^n$ qui, en cas de trou de mémoire, se retrouve immédiatement sur l'exemple de $x \mapsto x^2$ qui s'intègre en $x^3/3$.

IV.C - Premier principe en enthalpie

Utiliser l'enthalpie au lieu de l'énergie interne permet de simplifier l'écriture du premier principe : le travail des forces de pression est absorbé dans le terme de variation d'enthalpie, et seul le travail indiqué demeure. C'est là tout l'intérêt : il n'est plus nécessaire de calculer le travail des forces pressantes. Cependant, cela n'est possible que sous certaines hypothèses : la transformation doit être monobare ($P_{\text{ext}} = \text{cte}$) et il doit y avoir équilibre mécanique dans l'état initial et final ($P_I = P_F = P_{\text{ext}}$).

R



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

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

M!

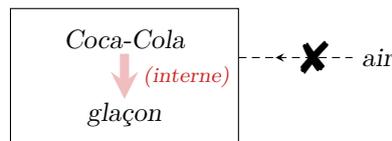
Application 5 : Un glaçon dans du jus de fruit

Un glaçon de masse $m' = 20 \text{ g}$ est mis dans un verre de jus de fruit équivalent à $m = 250 \text{ g}$ d'eau. Le jus de fruit est initialement à $T_I = 20^\circ\text{C}$ et le glaçon à $T'_I = -18^\circ\text{C}$. 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 $c_L = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$; de la glace $c_S = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$; enthalpie de fusion de l'eau $\Delta_{\text{fus}}h = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Correction — La rédaction de cet exemple suit exactement le schéma bilan de la fiche résumé. Je vous conseille de la prendre à côté de vous pour bien visualiser le déroulement du raisonnement et les questions qui se posent à chaque étape.

❶ **Système ?** Plusieurs choix semblent possibles à première vue : le jus de fruit ? le glaçon ? tout le contenu du verre ? En règle générale, prendre un grand système permet de ne pas calculer les échanges internes, ce qui est plutôt avantageux : on choisira donc de raisonner sur tout le contenu du verre, c'est-à-dire le jus de fruit et le glaçon, ce qui dispense de calculer le transfert thermique qu'ils échangent.



❷ **Énergie ou enthalpie ?** La transformation est à l'air libre, donc monobare, et il n'y a pas de problème d'équilibre mécanique : on choisit donc de travailler en enthalpie.

❸ **Forme du bilan ?** On ne s'intéresse qu'à l'état final, on utilisera donc un bilan sous forme intégral, c'est-à-dire pour une transformation finie.

❹ **ΔH en fonction des échanges énergétiques ?** C'est tout simple, car le système n'échange aucune énergie avec son environnement (les seuls échanges sont internes), donc

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0.$$

❺ **ΔH en fonction du déroulement de la transformation ?** On décompose la transformation réelle en une suite de transformations fictives :

- ▷ le jus de fruit reste liquide et sa température passe de T_I à T_F ;
- ▷ le glaçon se réchauffe et fond, ce que l'on traite en trois étapes :
 - d'abord il se réchauffe à l'état solide de T'_I à T_{fus} ;
 - puis ensuite il fond en totalité ;
 - et enfin il se réchauffe à l'état liquide de T_{fus} à T_F .

Bien sûr, en réalité, tous ces phénomènes ont lieu simultanément mais comme l'enthalpie est une fonction d'état alors cette suite de transformations modèles a la même variation d'enthalpie que la transformation réelle car les états initial et final sont identiques. Ainsi

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} \underbrace{m c_L (T_F - T_I)}_{\text{jus de fruit}} + \underbrace{m' c_S (T_{\text{fus}} - T'_I) + m' \Delta_{\text{fus}} h + m' c_L (T_F - T_{\text{fus}})}_{\text{glaçon}}$$

❻ **Identification et conclusion :**

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

ce qui conduit à

$$(m' + m)c_L T_F = -m'c_S(T_{\text{fus}} - T_I') - m' \Delta_{\text{fus}} h + m'c_L T_{\text{fus}} + mc_L T_I$$

$$T_F = \frac{-m'c_S(T_{\text{fus}} - T_I') - m' \Delta_{\text{fus}} h + m'c_L T_{\text{fus}} + mc_L T_I}{(m' + m)c_L}$$

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

IV.D - Premier principe en puissance

Rappel : 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 (déjà vu en terminale!), qui fournit une expression simple du flux thermique reçu par un système lorsque la transformation n'est pas trop rapide.

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

système

← Φ env.

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

Les coefficients G_{th} et R_{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 Φ et l'écart de température n'est autre qu'un analogue thermique de la loi d'Ohm.

Remarque : Le signe s'interprète (ou se retrouve) qualitativement. En effet, 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 Φ doit être positif. C'est bien le cas sur l'expression donnée, puisque $T_{\text{ext}} > T$.

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 : écrivons par exemple le premier principe en enthalpie au cours d'une transformation infinitésimale de durée dt en négligeant les variations d'énergie mécanique, et utilisons la « recette » consistant à traiter les dérivées comme des fractions de différentielles.

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

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 qui peuvent paraître un peu magiques consistent en fait en des simplifications de développements limités : en utilisant la formule de Taylor au premier ordre,

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

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.

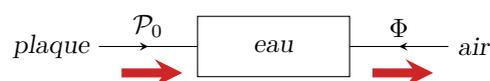
• Mise en pratique : transitoire thermique

Application 6 : 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.

Correction — Commençons par construire le diagramme des échanges. Le sens réel des échanges d'énergie, matérialisé par les flèches épaisses rouges, est immédiat. Pour la mise en équation, on **choisit** d'algrébriser ces échanges selon le sens des flèches fines noires. Ainsi, $\mathcal{P}_0 > 0$ (sens réel identique au sens conventionnel), $\Phi < 0$ (sens réel opposé au sens conventionnel) ... signes qui n'ont aucune importance puisque l'algrébrisation est conventionnelle.



La rédaction de cet exemple suit exactement le schéma bilan de la fiche résumé. Je vous conseille de la prendre à côté de vous pour bien visualiser le déroulement du raisonnement et les questions qui se posent à chaque étape.

❶ **Systeme ?** Aucune ambiguïté ici : l'eau contenue dans la casserole.

❷ **Énergie ou enthalpie ?** Transformation monobare car à l'air libre, pas de problème d'équilibre mécanique, travailler en enthalpie est donc tout indiqué.

③ **Forme du bilan ?** On cherche une équation différentielle, c'est donc la forme en puissance que l'on utilisera ... mais une écriture infinitésimale conviendrait aussi.

④⑤ **Expressions de dH/dt ?** Compte tenu des choix d'algébrisation, les deux échanges interviennent avec un signe \oplus dans le premier principe. La transformation ne consiste qu'en un changement de température, il suffit donc d'utiliser la loi de Joule. Ainsi, le bilan d'enthalpie s'écrit

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

⑥ **Identification et conclusion :** il vient alors

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

Les solutions de cette équation différentielle sont de la forme

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

La constante d'intégration A se trouve avec la condition initiale,

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

Finalement,

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

V - 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 successifs, 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

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. Il s'écrit

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

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

• Causes d'irréversibilité

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

• Mise en pratique : bilan entropique d'une thermalisation

Application 7 : Un gâteau qui refroidit

Considérons un gâteau (ou encore mieux, une tarte au citron meringuée !) de masse m , sortie d'un four à la température T_{four} et laissée 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, $\forall x > 0, \ln x \leq x - 1$.

Correction — Commençons par construire le diagramme des échanges. La tarte au citron refroidit de la température T_{four} jusqu'à T_0 en échangeant un transfert thermique Q avec l'air environnant. En choisissant d'algébriser Q comme étant reçu par le système, on a donc $Q < 0$. Le diagramme des échanges est représenté ci-dessous, toujours avec les mêmes schématisations.



La rédaction de cet exemple suit exactement le schéma bilan de la fiche résumé. Comme dans les applications précédentes, je vous conseille de la prendre à côté de vous pour bien visualiser le déroulement du raisonnement et les questions qui se posent à chaque étape.

❶ **Système ?** Bien entendu la tarte au citron.

❷ **Forme du bilan ?** On s'intéresse à la totalité de la transformation, on opte donc pour une version type transformation finie.

❸ **Entropie créée et échangée ?** La transformation est évidemment irréversible (qui a déjà vu un gâteau se réchauffer tout seul ?), l'entropie créée est non nulle mais inconnue. Exprimer l'entropie échangée demande de calculer Q via un bilan enthalpique, qui ne pose pas de difficulté ici

$$\Delta H = Q = C(T_0 - T_{four})$$

\uparrow \uparrow
 1er ppe transf

Remarque : puisque $T_{four} > T_0$, on vérifie bien que $Q < 0$ comme prévu qualitativement.

Par identification, il vient

$$Q = C(T_0 - T_{four}) \quad \text{d'où} \quad S_{éch} = \frac{Q}{T_0} = \frac{C(T_0 - T_{four})}{T_0}$$

④ **Variation d'entropie ?** S'agissant d'un solide, d'après le paragraphe II.C,

$$\Delta S = C \ln \frac{T_0}{T_{\text{four}}}$$

Remarque : comme $T_0 < T_{\text{four}}$ on trouve $\Delta S < 0$, ce qui n'est en rien contradictoire avec le second principe.

⑤ **Conclusion :** en identifiant,

$$\Delta S = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{C} \ln \frac{T_0}{T_{\text{four}}} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{C} \frac{(T_0 - T_{\text{four}})}{T_0} + S_{\text{créée}}$$

et ainsi

$$S_{\text{créée}} = C \ln \frac{T_0}{T_{\text{four}}} - C \frac{T_0 - T_{\text{four}}}{T_0} = C \left[\frac{T_{\text{four}}}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_{\text{four}}}{T_0} \right]$$

La conclusion la plus traditionnelle serait sans doute de dire « d'après l'inégalité de convexité, le terme entre crochets est positif donc $S_{\text{créée}} > 0$ donc ouf j'ai bon ☺ » ... mais ce n'est pourtant pas la bonne ! En effet, ce raisonnement présuppose que $C > 0$ ce qui n'est pas complètement évident. Ainsi, une conclusion plus pertinente consiste à remarquer que l'on prouve que $C > 0$ puisque l'on sait que $S_{\text{créée}} > 0$ forcément.